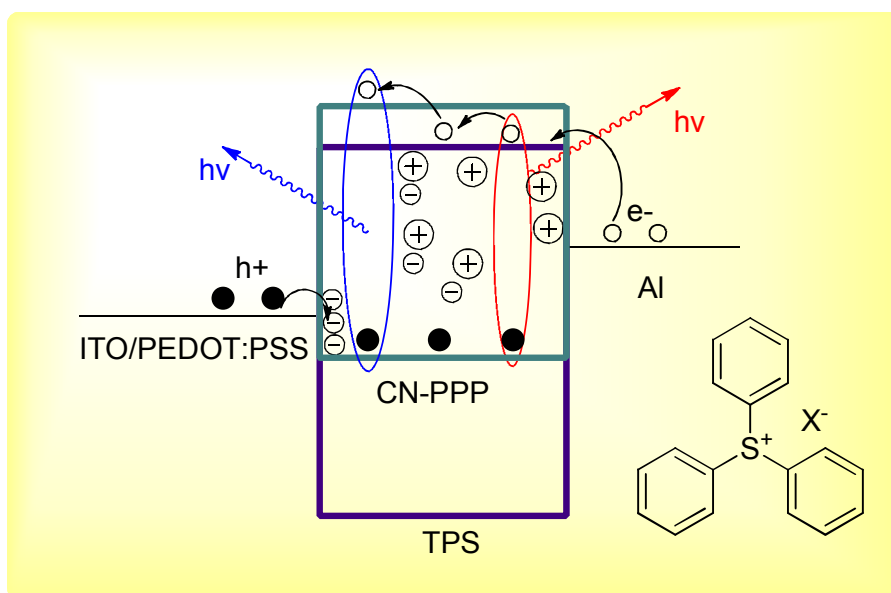




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**«ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΟΔΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΤΡΙΑΡΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ»**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. ΓΕΩΡΓΙΑΔΟΥ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Δ. Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής ΕΜΠ

Π. Αργείτης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δ. Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής ΕΜΠ

Π. Αργείτης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Σ. Κέννου, Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Πατρών

Γ. Μπατής, Καθηγητής ΕΜΠ

Δ. Τσαμάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Η αποδοχή της Διδακτορικής Διατριβής από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

De omnibus dubitandum

Descartes

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το χρονικό διάστημα 2007-2012 και χρηματοδοτήθηκε από Υποτροφία του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Η πρώτη μου επαφή με την τεχνολογία των Οργανικών Ηλεκτρονικών έγινε το 2005, στα πλαίσια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας κατά το τελευταίο έτος φοίτησής μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Αυτό που με γοήτευσε εξ αρχής σε αυτήν την επιστημονική περιοχή, όντας γαλουχημένη με τον τρόπο σκέψης του «Επιστήμονα Μηχανικού», είναι η άμεση σύνδεση της εν λόγω έρευνας με προϊόντα τα οποία είτε έχουν ήδη γίνει είτε ενδέχεται σύντομα να καταστούν εμπορικά διαθέσιμα. Εκτός, όμως, από τον αρχικό ενθουσιασμό που πηγάζει από το τεχνολογικό ενδιαφέρον του συγκεκριμένου πεδίου, άκρως ελκυστική ήταν η συνειδητοποίηση των δυνατοτήτων εμβάθυνσης σε διαφορετικά γνωστικά αντικείμενα, που παρέχει η ενασχόληση με τα οργανικά ηλεκτρονικά. Αυτά κυμαίνονται από τη φυσική στερεάς κατάστασης και τη φυσική ημιαγωγών έως τη χημεία οργανικών μορίων, πολυμερών, οργανομεταλλικών συμπλόκων, οξειδίων κλπ. Η ενδεδειγμένη μελέτη της φωτοφυσικής, φωτοχημείας, ηλεκτροχημείας κλπ διαφόρων οργανικών και ανόργανων υλικών προϋποθέτει την εξοικείωση με πληθώρα μεθόδων χαρακτηρισμού, με σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη λειτουργία των εκάστοτε διατάξεων και, κατά συνέπεια, τη βελτιστοποίηση ή τροποποίηση κατά βούληση των λειτουργικών τους χαρακτηριστικών.

Στο σημείο αυτό θέλω να ευχαριστήσω θερμά, πρωτίστως, την κα. Δ. Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την ανάθεση του θέματος της Διδακτορικής Διατριβής, την επίβλεψή της και τις συζητήσεις μας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, όπως και για τη συμβολή της στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Κατόπιν, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων τον Δρ. Π. Αργεΐτη, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για τον προσδιορισμό του θέματος της Διδακτορικής Διατριβής, την καθοδήγησή του, τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και υποδείξεις του τόσο κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας όσο και τη δόμηση του τελικού κειμένου της διατριβής, καθώς και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να διευρύνω τους επιστημονικούς μου ορίζοντες με συμμετοχή σε πλήθος διεθνών συνεδρίων.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες οφείλω στον κ. Δ. Τσουκαλά, Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ και πρώην Διευθυντή του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για τη συμμετοχή του στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή και τη συνεργασία του στο χρονικό διάστημα εκπόνησης της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω και σε όλους όσους με βοήθησαν με το δικό τους τρόπο να ανταπεξέλθω στις επιστημονικές, τεχνικές και ψυχολογικές προκλήσεις με τις οποίες ήρθα αντιμέτωπη τα τελευταία 5 χρόνια. Συγκεκριμένα, ένα μεγάλο ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ:

- στη Δρ. Μαρία Βασιλοπούλου για τη συνεργασία μας, τις δυνατότητες που απλόχερα μου προσέφερε για διεύρυνση των επιστημονικών και επαγγελματικών μου οριζόντων, τη φιλία, την εν γένει υποστήριξη και τη διαμόρφωση ενός ευχάριστου περιβάλλοντος κατά τη «συγκατοίκησή» μας στο γραφείο του ΙΜΗΛ,
- στον Δρ. Λεωνίδα Παλίλη για την πολύτιμη βοήθειά του στη διεξαγωγή ηλεκτρικών μετρήσεων, τις επιστημονικές -και όχι μόνο- συζητήσεις μας και τη συμβολή του στη μύησή μου στα «βαθιά νερά» των οργανικών ηλεκτρονικών,

- στον Καθ. J. A. G. Williams από το Πανεπιστήμιο του Durham στην Αγγλία για τη σύνθεση και την ευγενική προσφορά σημαντικής ποσότητας του συμπλόκου του Λευκοχρύσου, PtL⁹Cl,
- στην ομάδα του Ινστιτούτου Θεωρητικής Φυσικοχημείας στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών (Δρ. Ι. Πετσαλάκης και Δρ. Ι. Θεοδωρακοπούλου) για τη συνεργασία τους στη θεωρητική μελέτη των φθοριζουσών φωτοεκπομπών,
- στον Δρ. Γ. Πιστόλη και την ομάδα του (Ιωάννα, Τώνια, Νίκος) για τη στενή συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια και για την πάντα εγκάρδια υποδοχή που μου επεφύλασσαν στο εργαστήριό του στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη διεξαγωγή των μετρήσεων φωτοφωταύγειας,
- στον Λέκτορα Δρ. Α. Καραντώνη για την ουσιαστική συνεισφορά του στη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και τη φιλοξενία στο εργαστήριό του στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, καθώς και για τη συμβολή του στη μεταστροφή της άποψής μου για την Ηλεκτροχημεία,
- στην Καθ. Σ. Κέννου για τη συνεργασία μας και τη διεξαγωγή των μετρήσεων φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας υπεριώδους και ακτινών Χ στο εργαστήριό της στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών,
- στο Δρ. Θ. Σπηλιώτη για τη βοήθειά του με τις μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης που έγιναν στο Ινστιτούτο Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»,
- στο Δρ. Ν. Βούρδα για τη συνεργασία του στη διεξαγωγή των μετρήσεων ελλειψομετρίας,
- στη Χ. Σκουληκίδου για τη διεξαγωγή των μετρήσεων με το μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»,
- στους εκπατρισμένους φίλους μου στη Γερμανία για την πολύτιμη βοήθειά τους στη συγκέντρωση της πρόσφατης βιβλιογραφίας,
- στην αδερφή μου, Νάνσυ, για τη σημαντική συνεισφορά της στην μορφοποίηση των τελικών εικόνων
- και σε όλους αυτούς με τους οποίους συνυπάρξαμε ειρηνικά είτε στα εργαστήρια είτε στο γραφείο του ΙΜΗΛ τα τελευταία 5 χρόνια – ξέρετε ποιοί είστε!

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τα άτομα του οικείου μου περιβάλλοντος, των οποίων η συμβολή είναι ανεκτίμητη, και συγκεκριμένα τους γονείς μου που μου έδωσαν τα υλικά και πνευματικά εφόδια να αφοσιωθώ στη διεκπεραίωση της ερευνητικής αυτής εργασίας, τα αδέρφια μου, Κώστα και Νάνσυ, για την αμέριστη ψυχολογική συμπαράσταση, το Θοδωρή για την ανιδιοτελή στήριξη, την αφοσίωση και την υπομονή του και όλους όσους με βοήθησαν με διάφορους τρόπους να εξελιχθώ και να φτάσω στο τέλος μιας διαδρομής που ευελπιστώ να αποτελέσει, παράλληλα, και την αρχή μιας νέας επαγγελματικής πορείας.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2012

Δήμητρα Γ. Γεωργιάδου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	3
ΣΚΟΠΟΣ	5
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΔΙΟΔΟΥΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ (OLEDs)	9
1.1 Εισαγωγή	9
1.2 Αρχή Λειτουργίας και Βασικά Μεγέθη Χαρακτηρισμού μιας OLED	11
1.3 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης	14
1.3.1 Έγχυση και μεταφορά των φορέων στη ζώνη εκπομπής	15
1.3.2 Επανασύνδεση των φορέων – Σχηματισμός εξιτονίου	16
1.3.3 Αποδιέγερση του εξιτονίου με εκπομπή φωτός	19
1.3.4 Απόδοση απόζευξης	20
1.4 Προβλήματα Σταθερότητας - Χρόνος Ζωής των OLEDs	21
1.5 Βασικές Κατηγορίες Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός	22
1.5.1 Οργανικές διόδοι εκπομπής φωτός βασισμένες σε μόρια μικρού μοριακού βάρους που εναποτίθενται με μεθόδους εξάχνωσης υπό κενό	23
1.5.2 Οργανικές διόδοι εκπομπής φωτός που κατασκευάζονται με εναπόθεση των υλικών από διάλυμα	28
1.5.2.1 Μη πολυμερικές οργανικές διόδοι εκπομπής φωτός που εναποτίθενται από διάλυμα	30
1.5.2.2 Πολυμερικές διόδοι εκπομπής φωτός (PLEDs)	32
1.5.2.3 Πολυμερικά φωτοεκπέμποντα ηλεκτροχημικά κελιά (PLECs)	38
1.5.3 Υβριδικές διόδοι εκπομπής φωτός (Hy-LEDs)	43
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΕΝΕΡΓΑ ΥΛΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	51
2.1 Οργανικοί Ημιαγωγοί	51
2.1.1 Ημιαγώγιμα πολυμερή	51
2.2 Υλικά και Μηχανισμοί Εκπομπής Φωτός	56
2.2.1 Εισαγωγικές έννοιες φωτοφυσικών διεργασιών	56
2.2.2 Φωταύγεια ημιαγώγιμων πολυμερών	60
2.2.2.1 Φύση διεγερμένης κατάστασης	60
2.2.2.2 Εξιτόνια και μοντέλο ζωνών	61
2.2.2.3 Δεσμική ενέργεια εξιτονίου	61
2.2.2.4 Χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής	62
2.2.2.5 Λόγος απλών/τριπλών καταστάσεων (singlet/triplet ratio)	63
2.2.3 Εκπομπή φωτός με μεταφορά ενέργειας	63
2.2.3.1 Μηχανισμός κατά Förster	64
2.2.3.2 Μηχανισμός κατά Dexter	66
2.2.3.3 Σύγκριση των δύο μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας	66
2.2.3.4 Μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας στις OLEDs	67
2.2.4 Εκπομπή φωσφορισμού από οργανομεταλλικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης	69
2.2.4.1 Διεγερμένες καταστάσεις και πιθανές μεταπτώσεις στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης	71
2.2.4.2 Σχεδιασμός συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης για χρήση σε OLEDs	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΛΑΤΑ ΑΡΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ	81
3.1 Εισαγωγή	81
3.2 Φωτοχημεία των Αλάτων Αρυλοσουλφωνίου - Φωτοπαραγωγή Οξέος	81
3.2.1 Μηχανισμοί διάσπασης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου	81
3.2.2 Φωτοφυσικά χαρακτηριστικά των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου	85
3.2.2.1 Τροποποίηση του φάσματος απορρόφησης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου	85
3.2.2.2 Φθορισμός – φωσφορισμός των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου	86
3.2.2.3 Τροποποίηση των μοριακών τροχιακών των αλάτων αρυλοσουλφωνίου	86
3.2.3 Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των αλάτων αρυλοσουλφωνίου	87
3.3 Εφαρμογές	88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	91

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΥΛΙΚΑ	95
4.1 Υποστρώματα	95
4.2 Πολυμερή	95
4.3 Φωτοεκπομποί	97
4.4 Φωτοπαραγωγοί Οξέος	98
4.5 Διαλύτες	99
4.6 Άλλα υλικά	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΟΔΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ	101
5.1 Προετοιμασία – Καθαρισμός Υποστρώματος ΙΤΟ	101
5.2 Εναπόθεση Ενεργών Στρωμάτων	102
5.3 Εναπόθεση Καθόδου	103
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	105
6.1 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	105
6.1.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού	105
6.1.2 Φασματοσκοπία Εκπομπής (Φωτοφωταύγειας)	107
6.1.2.1 Στατική Φασματοσκοπία Εκπομπής	107
6.1.2.2 Χρονικά Αναλυμένη Φασματοσκοπία Εκπομπής (TRES)	107
6.1.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτροφωταύγειας	108
6.1.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων	109
6.1.4.1 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)	111
6.1.4.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS)	112
6.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	113
6.2.1 Κυκλική Βολταμετρία	113
6.3 Τεχνικές Μικροσκοπίας	117

6.3.1	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	117
6.3.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	120
6.4	Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Διατάξεων	122
6.5	Μέτρηση Πάχους Λεπτών Υμενίων	122
6.5.1	Προφίλομετρία	122
6.5.2	Ελλειψομετρία	123
6.6	Άλλα Όργανα – Τεχνικές	125
6.6.1	Έκθεση με λάμπα υπεριώδους - Ακτινομετρία	125
6.6.2	Εγχάραξη σε αντιδραστήρα πλάσματος αερίων	125
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	126
 Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ		127
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ		
	ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΠΡΑΣΙΝΟ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΕΣ F8BT	129
7.1	Εισαγωγή	129
7.2	Αποτελέσματα και Συζήτηση	130
7.2.1	Μορφολογικός χαρακτηρισμός με μικροσκοπία ατομικής δύναμης υμενίων μιγμάτων F8BT:TPS-triflate	130
7.2.2	Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων μιγμάτων F8BT:TPS-triflate	131
7.2.3	Ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά διόδων	133
7.2.4	Ενεργειακό διάγραμμα – Μηχανισμός	136
7.3	Συμπεράσματα	138
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	139
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ		
	ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΜΠΛΕ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CN-PPP	141
8.1	Εισαγωγή	141
8.2	Αποτελέσματα και Συζήτηση	142

8.2.1	Μορφολογικός χαρακτηρισμός με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) υμενίων του πολυμερούς CN-PPP παρουσία αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου	142
8.2.2	Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων	144
8.2.3	Ενεργειακό διάγραμμα – Μηχανισμός	146
8.2.4	Επίδραση του ανιόντος του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων	148
8.2.5	Φωτοχημική σταθερότητα διατάξεων βασισμένων σε μίγμα πολυμερούς:άλατος τριφαινυλοσουλφονίου μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία	151
8.3	Συμπεράσματα	152
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 : ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΟΔΩΝ		
ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ ΜΕΣΩ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (ELECTROPLEX)		
		155
9.1	Εισαγωγή – Θεωρητικό Υπόβαθρο	155
9.1.1	Τύποι μοριακών διεγέρσεων: εξιτόνια	155
9.1.2	Τύποι διαμοριακών διεγερμένων καταστάσεων	157
9.2	Σκοπός	158
9.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση	159
9.3.1	Οπτικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία απορρόφησης και εκπομπής	159
9.3.2	Μελέτη της κινητικής της διεγερμένης κατάστασης με χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία εκπομπής	161
9.3.3	Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας	163
9.3.4	Επίδραση του ανιόντος του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας	165
9.3.5	Επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην εκπομπή του ηλεκτρικού συμπλόκου	166
9.3.6	Μηχανισμός	167
9.4	Συμπεράσματα	168
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	168

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 : ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ

ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΩΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ **169**

10.1 Εισαγωγή – Στρώματα Έγχυσης Ηλεκτρονίων **169**

10.2 Σκοπός **170**

10.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση **171**

10.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των αλάτων με διαφορετικά ανιόντα στη μορφολογία του υμενίου και στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων 171

10.3.1.1 Τριφθορομεθλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-triflate) 173

10.3.1.2 Εννιαφθοροβουτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-nonaflate) 176

10.3.1.3 Υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-PFOS) 179

10.3.2 Επίδραση του διαλύτη στη μορφολογία του υμενίου και στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων 181

10.3.3 Ενεργειακό διάγραμμα – Μηχανισμός 183

10.3.4 Σύγκριση των ηλεκτροπτικών χαρακτηριστικών των OLEDs διαφορετικής αρχιτεκτονικής δομής με TPS-triflate 192

10.4 Συμπεράσματα **193**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ **193**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 : ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ OLEDs **195**

11.1 Εισαγωγή – Σκοπός **195**

11.2 Φωτοχημική Τροποποίηση του Φάσματος Εκπομπής Φθοριζουσών Εκπομπών για Εφαρμογή σε OLEDs: Ανακεφαλαίωση και Συμπλήρωση των Αποτελεσμάτων **196**

11.2.1 Σχηματοποίηση χρωματικών περιοχών σε πολυμερικά υμένια 196

11.2.2 Φωτοχημική σχηματοποίηση των τριών χρωμάτων σε πολυμερικό υμένιο με χρήση φθοριζουσών εκπομπών 198

11.2.3 Θεωρητική μελέτη της επίδρασης της πρωτονίωσης στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των κόκκινων φθοριστών DANS και DCM 200

11.3 Φωτοχημικά Προκαλούμενη Μετατόπιση του Φάσματος Εκπομπής OLEDs Βασισμένων στο Σύμπλοκο του Λευκοχρύσου PtL⁹Cl **202**

11.3.1 Μελέτη των φασμάτων φωτοφωταύγειας του συμπλόκου PtL⁹Cl σε διαφορετικές πολυμερικές μήτρες 204

11.3.2	Φωτοχημική τροποποίηση των φασμάτων απορρόφησης και φωτοφωταύγειας με χρήση τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου	205
11.3.3	Ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά οργανικών διόδων εκπομπής φωτός βασισμένων στο σύμπλοκο PtL ⁹ Cl	210
11.3.3.1	Περίπτωση Α - PtL ⁹ Cl σε PVK: Μετατόπιση εκπομπής από κίτρινο σε πράσινο	212
11.3.3.2	Περίπτωση Β - PtL ⁹ Cl σε PF2/6: Εκπομπή λευκού φωτός	214
11.3.3.3	Περίπτωση Γ - PtL ⁹ Cl σε CN-PPP: Εκπομπή κόκκινου χρώματος υψηλής απόδοσης	217
11.3.4	Συμπεράσματα της μελέτης των σύνθετων πολυμερικών υμενίων με το σύμπλοκο PtL ⁹ Cl	220
11.4	Διερεύνηση Δυνατοτήτων Φωτοχημικής Τροποποίησης του Φάσματος Εκπομπής Συμπλόκων του Ιριδίου Παρουσία Οξέος	223
11.4.1	Περίπτωση Α: Ir(ppry) ₃	226
11.4.1.1	Πρωτονίωση με προσθήκη του στερεού οξέος H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (POM)	227
11.4.1.2	Φωτοχημική πρωτονίωση με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate	229
11.4.1.3	Μηχανισμός εκπομπής με μεταφορά ενέργειας και απόσβεσης φωτοφωταύγειας	229
11.4.2	Περίπτωση Β: Ir(btp) ₂ (acac)	231
11.4.2.1	Πρωτονίωση με προσθήκη του στερεού οξέος H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (POM)	232
11.4.2.2	Φωτοχημική πρωτονίωση με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate	233
11.4.2.3	Μηχανισμός εκπομπής με μεταφορά ενέργειας	234
11.4.3	Περίπτωση Γ: Ir(dbq) ₂ (acac)	235
11.4.3.1	Πρωτονίωση με προσθήκη του στερεού οξέος H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (POM)	236
11.4.3.2	Φωτοχημική πρωτονίωση με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate	237
11.4.3.3	Μηχανισμός εκπομπής με μεταφορά ενέργειας	238
11.4.4	Συμπεράσματα της μελέτης των σύνθετων πολυμερικών υμενίων με τα σύμπλοκα Ιριδίου	239
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	241
	Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	243
	Δ1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	245
	Δ2. ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	251
	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	253
	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	255

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (*Organic Light Emitting Diodes, OLEDs*) αποτελούνται από ένα ή περισσότερα οργανικά υμένια (πολυμερικά ή μη), τα οποία εναποτίθενται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου (συνήθως γυαλί με λεπτό υμένιο οξειδίου Ινδίου:Κασσιτέρου, Indium-Tin Oxide, ITO) και της καθόδου (μέταλλο χαμηλού έργου εξόδου, π.χ. Αλουμίνιο). Εφαρμόζοντας μια διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια, εγχέονται ηλεκτρόνια και οπές στο οργανικό υμένιο, τα οποία, όταν πλησιάσουν αρκετά, σχηματίζουν μια διεγερμένη κατάσταση, το εξιτόνιο. Αυτό αποδιεγείρεται με εκπομπή ακτινοβολίας μήκους κύματος που είναι ανάλογο της ενέργειας του ενεργειακού χάσματος του εκάστοτε φωτοεκπομπού (πολυμερές, μικρό οργανικό μόριο ή σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης). Η επιλογή των κατάλληλων οργανικών υλικών και η σωστή αρχιτεκτονική της δίοδου είναι υψίστης σημασίας για την αποδοτική λειτουργία των διατάξεων. Για το λόγο αυτό οι ερευνητικές δραστηριότητες ανά την υφήλιο εστιάζουν, από τη μια πλευρά στη σύνθεση νέων υλικών ή/και στη χρησιμοποίηση γνωστών υλικών σε νέους ρόλους που να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των τελικών προϊόντων, και από την άλλη πλευρά στην εύρεση απλών και οικονομικών τρόπων κατασκευής των διατάξεων ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή.

Αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η διερεύνηση των δυνατοτήτων τροποποίησης των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών πολυμερικών οργανικών δίοδων εκπομπής φωτός χρησιμοποιώντας άλατα τριαρυλοσουλφονίου. Τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου είναι γνωστοί φωτοπαραγωγοί οξέος και τέτοιες ενώσεις έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις για την επίτευξη σχηματοποίησης των ημιαγωγικών πολυμερικών υμενίων με την τεχνική της φωτολιθογραφίας. Αφενός, η διερεύνηση των *φωτοφυσικών* ιδιοτήτων των αλάτων τριαρυλοσουλφονίου αποκάλυψε τη δυναμική αυτών των ενώσεων να ενσωματωθούν επιτυχώς σε OLEDs βελτιωμένης απόδοσης και ελκυστικών λειτουργικών χαρακτηριστικών. Αυτό έγινε είτε με ανάμιξή τους με το πολυμερές στο ενεργό υμένιο εκπομπής των διατάξεων είτε με επίστρωσή τους από διάλυμα ως υμένιο έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια πολυμερούς/καθόδου. Αφετέρου, οι γνωστές από τη λιθογραφία *φωτοχημικές* τους ιδιότητες φωτοπαραγωγής οξέος κατόπιν ακτινοβολίας με υπεριώδη ακτινοβολία έκαναν εφικτή τη σχηματοποίηση διαφορετικών χρωματικών περιοχών στο ίδιο πολυμερικό υμένιο, απλοποιώντας έτσι σημαντικά την κατασκευή πολυχρωματικών OLEDs. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά ως φωτοεκπομποί *φωσφορίζουσες ενώσεις*, οι οποίες είχαν την ιδιότητα να μεταβάλλουν το χρώμα εκπομπής τους κατόπιν πρωτονίωσής τους από το φωτοχημικά παραγόμενο οξύ του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των διατάξεων της προσθήκης αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου στο ενεργό υμένιο των OLEDs για δύο διαφορετικές πολυμερικές μήτρες, μία σχετικά μικρού (πράσινη εκπομπή) και μία μεγάλου (μπλε εκπομπή) ενεργειακού χάσματος. Αναλυτικότερα, βρέθηκε ότι τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου, όντας *ιοντικές ενώσεις*, επηρεάζουν την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων από τα ηλεκτρόδια στο πολυμερικό υμένιο. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή τάσης ωθεί τα ευκίνητα ανιόντα να συσσωρευτούν στη διεπιφάνεια του οργανικού με την άνοδο με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα φορτίο χώρου. Αυτό μεταβάλλει το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και μειώνεται, έτσι, αισθητά ο φραγμός δυναμικού για την έγχυση των οπών. Επιπλέον, τα σχετικά δυσκίνητα κατιόντα τριαρυλοσουλφονίου, τα οποία διαθέτουν *εκτεταμένη π-συζυγία* λόγω των βενζολικών δακτυλίων, ευνοούν την έγχυση και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, στην περίπτωση που τα ενεργειακά επίπεδα των κατωτάτων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών

(Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMO) των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου βρίσκονται μεταξύ των επιπέδων LUMO του πολυμερούς και του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου, ειδικά όταν ο φραγμός δυναμικού έγχυσης ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο πολυμερές είναι μεγάλος (π.χ. στο μπλε πολυμερές). Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η μελέτη της σύνθετης διεγερμένης κατάστασης (ηλεκτρικό σύμπλοκο, electroplex) που δημιουργείται στην μπλε πολυμερική μήτρα παρουσία αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου και επηρεάζει το τελικό χρώμα της εκπομπής.

Κατόπιν, εξετάστηκαν οι δυνατότητες εναπόθεσης των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου από διάλυμα πάνω από το ενεργό πολυμερικό υμένιο, όπου λειτουργούν ως στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων (*Electron Injecting Layers, EILs*). Βρέθηκε ότι, η βελτίωση της έγχυσης των ηλεκτρονίων με χρήση αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου οφείλεται, κυρίως, στη μεταβολή της κατανομής του εσωτερικού πεδίου, λόγω της πολικότητας του άλατος, προς όφελος της έγχυσης και μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο στρώμα εκπομπής. Η μορφολογία του υμενίου του άλατος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση των διατάξεων. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως η συγκέντρωση του διαλύματος, ο τύπος του ανιόντος και ο διαλύτης απ' όπου γίνεται η επίστρωση, στη μορφολογία του υμενίου και στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων.

Τέλος, διερευνήθηκε η φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής OLEDs, των οποίων η εκπομπή φωτός βασίζεται σε φωσφορίζοντες εκπομπούς, και συγκεκριμένα σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, με σκοπό τη σχηματοποίηση διαφορετικών χρωματικών περιοχών στο ίδιο πολυμερικό υμένιο. Στην περίπτωση αυτή, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου δρουν ως φωτοπαραγωγοί οξέος, οι οποίοι κατόπιν έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία παράγουν οξύ. Αυτό με τη σειρά του πρωτονιώνει συγκεκριμένες ομάδες του φωτοεκπομπού οδηγώντας σε αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων του (απορρόφηση/εκπομπή φωτός). Πρώτα, η μελέτη εστιάστηκε σε ένα σύμπλοκο του Λευκοχρύσου, το οποίο διαθέτει μια διμεθυλαμινομάδα στο μόριο του υποκαταστάτη. Η ομάδα αυτή, όταν πρωτονιωθεί, επιφέρει αλλαγή του τύπου της κατώτατης διεγερμένης κατάστασης και αλλαγή του χρώματος εκπομπής. Αρχικά ελέγχθηκε η δυνατότητα τροποποίησης του φάσματος εκπομπής του κατόπιν φωτοχημικής πρωτονίωσής του σε διάφορες πολυμερικές μήτρες. Ακολούθησε η κατασκευή διατάξεων OLEDs και βελτιστοποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών αυτών με επιλογή της καταλληλότερης πολυμερικής μήτρας και των ειδικών συνθηκών (σχετικές και απόλυτες συγκεντρώσεις ουσιών, δόσεις ακτινοβολίας κλπ.) για τις οποίες επιτυγχάνεται η σχηματοποίηση των διαφορετικών χρωματικών περιοχών. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τρία σύμπλοκα του Ιριδίου, τα οποία περιείχαν στη χημική δομή τους βασικές ομάδες και, άρα μπορούσαν να αντιδράσουν με το φωτοχημικά παραγόμενο οξύ. Η μελέτη της επίδρασης της πρωτονίωσης στις φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιοτήτων των σύνθετων πολυμερικών υμενίων που περιείχαν τα σύμπλοκα Ιριδίου επέτρεψε τη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν αυτές τις διεργασίες και έθεσε τις προδιαγραφές για σχεδιασμό (ή επιλογή από την πληθώρα των ήδη υπαρχόντων) οργανομεταλλικών συμπλόκων που να κατέχουν τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες..

Συμπερασματικά, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία ιοντικών ενώσεων με ελκυστικές φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες που μπορούν να βρουν ποικίλες εφαρμογές σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις με βελτιωμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά. Η μελέτη που παρουσιάζεται στη διατριβή αυτή ανοίγει το δρόμο για χρησιμοποίηση και πιθανώς σύνθεση άλλων αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου με κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα, έτσι ώστε να επιτευχθεί βελτιστοποίηση της απόδοσης των εν λόγω διατάξεων.

ABSTRACT

Organic Light Emitting Diodes, OLEDs consist of one or more conjugated organic layers (small molecules or polymers), which are sandwiched between two electrodes, usually an Indium: Tin Oxide (ITO) transparent anode and a low work-function metal (e.g. Al) cathode. Upon application of a bias, electrons and holes are injected from the electrodes to the organic layers. These opposite charges are being transported through the organic layers and they form an exciton, which deactivates radiatively emitting visible light. The emission wavelength depends on the energy gap of the emitter (conjugated polymer, fluorescent molecule or transition metal complex). The choice of the suitable materials and the optimization of the device architecture are of utmost importance for high performance OLEDs. Thus, the research activities worldwide focus, on one hand, on the synthesis of novel materials or/and the utilization of known materials in novel applications, so that they meet the requirements of the final products, and, on the other hand, on development of facile and cost-effective manufacturing processes of the end-products.

Objective of this dissertation is the investigation of modification in the optoelectronic characteristics of Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs) by using triphenylsulfonium (TPS) salts. TPS salts are well-known photoacid generators and they have already been implemented in organic electronic devices in order to fabricate pixilated matrix displays or manufacture solution-deposited multilayered OLEDs *via* alternating crosslinking of each layer by applying photolithography techniques. On one hand, the investigation of the TPS salts *photophysical properties* revealed the potential of such compounds to be incorporated effectively in improved performance OLEDs with attractive characteristics. This was achieved either by mixing the TPS-salts with the conjugated polymer in the emissive layer or upon depositing the TPS-salts from orthogonal solvents on top of the polymer layer, serving, thus, as efficient Electron Injecting Layers (EILs). On the other hand, photochemically induced patterning of different colour areas in a single polymer layer was achieved by taking advantage of their *photochemical properties*, well-known in the field of photolithography, to act as photoacid generators (PAGs) upon exposure to ultraviolet (UV) light. In this manner, the manufacturing of multi-coloured OLEDs can be substantially simplified. In the present dissertation, *colour tuning of phosphorescent emitters* was demonstrated for the first time. More specifically, certain organometallic complexes were tested and the possibility to change their emission colour following protonation of their basic site by the acid generated upon exposure of the TPS-salts in UV radiation was investigated.

Firstly, the effect of TPS-salts addition in the active layer on the optoelectronic properties of OLEDs was studied for the case of a *yellow-emitting* and a *blue-emitting* (wide band gap) polymer matrix. It was found that, the ionic nature of TPS-salts influences the injection of charges from the electrodes and their transport through the polymer layer. More specifically, upon application of a bias, mobile anions accumulate at the anode/polymer interface, where they form a space charge. The latter modifies the internal field and, thus, the hole injection barrier is being reduced substantially. Additionally, the extended charge delocalisation of the relatively immobile triphenylsulfonium cations allows them to act as electron transporting sites, facilitating electron injection. This holds in case the energy of the TPS Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) lies between the polymer LUMO and the electrode work function, especially if the barrier for the injection of electrons is large (e.g. in the blue polymer). Finally, the emission of a complex excited state (electroplex) that is being formed

between the chains of the blue polymer and the TPS-salt molecules and modifies the final emission colour of the OLED was thoroughly investigated.

Furthermore, the deposition of TPS-salts on top of the polymer layer from their solution in orthogonal solvents revealed the potential of these compounds to efficiently act as *Electron Injecting Layers (EILs)*. It was found that the enhancement of the injection of electrons upon utilization of such polar interfacial layers was, mainly, due to the favourable redistribution of the internal field and the subsequent reduction of the cathode effective work function. The film morphology was found to be of paramount importance and, therefore, the TPS-salt solution concentration, the counter-anion type and the solvent from which the film is cast were optimized in terms of highest device performance.

Finally, the possibility to photochemically tune the emission colour of phosphorescent OLEDs based on *transition metal complexes* was studied, in order to achieve photochemical patterning of different colour areas in the same polymer film. In this case, TPS-salts acted as photoacid generators, which released H^+ upon exposure to UV light. The photogenerated acid protonated certain basic sites of the emitter leading to different emission colour. Initially, the study was focused on a Platinum complex, which bears a dimethylamino group in the ligand. The protonation of this basic group results in a modification of the type of the lowest emission state from Intra-Ligand Charge Transfer (ILCT) to Ligand Centered (LC) transition and, thus, shift of the emission colour. As a first step, the possibility of this compound to undergo photochemically induced emission tuning was tested in different polymer matrices. Then, OLED devices were fabricated and their operational characteristics were optimized by choosing the most suitable polymer matrix and finding the optimum concentration, irradiation dose etc. in order to achieve bi-colour patterning of the polymer layer. Afterwards, three Iridium complexes were studied, which are known for their high photoluminescence and electroluminescence quantum yield and they all contain basic sites in their chemical structure, so that they can possibly react with the photogenerated proton. The study of composite polymer layers (containing both the Ir complex and the TPS-salt) allowed a deeper understanding of the mechanisms governing the photophysical and photochemical processes in these polymer films and set the prerequisites for engineering and synthesizing or simply choosing among materials (emitters, PAGs, polymers) with desired properties.

In conclusion, it was shown that triphenylsulfonium salts are ionic compounds with attractive photophysical and photochemical properties that can be easily implemented in high performance organic optoelectronic devices. The TPS-salts presented in this work can act as model compounds for future optimization of their functional properties through proper selection of both anions and cations. In this manner, both their dispersibility in the polymer matrix as well as the energy levels of their frontier molecular orbitals can be fine-tuned to achieve the desired device performance depending on their application (in photochemical tuning schemes, as electron injecting layers etc.).

ΣΚΟΠΟΣ

Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) αποτελούν μια σχετικά νέα τεχνολογία αιχμής. Τα τελευταία χρόνια, αρκετοί κατασκευαστές οθονών έχουν ενσωματώσει την τεχνολογία OLED σε εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα, όπως κινητά τηλέφωνα, κάμερες, τηλεοράσεις, ενώ σύντομα αναμένεται και η επέκταση σε εφαρμογές φωτισμού. Τα βασικά τους πλεονεκτήματα έναντι των επικρατούσων τεχνολογιών είναι η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, η δυνατότητα κατασκευής νέων τύπων οθονών ή φωτιστικών (υπέρλεπτα, εύκαμπτα και διαφανή) και τα φθηνότερα υλικά με δυνατότητα ανακύκλωσης και χαμηλότερο κόστος κατασκευής. Για το λόγο αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη έντονη ερευνητική δραστηριότητα ανά τον κόσμο, έτσι ώστε να βελτιωθούν περαιτέρω τα χαρακτηριστικά των OLEDs και να γίνουν τα προϊόντα τους ανταγωνιστικότερα των άλλων τεχνολογιών. Συγκεκριμένα, σήμερα, η σχετική με τις OLEDs έρευνα εστιάζει σε συνδυασμούς υλικών που να οδηγούν σε συσκευές χαμηλής κατανάλωσης, υψηλής απόδοσης, μεγάλων χρόνων ζωής και ποικιλίας χρωμάτων, όπως και στην απλοποίηση των διαδικασιών κατασκευής των τελικών προϊόντων.

Στα πλαίσια αυτά, έχει προταθεί η αξιοποίηση προσεγγίσεων από το χώρο της φωτολιθογραφίας με σκοπό είτε τη σχηματοποίηση των ενεργών υμενίων στις διαστάσεις των εικονοστοιχείων (pixels) είτε τη δημιουργία πολυστρωματικών πολυχρωματικών (stacked) OLEDs με εναπόθεση των διαδοχικών υμενίων από διάλυμα με μεθόδους εκτύπωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με την ακτινοβολή μέσω μάσκας ορισμένων περιοχών του υμενίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή διαλυτότητας των περιοχών αυτών σε σχέση με τις ανέκθετες περιοχές. Σημαντικό ρόλο στις προσεγγίσεις αυτές παίζει η χρήση αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου. Οι ενώσεις αυτές έχουν την ιδιότητα να παράγουν οξύ (H^+), μέσω μιας φωτοχημικής αντίδρασης διάσπασης του δεσμού C-S, όταν ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία. Το οξύ που παράγεται λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις δημιουργίας σταυροδεσμών οδηγώντας σε αλλαγή της διαλυτότητας του υμενίου. Επίσης, έχει αναφερθεί η δυνατότητα αντίδρασης του φωτοπαραγόμενου οξέος με κατάλληλες ομάδες των φθοριζουσών φωτοεκπομπών στο ενεργό υμένιο των OLEDs, επιφέροντας μετατοπίσεις στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής και αλλαγή του εκπεμπόμενου χρώματος στις εκτεθειμένες περιοχές. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η σχηματοποίηση διαφορετικών χρωματικών περιοχών στο ίδιο πολυμερικό υμένιο. Τέλος, είναι γνωστό ότι η προσθήκη ιοντικών ενώσεων, όπως είναι τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου, στο ενεργό πολυμερικό υμένιο επηρεάζει σημαντικά την έγχυση των φορέων από τα ηλεκτρόδια μειώνοντας τον φραγμό δυναμικού και δημιουργώντας ουσιαστικά ωμικές επαφές, ενώ η αλληλεπίδραση των ιόντων με τα φορτία που κινούνται στις πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να δημιουργήσει νέες διεγερμένες καταστάσεις, οι οποίες μεταβάλλουν το τελικό χρώμα εκπομπής της διόδου.

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η διερεύνηση της επίδρασης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου στα χαρακτηριστικά λειτουργίας πολυμερικών οργανικών διόδων εκπομπής φωτός. Η κατανόηση και ο έλεγχος της επίδρασης αυτής αναμένεται να συμβάλλει στην επιτυχή ενσωμάτωση των ενώσεων αυτών στην τεχνολογία των OLEDs, τόσο σε διαδικασίες σχηματοποίησης του ενεργού στρώματος όσο και σε διαδικασίες βελτιστοποίησης της απόδοσης μέσω αλλαγών στην αρχιτεκτονική των πολυστρωματικών διατάξεων. Στα πλαίσια αυτά, είναι ιδιαίτερα σημαντική η διερεύνηση της δυνατότητας φωτοχημικής τροποποίησης του φάσματος εκπομπής πολυμερικών OLEDs

χρησιμοποιώντας *φωσφορίζοντες εκπομπούς*, καθώς στην περίπτωση αυτή, η απόδοση των διατάξεων μπορεί να τριπλασιαστεί σε σχέση με τους *φθορίζοντες φωτοεκπομπούς*.

Έτσι, σε πρώτη φάση, διερευνάται σε βάθος η *επίδραση της ιοντικής φύσης και των εκτεταμένων π-συζυγιακών ηλεκτρονιακών νεφών των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου στα οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά πολυμερικών OLEDs*. Στη συνέχεια, μελετάται η δυνατότητα χρήσης των οργανικών αυτών αλάτων ως *στρωμάτων έγχυσης ηλεκτρονίων* χρήσιμων στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων, καθώς αυτά μπορούν να εναποθεθούν από διάλυμα πάνω από το πολυμερικό υμένιο με χρήση ορθογωνίων, συμβατών με το υποκείμενο υμένιο, διαλυτών. Τέλος, η αποκτηθείσα γνώση σχετικά με την επίδραση των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου στα οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των OLEDs καθιστά εφικτή τη *φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής φωσφορίζουσών φωτοεκπομπών*.

Η μελέτη όλων των παραπάνω στα πλαίσια της παρούσας διατριβής περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Μελέτη της *ηλεκτρονιακής δομής* των αλάτων και των πολυμερών και των *ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων* στα σύνθετα πολυμερικά υμένια με φασματοσκοπικές και βολταμετρικές τεχνικές.
2. Μελέτη της *μορφολογίας* των σύνθετων πολυμερικών υμενίων ή των υμενίων των αλάτων σε διάφορα υποστρώματα με τεχνικές ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης.
3. Τέλος, *κατασκευή διατάξεων οργανικών διόδων εκπομπής φωτός* και λεπτομερή οπτοηλεκτρονικό χαρακτηρισμό αυτών.

Η συστηματική διερεύνηση των μηχανισμών που διέπουν τη λειτουργία των αντιστοιχών OLEDs επιτρέπει τον καθορισμό των προδιαγραφών για το σωστό συνδυασμό υλικών, που θα οδηγήσουν σε αποδοτικότερες διατάξεις εκπομπής φωτός με ελκυστικά κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΔΙΟΔΟΥΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ (OLEDs)

1.1 Εισαγωγή

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 υμένα. 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 ακριβείς 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.

Πλαίσιο 1-1: Ιστορική αναδρομή εξέλιξης της τεχνολογίας OLED

1963	Ηλεκτροφωταύγεια από φθορίζοντα οργανικά μόρια και κρυστάλλους ανθρακενίου – <i>Bernanose [1], Pope [2]</i>
1977	Αγωγιμότητα «ντοπαρισμένων» πολυμερών (συνθετικά μέταλλα, π.χ. πολυακετυλένιο) – <i>Heeger, Mac Diarmid, Shirikawa [3]</i>
1987	Πρώτη OLED βασισμένη σε μικρά μόρια (Alq_3 , TPD) – <i>Tang, Van Slyke [4]</i>
1990	Πρώτη OLED βασισμένη σε ημιαγωγικά πολυμερή (PPV) – <i>Friend, Burroughes [5]</i>
1998	Χρήση οργανομεταλλικών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης ως φωσφορίζοντες φωτοεκπομπείς ($PtOEP$, $Ir(ppy)_3$) – <i>Thompson, Forrest [6]</i>
2000	Απονομή βραβείου Nobel Χημείας στους <i>Heeger [8], Mac Diarmid [9], Shirikawa [10]</i> για τη συνεισφορά τους στην ανακάλυψη και ανάπτυξη των αγώγιμων πολυμερών
Σήμερα	Εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα σε εφαρμογές οθονών κινητών τηλεφώνων, τηλεοράσεων και προσφάτως προτάσεις νέου τύπου φωτιστικών – <i>Samsung, LG, Philips, Osram, Novaled</i>

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. Πλαίσιο 1.2), 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) [4] από τα εργαστήρια της *Kodak* (βλ. και Πλαίσιο 1.1), η τεχνολογία αυτή έχει ωριμάσει αρκετά και τα πρώτα προϊόντα που έχουν εισέλθει στην αγορά έχουν τύχει ιδιαίτερως 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, Novaled) 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.

Πλαίσιο 1-2: Πλεονεκτήματα οθονών βασισμένων σε OLED σε σχέση με συμβατικές LCD

- 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)

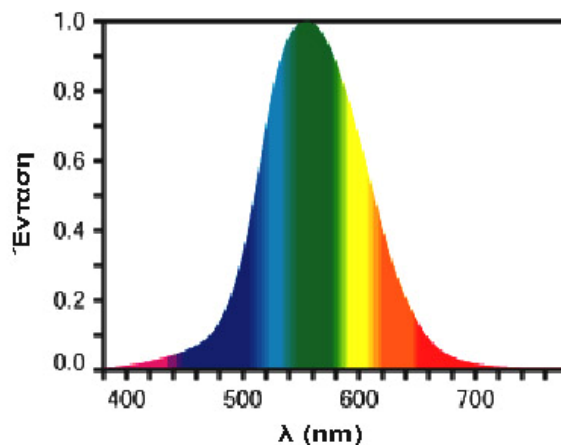
1.2 Αρχή Λειτουργίας και Βασικά Μεγέθη Χαρακτηρισμού μιας OLED

Η απλούστερη οργανική δίοδος εκπομπής φωτός αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδος-κάθοδος) μεταξύ των οποίων έχει εναποτεθεί ένα λεπτό οργανικό υμένιο. Όταν εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια, ηλεκτρόνια εγχέονται από την κάθοδο και οπές από την άνοδο. Οι αντίθετοι αυτοί φορείς διασχίζουν το ημιαγωγικό οργανικό υμένιο και όταν συναντηθούν σχηματίζουν μια διεγερμένη κατάσταση, το *εξιτόνιο*, η οποία αποδιεγείρεται με εκπομπή ακτινοβολίας.

Τα μεγέθη που χρησιμεύουν στον πλήρη χαρακτηρισμό μιας OLED είναι τα ακόλουθα:

1) 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 Σχήμα 1-1 [7]. 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).



Σχήμα 1-1: Καμπύλη απόκρισης του ανθρώπινου ματιού στο φως ανάλογα με το μήκος κύματος αυτού.

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 (§ 1.3.4), 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 cd/m², 1.000 cd/m², 10.000 cd/m², 100.000 cd/m² κλπ.).

2) Χαρακτηριστικές Τάσεις (V)

A. Ως τάση ανοίγματος της διόδου (turn-on voltage, 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 (βλ. παρακάτω, § 1.3.1), 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/m². Να σημειωθεί ότι μπορεί να αναφερθεί ως V_{on} η τάση στην οποία η φωτεινότητα είναι 0.1 cd/m² σε συστήματα χαμηλής φωτεινότητας ή όταν χρησιμοποιούνται πολύ ευαίσθητες φωτοδιόδοι ανίχνευσης και 10 cd/m² σε συστήματα υψηλής φωτεινότητας. Στην παρούσα εργασία η τάση ανοίγματος, V_{on} θα αναφέρεται σε φωτεινότητα 1 cd/m².

B. Η τάση λειτουργίας (operating voltage, 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/m²), ενώ για υψηλής φωτεινότητας διατάξεις που προορίζονται για εφαρμογές φωτισμού επιλέγονται υψηλότερες τιμές αναφοράς (1.000 cd/m² ή 10.000 cd/m²). Στην παρούσα εργασία η τάση λειτουργίας, V_{op} θα αναφέρεται για φωτεινότητα 100 cd/m².

3) Απόδοση

Υπάρχουν τρεις τρόποι να εκφραστεί η απόδοση μιας OLED [11]:

A. Απόδοση φωτεινότητας, η_e (cd/A): δίνεται μέσω της κλίσης του διαγράμματος φωτεινότητας, L (cd/m²) – πυκνότητας ρεύματος, J (A/m²) και είναι ένας απλός τρόπος σύγκρισης της απόδοσης των διόδων σε όλη την περιοχή λειτουργίας τους:

$$\eta_e = \frac{L}{J} \quad (1.1)$$

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_e σύμφωνα με τον τύπο:

$$\eta_p = \pi \frac{\eta_e}{V} \quad (1.2)$$

γιατί εφόσον η εκπομπή θεωρείται Λαμπερτιανή ισχύει ότι 1 cd = π 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 [12]:

$$\eta_{int} = \eta_{PL} \eta_{s/t} \eta_{rec} \quad (1.3)$$

όπου:

η_{PL} , η κβαντική απόδοση της φωτοφωταύγειας

$\eta_{s/t}$, η πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου απλής (singlet) ή τριπλής (triplet) κατάστασης

η_{rec} , η πιθανότητα επανασύνδεσης (recombination) ηλεκτρονίου-οπής

Γ2. Εξωτερική κβαντική απόδοση, η_{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 κυματοδήγηση 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 (βλ. § 1.3.4). Στον υπολογισμό της από την απόδοση φωτεινότητας γίνεται «διόρθωση» του φάσματος με βάση την απόκριση του ματιού (Σχήμα 1-1) 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:

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \eta_c = \eta_{PL} \eta_{s/t} \eta_{rec} \eta_c \quad (1.4)$$

όπου, η_c είναι η απόδοση απόξευξης του φωτός από τη διάταξη κατά την κατακόρυφη διεύθυνση θέασης (outcoupling).

4) Χρόνος ζωής (ώρες, h)

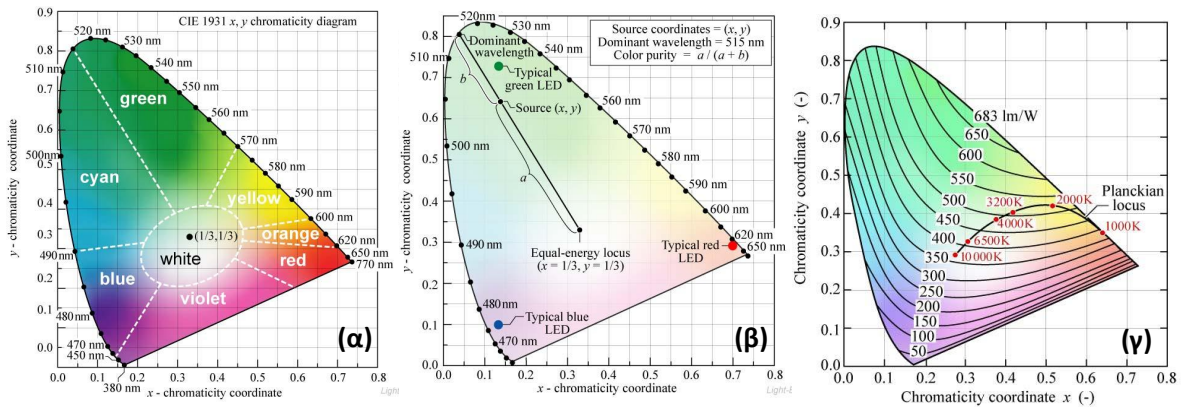
Ορίζεται συνήθως ως ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι η αρχική φωτεινότητα μιας διόδου να μειωθεί κατά 50% με εφαρμογή σταθερής πυκνότητας ρεύματος. Εναλλακτικά, μπορεί να αποδοθεί και ως ο χρόνος που χρειάζεται για να πέσει η απόδοση ισχύος στο μισό της αρχικής τιμής, διατηρώντας σταθερή τη φωτεινότητα με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

5) 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 (Σχήμα 1-2). 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) [7].

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

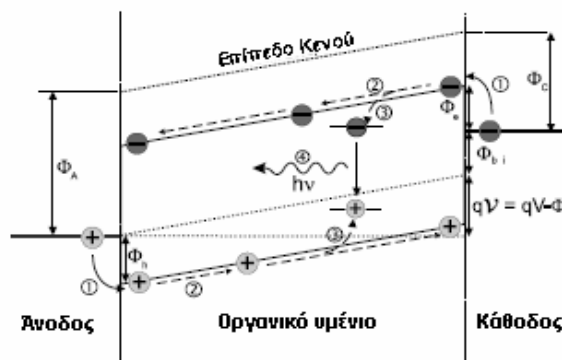
σε σχέση με το χρώμα του ίδιου αντικειμένου εάν φωτιστεί με μια πρότυπη πηγή (π.χ. πηγή ακτινοβολίας μέλανος σώματος). Αποτελεί δείκτη ποιότητας του λευκού χρώματος και λαμβάνει τιμές στην κλίμακα 0-100, όπου η πρότυπη πηγή λαμβάνει την τιμή 100.



Σχήμα 1-2: Χρωματικά τρίγωνα βάσει συντεταγμένων (x, y) κατά CIE 1931 [13]. 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.

1.3 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η εξωτερική κβαντική απόδοση μιας οργανικής διάταξης εκπομπής φωτός δίνεται από τη σχέση: $\eta_{ext} = \eta_{PL} \cdot \eta_{s/t} \cdot \eta_{rec} \cdot \eta_c$. 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 (Σχήμα 1-3) [14]:



Σχήμα 1-3: Διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά τη λειτουργία μιας μονοστρωματικής 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.

Οι τρεις πρώτες διεργασίες σχετίζονται με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των υλικών, ενώ η τελευταία με τα οπτικά χαρακτηριστικά του φωτοεκπέμποντος οργανικού υλικού. Στη συνέχεια θα αναλυθεί πώς μπορεί να βελτιστοποιηθεί ξεχωριστά καθένα από τα παραπάνω στάδια για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της διάταξης.

1.3.1 Έγχυση και μεταφορά των φορέων στη ζώνη εκπομπής

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 ionισμού (ionization potential, IP) ή την ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity, EA), αντίστοιχα, του οργανικού μορίου:

$$\Delta_h = |IP - \varphi_{αν}| \text{ και } \Delta_e = |EA - \varphi_{καθ}| \quad (1.5)$$

A. Δ_h ή/και $\Delta_e < 0.1$ eV

Στην περίπτωση αυτή 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. Στο ωμικό ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρικό πεδίο εκμηδενίζεται εξαιτίας της θωράκισης που προκαλεί το φορτίο χώρου που σχηματίζεται από τη συνεχή ροή των φορέων ιδίου πρόσημου. Τότε, ένα «εικονικό» ηλεκτρόδιο σχηματίζεται κοντά στο ωμικό που δρα ως αποθήκη φορτίων. Το ρεύμα που παράγεται περιορίζεται από το δημιουργούμενο φορτίο χώρου (**Space Charge Limited Current, SCLC**) και η εξάρτησή του από το πεδίο υπακούει στο **Νόμο του Child**:

$$j^{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{E^2}{L} \quad (1.6)$$

όπου ϵ η διηλεκτρική σταθερά του οργανικού, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά στο κενό, μ η ευκινησία του φορέα, E το ηλεκτρικό πεδίο και L το πάχος του υμενίου. Η παραπάνω σχέση τροποποιείται καταλλήλως εάν υπάρχουν παγίδες φορτίου στο σύστημα και συγκεκριμένα λαμβάνοντας υπόψιν το είδος της ενεργειακής κατανομής αυτών (εκθετική, Γκαουσιανή κλπ). Γενικά το ρεύμα μεταβάλλεται ανάλογα του τετραγώνου του πεδίου και αντιστρόφως ανάλογα του πάχους του υμενίου για την ίδια τιμή του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ η ευκινησία των φορέων θεωρείται ανεξάρτητη του πεδίου, πράγμα που στην πραγματικότητα δεν ισχύει στα συστήματα που η μεταφορά φορτίου γίνεται με μηχανισμό μεταπήδησης (*hopping*), όπως συμβαίνει σε πολλά συζευγμένα πολυμερή.

B. Δ_h και $\Delta_e > 0.1$ eV

Η περίπτωση αυτή συναντάται συχνότερα σε διόδους που αποτελούνται από τα πιο συνηθισμένα ηλεκτρόδια, π.χ. άνοδο ITO και κάθοδο Αλουμινίου. 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 έγχυση των φορέων μπορεί να ακολουθεί τότε τους εξής μηχανισμούς:

B1. Richardson-Schottky (RS) θερμοionική εκπομπή, όπου το ρεύμα είναι εκθετική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του εφαρμοζόμενου πεδίου και παρουσιάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση κατά τον τύπο:

$$j \sim e^{\beta\sqrt{E}} \tag{1.7}$$

όπου

$$\beta = \frac{\sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}}{kT},$$

όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Αυτός ο μηχανισμός δε λαμβάνει υπόψιν τη σκέδαση που μπορεί να υποστούν οι φορείς στο πλέγμα της πολυμερικής αλυσίδας, ενώ αντίθετα ισχύει συχνότερα σε συστήματα ανόργανων ημιαγωγών όπου η μέση διαδρομή που διανύουν οι φορείς είναι αισθητά μεγαλύτερη.

B2. Fowler-Nordheim (FN) έγχυση μέσω φαινομένου σήραγγας (tunneling), όπου η μεταβολή του ρεύματος με το πεδίο δεν παρουσιάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση, ενώ η κλίση του $\ln(j/E^2)=f(E^{-1})$ μπορεί να δώσει πληροφορίες άμεσα για το μέγεθος του φραγμού δυναμικού στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται από τον τύπο:

$$j \sim E^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{m_{eff}}\sqrt[3]{\Delta_{h/e}}}{\hbar e E}\right) \tag{1.8}$$

όπου m_{eff} η ενεργός μάζα του φορέα που περνάει από τη σήραγγα και \hbar η σταθερά του Planck διαιρεμένη με το 2π .

Στην πράξη έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνουν και οι δύο μηχανισμοί: η θερμοionική εκπομπή σε χαμηλές τιμές εφαρμοζόμενου πεδίου και η έγχυση μέσω σήραγγας στα υψηλότερα πεδία.

1.3.2 Επανασύνδεση των φορέων – Σχηματισμός εξιτονίου

Γενικά, 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 ισούται με kT , άρα θα είναι:

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (1.9)$$

Έτσι, αντικαθιστώντας για θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T=300$ K) και $\epsilon=3$, που είναι μια λογική τιμή διηλεκτρικής σταθεράς για συζευγμένα πολυμερή, προκύπτει $r_c=185$ Å, πολύ μεγαλύτερη από την απόσταση μεταξύ συζευγμένων τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας που είναι συνήθως της τάξης των 10 Å (βλ. και Κεφάλαιο 9, § 9.1.1). Συνεπώς, το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της διμοριακής αντίδρασης είναι η διάχυση των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα στο αμοιβαίο ηλεκτροστατικό τους πεδίο. Η επανασύνδεσή τους χαρακτηρίζεται από τη σταθερά επανασύνδεσης Langevin και ισούται με:

$$\gamma = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon\epsilon_0} \Rightarrow \frac{\gamma}{(\mu_e + \mu_h)} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.10)$$

Η ισότητα αυτή προκύπτει από τη σχέση $\gamma = 4\pi r_c D$ και τη σχέση κατά Einstein $eD = (\mu_e + \mu_h)kT$, όπου D ο συντελεστής διάχυσης των φορέων που εδώ αντικατοπτρίζει τη χρονική διασπορά των μετακινούμενων φορέων, και ο λόγος γ/μ εκφράζει την ισορροπία μεταξύ της επανασύνδεσης και της μετακίνησης των φορέων λόγω του πεδίου. Η σταθερά γ είναι ανεξάρτητη του πεδίου, καθώς μπορεί η εφαρμογή ενός ισχυρού πεδίου να ενισχύει τη διάχυση των φορέων, αλλά αυτό συμβαίνει μόνο σε μία διεύθυνση παράλληλη του ανύσματος της έντασης του πεδίου, ενώ η διάχυση στην κατακόρυφη διεύθυνση δεν επηρεάζεται παραμένοντας αυτή το βραδύτερο στάδιο που καθορίζει την επανασύνδεση. Αντίθετα, η ευκινησία των φορέων ενισχύεται από το πεδίο.

Συνεπώς, από τα παραπάνω προκύπτει ότι, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων (μειοψηφίας) θα είναι:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma np \quad (1.11)$$

όπου n και p οι πυκνότητες συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα, και η πυκνότητα του ρεύματος επανασύνδεσης κατά Langevin θα ισούται με:

$$j_L = \frac{\gamma np}{d} \quad (1.12)$$

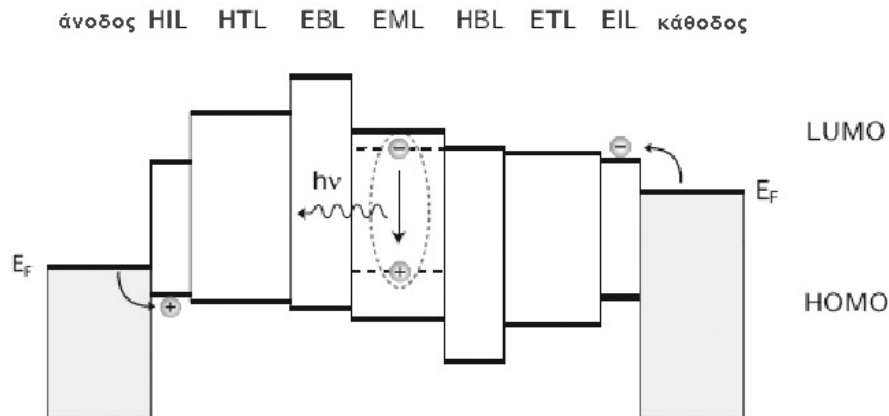
όπου d είναι το πάχος της ζώνης επανασύνδεσης, το οποίο είναι πολύ μικρότερο από το πάχος του υμενίου, και το ρεύμα αυτό θα είναι ευθέως ανάλογο του εκπεμπόμενου φωτός. Τέλος, η απόδοση της επανασύνδεσης θα ισούται με:

$$n_{rec} = \frac{j_L}{j_{ol}} \quad (1.13)$$

όπου j_{ol} είναι το ολικό ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη.

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 απλά 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.



Σχήμα 1-4: Ιδανική ευθυγράμμιση ενεργειακών επιπέδων διαδοχικών υμενίων καθένα από τα οποία επιτελεί συγκεκριμένο λειτουργικό ρόλο για επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε πολυστρωματικές (stacked) OLEDs.

Επειδή το απόλυτο ταίριασμα των έργων εξόδου των ηλεκτροδίων με τα ενεργειακά επίπεδα των διαφόρων οργανικών υλικών (ειδικά αυτών που έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα και εκπέμπουν μπλε φως) 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, δι- και πολυστρωματικές δομές επιτάσσονται (Σχήμα 1-4). 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 παίξει 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 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 επιπέδου 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 (Σχήμα 1-4) που έχουν υψηλές αποδόσεις αλλά εξαιρετικά περίπλοκη κατασκευή (stacked OLEDs). Αποτελούνται, συνήθως, από μόρια μικρού μοριακού βάρους, τα οποία εναποτίθενται με εξαχνωση, 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.

Συνεπώς, γίνεται κατανοητό ότι η βελτιστοποίηση της απόδοσης επανασύνδεσης είναι περίπλοκη υπόθεση και εξαρτάται από το συσχετισμό και τον έλεγχο της αμοιβαίας αλληλεπίδρασης της φόρτισης των προστιθέμενων διεπιφανειών, της ανακατανομής του ηλεκτρικού πεδίου και της διέλευσης των φορέων μέσα από ενεργειακά φράγματα που εξαρτώνται από το πεδίο και το πάχος του εκάστοτε διεπιφανειακού υμενίου.

1.3.3 Αποδιέγερση του εξιτονίου με εκπομπή φωτός

Η επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής οδηγεί στο σχηματισμό μιας ουδέτερης διεγερμένης κατάστασης, του λεγόμενου εξιτονίου. Το εξιτόνιο αυτό μπορεί να είναι είτε απλής (singlet) είτε τριπλής (triplet) κατάσταση, ανάλογα με το αν η διευθέτηση των spin είναι αντιπαράλληλη ή παράλληλη αντίστοιχα. Κατά κανόνα ο στατιστικός λόγος των απλών προς τις τριπλές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί το εξιτόνιο είναι 1:3, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει 25 % πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου απλής κατάστασης και 75 % πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου τριπλής κατάστασης. Δεδομένου ότι στα περισσότερα μόρια τα εξιτόνια τριπλών καταστάσεων αποδιεγείρονται θερμικά, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, τίθεται ένα ανώτατο όριο στη μέγιστη εξωτερική κβαντική απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και αν όλοι οι άλλοι παράγοντες λάβουν τη μέγιστη τιμή τους (100 %) και ισούται με 5 %, εάν θεωρήσουμε την απόδοση απόζευξης ίση με περίπου 20 %. Αυτός ο κανόνας δεν ισχύει πάντα όπως θα αναλυθεί διεξοδικά στο Κεφάλαιο 2, § 2.2:

Όταν η φωτοεκπομπός ουσία είναι ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης (M.M.), ιδιαίτερα της 2^{ης} ή 3^{ης} σειράς των M.M., τότε οι τριπλές καταστάσεις μπορούν να αποδιεγερθούν με εκπομπή ακτινοβολίας και η εσωτερική κβαντική απόδοση να φτάσει το 100 %. Ο παραπάνω λόγος 1:3 έχει αμφισβητηθεί στην περίπτωση των συζευγμένων πολυμερών, για τα οποία έχει βρεθεί ότι η πιθανότητα σχηματισμού απλής κατάστασης είναι μεγαλύτερη ή ίση του 50 % (βλ. Κεφάλαιο 2, § 2.2.2.5).

Τέλος, ένας ακόμα παράγοντας που καθορίζει την απόδοση της διάταξης είναι η *κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας* της φωτοεκπομπού ουσίας. Αυτή καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία προσμίξεων στο οργανικό υλικό που μπορούν να δράσουν ως δέκτες ηλεκτρονίων ή οπών και να οδηγήσουν σε απόσβεση της αποδιέγερσης με εκπομπή ακτινοβολίας. Το θέμα της καθαρότητας του υλικού εγείρεται περισσότερο στα πολυμερή, καθώς τα οργανικά μόρια μικρού μοριακού βάρους εναποτίθενται με εξάχνωση που όχι μόνο είναι εν γένει μια πιο «καθαρή» διεργασία αλλά αποκλείει και την επιμόλυνση του υλικού από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το οξυγόνο και η υγρασία. Επίσης, να σημειωθεί ότι η κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας ενός υλικού είναι διαφορετική στο αραιό διάλυμά του (συνήθως μεγαλύτερη) από ότι στο υμένιό του. Αυτό συμβαίνει γιατί στη στερεά κατάσταση υπεισέρχονται επιπλέον μη ακτινοβόλες διεργασίες, που οφείλονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των αλυσίδων (π.χ. σχηματισμός εξιμερών, βλ. Κεφάλαιο 9, § 9.1.2) και απόσβεση της φωταύγειας του εξιτονίου λόγω εξωτερικών παραγόντων (π.χ. μεταλλικά ηλεκτρόδια) και ατελειών της πολυμερικής διευθέτησης. Η μέτρηση της απόλυτης απόδοσης φωτοφωταύγειας στο εναποτεθέν υμένιο είναι χρήσιμη για το χαρακτηρισμό του υλικού και μπορεί να γίνει μόνο με χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης [15,16].

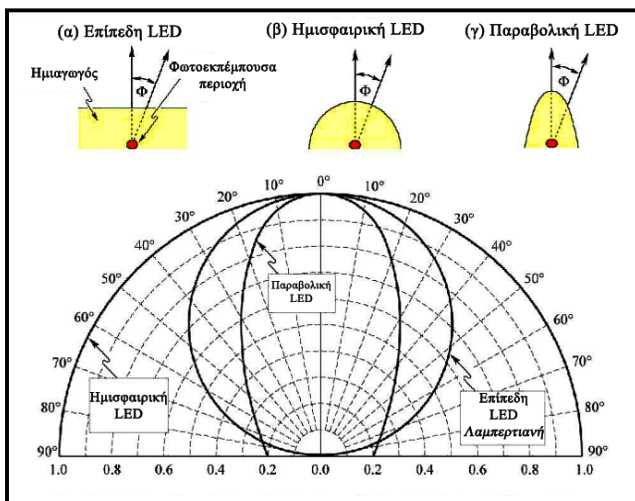
1.3.4 Απόδοση απόζευξης

Ακόμα και αν επιτευχθεί 100 % εσωτερική κβαντική απόδοση (π.χ. με χρήση φωσφοριζουσών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης [17]) η τελική εξωτερική κβαντική απόδοση κατά τη διεύθυνση της επιφάνειας απ' όπου εξέρχεται το φως στις τυπικές OLEDs με άνοδο ITO και κάθοδο Al δεν ξεπερνάει το 20-30 %. Αυτό οφείλεται στο ότι το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου φωτός:

1. Παγιδεύεται στο εσωτερικό της διάταξης.

Η διαφορά στους δείκτες διάθλασης στις διεπιφάνειες των διαφόρων υλικών που απαρτίζουν μια OLED (βλ. Πίνακα 1-1) έχει ως αποτέλεσμα τμήμα του παραγόμενου φωτός να υφίσταται διαδοχικές ολικές ανακλάσεις και να παγιδεύεται με μηχανισμούς κυματοδηγησης (waveguide modes) στο εσωτερικό της διάταξης.

2. Εξέρχεται από την οριζόντια επιφάνεια μέσω ενός κώνου γωνίας περίπου 40° κι όχι από όλη την επιφάνεια, συνεπώς εξαρτάται από τη γωνία θέασης (Σχήμα 1-5).



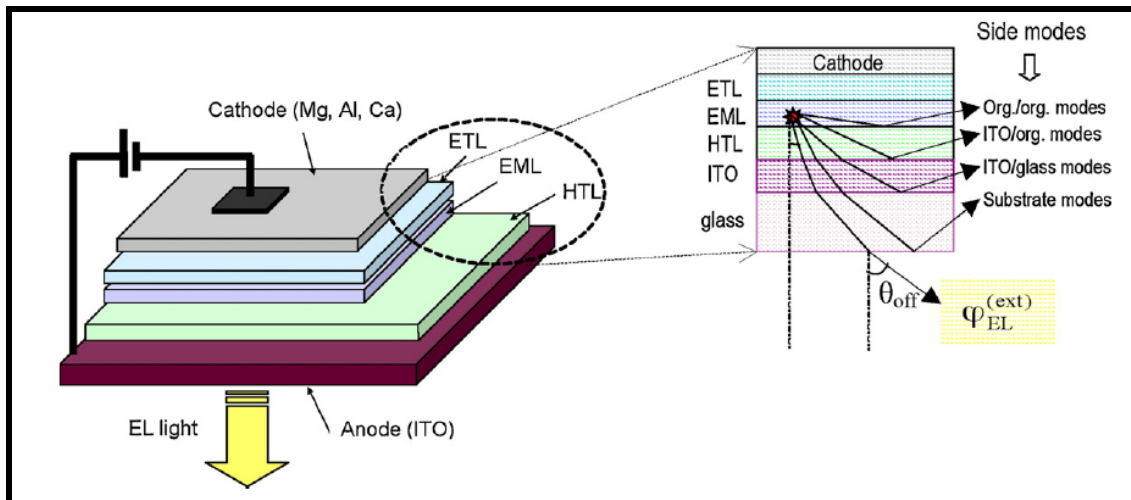
Σχήμα 1-5: Συσχέτιση της έντασης εκπομπής με τη γωνία θέασης για (α) επίπεδη (Λαμπερτιανή), (β) ημισφαιρική και (γ) παραβολική LED. Η κανονικοποίηση έγινε με μέγιστη ένταση σε γωνία 0° .

Μια τυπική OLED αποτελείται από έναν αριθμό διαφορετικών υμενίων – οργανικών και ανόργανων – καθένα από τα οποία έχει διαφορετικό μιγαδικό δείκτη διάθλασης, συνιστώντας έτσι μια ασθενή μικροκοιλότητα (microcavity). Αυτή η δομή εισάγει σημαντική συνεισφορά από φαινόμενα συμβολής στην απόδοση και στο φάσμα εκπομπής, κάνοντάς το να αποκλίνει από αυτό ενός ιδανικού Λαμπερτιανού εκπομπού (δηλαδή η αντίληψη της φωτεινότητας από το ανθρώπινο μάτι να είναι ανεξάρτητη της γωνίας θέασης). Συνεπώς, η ένταση της εκπομπής παρουσιάζει μια ισχυρή εξάρτηση από τη γωνία θέασης σε σχέση με το μήκος κύματος του φωτός.

Επιπλέον, δεδομένου ότι το φως εκπέμπεται μόνο προς την πλευρά της διόδου όπου βρίσκεται το διαφανές ηλεκτρόδιο, ένα μεγάλο μέρος του εκπεμπόμενου φωτός μπορεί να κυματοδηγηθεί από το υπόστρωμα και από τα οργανικά υμένα, έτσι ώστε να εξέλθει τελικά από τα πλάγια του γυάλινου (ή πλαστικού) υποστρώματος (Σχήμα 1-6).

Πίνακας 1-1: Δείκτες διάθλασης υμενίων OLEDs

ΥΛΙΚΟ	ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ, n
Αέρας	1.0
Γυαλί	1.5
Πλαστικό (PET, PC)	1.6
ΙΤΟ	1.8
Οργανικά υλικά	1.6-1.8



Σχήμα 1-6: Τυπική δομή μιας τριστρωματικής OLED, όπου διακρίνονται οι διάφοροι μηχανισμοί (modes) διάδοσης της ακτινοβολίας που δημιουργούνται στην μικροκοιλότητα λόγω των εσωτερικών ολικών ανακλάσεων στις αντίστοιχες διεπιφάνειες [18].

Έχει υπολογιστεί ότι κατά κανόνα μόνο ένα 20 % του παραγόμενου φωτός εξέρχεται κατακόρυφα από την επιφάνεια της διόδου ($n_c = 1/2n^2$). Προσπάθειες να αυξηθεί το ποσοστό αυτό περιλαμβάνουν [19]:

- 1) Αντικατάσταση του γυάλινου υποστρώματος με ένα άλλο υψηλότερου δείκτη διάθλασης ($n > 1.8$), έτσι ώστε υπόστρωμα/ITO/οργανικά να αποτελούν οπτικά ένα παχύ υμένιο και να περιοριστούν οι ολικές ανακλάσεις. Το μειονέκτημα είναι ότι υλικά με τόσο υψηλό δείκτη διάθλασης είναι συνήθως εύθραυστα, ακριβά και τοξικά.
- 2) Δημιουργία μικροκοιλότητας με χρήση ημιδιάφανου υλικού στην άνοδο (π.χ. υπέρλεπτο μέταλλο), έτσι ώστε να προωθούνται οι διάφοροι μηχανισμοί διάδοσης της ακτινοβολίας (photon modes) προς την μπροστινή κατεύθυνση. Μειονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι ότι επειδή πρόκειται ουσιαστικά για ένα φαινόμενο συμβολής, θα είναι εκ φύσεως εξαρτώμενο από το μήκος κύματος, άρα ακατάλληλο για εφαρμογές λευκού φωτός και επιπλέον εισάγει πρόβλημα εξάρτησης του εκπεμπόμενου χρώματος από τη γωνία θέασης.
- 3) Τα οργανικά υλικά θα μπορούσαν να δομηθούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να διασπείρεται κατάλληλα το φως. Αυτή η διεργασία είναι όμως πρακτικά πολύ απαιτητική καθώς πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η δεδομένη τραχύτητα του υποστρώματος.
- 4) Αντικατάσταση του ITO με μια δομή οξείδιο/μέταλλο/οξείδιο
- 5) Χρήση μικροφακών στην επιφάνεια του υποστρώματος για την καλύτερη απόζευξη του φωτός και την ομοιόμορφη διάχυσή του, ώστε να είναι ανεξάρτητο της γωνίας θέασης.

1.4 Προβλήματα Σταθερότητας - Χρόνος Ζωής των OLEDs

Ο χρόνος ζωής μιας διάταξης OLED που ορίστηκε προηγουμένως (§ 1.2) ως ο χρόνος (σε ώρες) που μεσολαβεί μέχρις ότου να μειωθεί η αρχική φωτεινότητα στο μισό διατηρώντας την πυκνότητα ρεύματος σταθερή, αποτελεί ένα από τα βασικότερα εμπόδια στην καθολική διάδοση και εμπορευματοποίηση των OLEDs. Η αστοχία μιας διάταξης OLED μπορεί να οφείλεται στην εμφάνιση ενός ή περισσότερων από τους παρακάτω παράγοντες [20]:

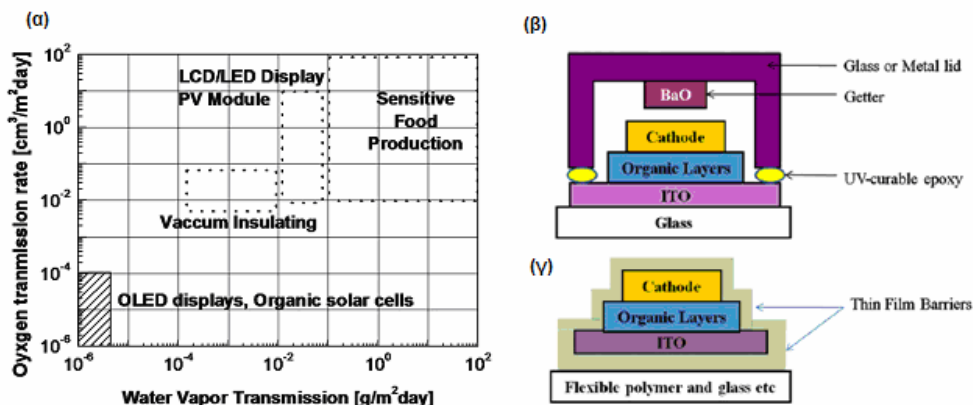
- Σχηματισμός σκοτεινών σημείων (dark spots) στην επιφάνεια της καθόδου.
- Μείωση της απόδοσης φωτο- και ηλεκτροφωταύγειας.
- Αύξηση της τάσης λειτουργίας για διατήρηση σταθερής φωτεινότητας ή πυκνότητας ρεύματος (μείωση της απόδοσης ισχύος).

Οι αιτίες που οδηγούν σε αυτά τα αποτελέσματα μπορεί να είναι [21,22]:

- 1) Φωτοχημικές αντιδράσεις που μπορεί να υφίσταται το εκάστοτε πολυμερές, π.χ. φωτοξείδωση του πολυ(φαινολενοβινυλενίου) και του πολυ(φλουορενίου).
- 2) Αντιδράσεις που επηρεάζουν αρνητικά τις διεπιφάνειες των ηλεκτροδίων με τα οργανικά υλικά και είτε περιλαμβάνουν διάχυση ατόμων από τα ηλεκτρόδια, π.χ. Ινδίου από το ΙΤΟ, είτε διάβρωση των δραστικών μετάλλων χαμηλού έργου εξόδου που χρησιμοποιούνται στην κάθοδο.
- 3) Θερμική αστάθεια των οργανικών υμενίων που οδηγεί σε κρυστάλλωση και δραματική αλλαγή της μορφολογίας τους.
- 4) Ηλεκτροχημική αστάθεια και αποσύνθεση ορισμένων οργανικών υλικών.

Είναι προφανές ότι η έκθεση της διάταξης σε συνθήκες περιβάλλοντος και συγκεκριμένα σε οξυγόνο και υγρασία επιταχύνει την υποβάθμιση της λειτουργίας της διάταξης, ειδικά στην περίπτωση των φωσφοριζουσών εκπομπών. Γι' αυτό η κατασκευή των διατάξεων σε ελεγχόμενο περιβάλλον και ο εγκιβωτισμός τους με χρήση κάποιου προστατευτικού υμενίου είναι *εκ των ων ουκ άνευ* για την επίτευξη υψηλών χρόνων ζωής [7,23].

Στο Σχήμα 1-7α παρατίθενται οι αυξημένες απαιτήσεις των OLEDs για απομόνωση από το περιβάλλον, ενώ στο Σχήμα 1-7β,γ αναπαριστώνται δύο μέθοδοι εγκιβωτισμού των διατάξεων, με την τεχνολογία λεπτών υμενίων (thin film encapsulation, TFE) (Σχήμα 1-7γ) να είναι η πιο διαδεδομένη σήμερα.



Σχήμα 1-7: (α) Προδιαγραφές για διαπερατότητα σε οξυγόνο και υγρασία για διάφορους τύπους διατάξεων και (β), (γ) σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών μεθόδων εγκιβωτισμού των OLEDs [23].

1.5 Βασικές Κατηγορίες Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός

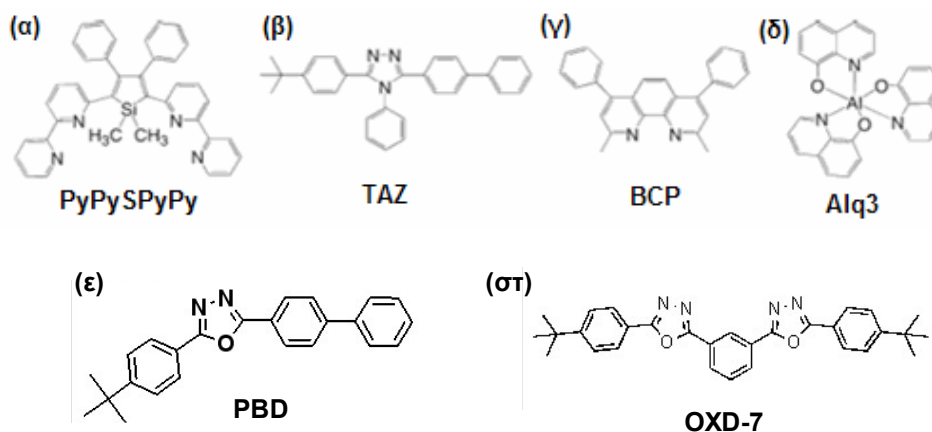
Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες ανάλογα με τον τρόπο εναπόθεσης του στρώματος εκπομπής και κατά συνέπεια, όπως θα φανεί, με τα υλικά που χρησιμοποιούνται. Έτσι, οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός που βασίζονται σε μόρια μικρού μοριακού βάρους (small molecule, sm-OLEDs) εναποτίθενται κατά κανόνα με μεθόδους εξάχνωσης υπό κενό (υπάρχουν και μικρά οργανικά μόρια που μπορούν να εναποτεθούν από διάλυμα), ενώ οργανικές διόδους εκπομπής φωτός που βασίζονται σε πολυμερή και ονομάζονται και

πολυμερικές διόδοι εκπομπής φωτός (Polymer Light Emitting Diodes, PLEDs) εναποτίθενται από διάλυμα με μεθόδους εκτύπωσης, περιέλιξης (Roll-to-Roll, R2R) κλπ. Να σημειωθεί ότι υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία προηγμένων διόδων εκπομπής φωτός στις οποίες το στρώμα εκπομπής είναι οργανικό υλικό, αλλά απαρτίζονται και από ανόργανα υμένια (π.χ. οξείδια μετάλλων) ως στρώματα έγχυσης/μεταφοράς φορέων και γι' αυτό ονομάζονται υβριδικές διόδοι (Hybrid Light Emitting Diodes, Hy-LEDs).

1.5.1 Οργανικές διόδοι εκπομπής φωτός βασισμένες σε μόρια μικρού μοριακού βάρους που εναποτίθενται με μεθόδους εξάχνωσης υπό κενό

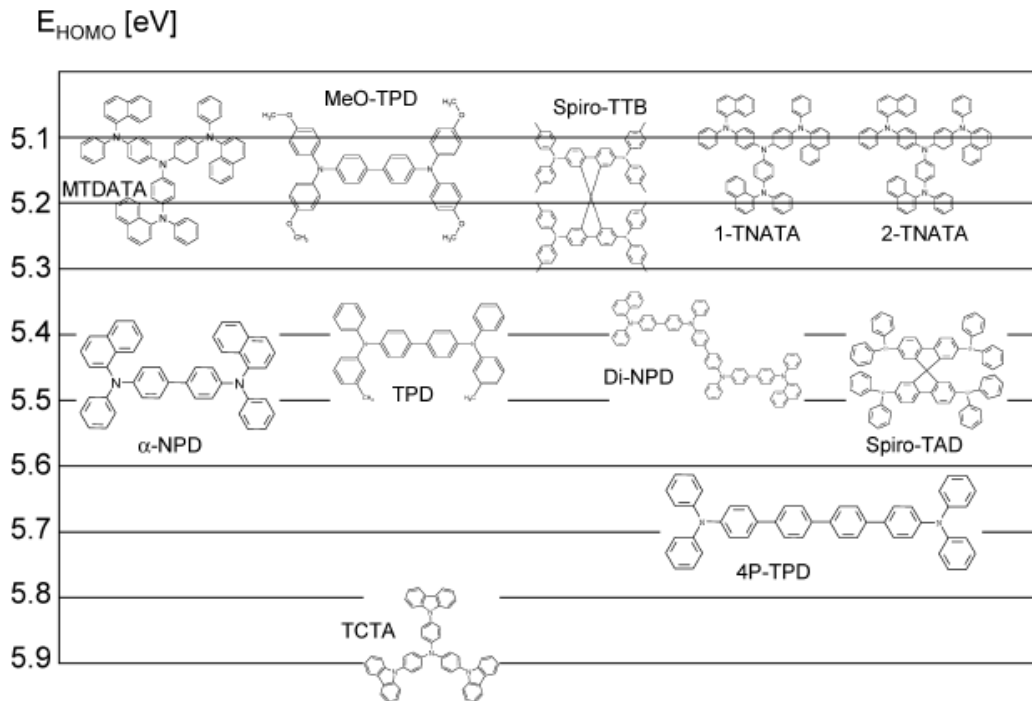
Οι διατάξεις αυτές είναι οι πλέον αποδοτικές γιατί, καθώς η εναπόθεση των οργανικών υμενίων γίνεται με μεθόδους εξάχνωσης, επιτρέπεται η εναπόθεση πολλών διαδοχικών στρωμάτων με ελεγχόμενο πάχος, καθένα από τα οποία επιτελεί ένα συγκεκριμένο σκοπό. Έτσι, οι πολυστρωματικές διατάξεις που προκύπτουν (stacked, SOLEDs) περιλαμβάνουν ξεχωριστά λεπτά υμένια για την έγχυση, τη μεταφορά ή/και την παρεμπόδιση των ηλεκτρονίων και των οπών (βλ. Σχήμα 1-4 παραπάνω) και ένα ή περισσότερα υμένια που περιέχουν τον φωτοεκπομπό (συνήθως οργανομεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης για επίτευξη υψηλών εσωτερικών αποδόσεων) σε μια κατάλληλη οργανική μήτρα.

Μια σύνοψη των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται συνήθως για την έγχυση και μεταφορά των ηλεκτρονίων (EIL/ETL) ή των οπών (HIL/HTL), οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως μήτρες φωτοεκπομπών και κάποια τυπικά οργανομεταλλικά σύμπλοκα που εκπέμπουν στα τρία βασικά χρώματα εκπομπής παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 1.8, 1.9, 1.10 και 1.11. αντίστοιχα:

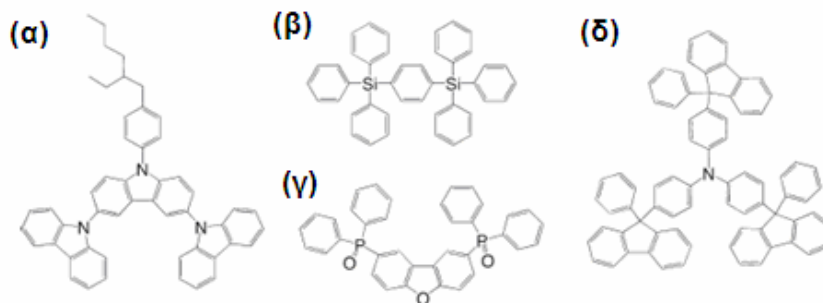


Σχήμα 1-8: Χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών¹ που χρησιμοποιούνται ως υμένια έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων (EIL/ETL) και βασίζονται σε: (α) σιλόλες, (β) τριαζόλες, (γ) φαινανθρολίνες, (δ) οργανομεταλλικά σύμπλοκα και (ε), (στ) οξαδιαζόλες [24].

¹ (α) **PyPySPyPy**, 2,5-δι-(2',2''-διπυριδινό-6-υλο)-1,1-διμεθυλο-3,4-διφαινυλοσιλακυκλοπενταδιένιο, 2,5-bis-(2',2''-bipyridin-6-yl)-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilacyclopentadiene; (β) **TAZ**, 3-(4-διφαινυλο)-4-φαινυλο-5-τερτ-βουτυλοφαινυλο-1,2,4-τριαζόλη, 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole; (γ) **BCP**, βαθοκουπρόϊνη, bathocuproine; (δ) **Alq₃**, τρις(8-υδροξυκινολινο)αλουμίνιο, tris(8-hydroxyquinoline) aluminum; (ε) **PBD**, 2-(4-διφαινυλο)-5-(4-τερτ-βουτυλοφαινυλο)-1,3,4-οξαδιαζόλη, 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-



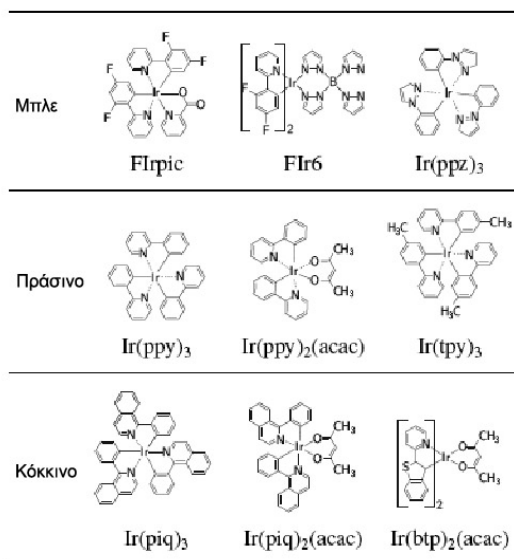
Σχήμα 1-9: Συνήθεις μοριακές ενώσεις² που χρησιμοποιούνται ως υμένα έγχυσης/μεταφοράς οπών (HIL/HTL) και οι ενέργειες του επιπέδου HOMO αυτών [25].



Σχήμα 1-10: Χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών³ μεγάλου ενεργειακού χάσματος που χρησιμοποιούνται ως μήτρες φθορίζουσών ή φωσφορίζουσών φωτοεκπομπών και βασίζονται σε ενώσεις: (α) καρβαζολίου, (β) τετραφαινυλοσιλανίου, (γ) οξειδίου φωσφίνης (phosphine oxide) και (δ) τριφαινυλαμίνης [24].

1,3,4-oxadiazole; (στ) **OXD-7**, 1,3-δισ[[4-τερτ-βουτυλοφαινυλο]-1,3,4-οξυδιαζολυλο]φαινυλένιο, 1,3-bis[[4-tert-butylphenyl]-1,3,4-oxidiazolyl]phenylene.

²**m-MTDATA**, 4,4',4''-τρικς(3-μεθυλοφαινυλοφαινυλαμινο)τριφαινυλαμίνη, 4,4',4''-τρικς(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine; **MeO-TPD**, N,N,N',N'-τετρακς(4-μεθοξυφαινυλο)-βενζιδίνη, N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine; **spiro-TTB**, 2,2',7,7'-τετρακς(N,N'-δι-p-μεθυλοφαινυλαμινο)-9,9'-σπιροδιφλουορένιο, 2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-methylphenylamino)-9,9'-spirobifluorene; **1-TNATA**, 4,4',4''-τρικς(1-ναφθυλφαινυλαμινο)τριφαινυλαμίνη, 4,4',4''-τρικς(1-naphthylphenylamino)triphenylamine; **2-TNATA**, 4,4',4''-τρικς(2-ναφθυλφαινυλαμινο)τριφαινυλαμίνη, 4,4',4''-τρικς(2-naphthylphenylamino)triphenylamine; **α-NPD**, N,N'-δι(ναφθαλεν-2-υλ)-N,N'-διφαινυλο-βενζιδίνη, N,N'-di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine; **TPD**, 4,4'-δς(3-θυλφαινυλφαινυλαμινο)διφαινύλιο, 4,4'-bis(3-thylphenylphenylamino)biphenyl; **di-NPD**, N,N'-διφαινυλο-N,N'-δς(4'-(N,N-δς(ναφθ-1-υλ)-αμινο)-διφαινυλ-4-υλ)-βενζιδίνη, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(4'-(N,N-bis(naphth-1-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)-benzidine; **spiro-TAD**, 2,2',7,7'-τετρακς(N,N-διφαινυλαμινο)-9,9'-σπιροδιφλουορένιο, 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene; **4P-TPD**, 4,4'-δς(N,N-διφαινυλαμινο)-τετραφαινύλιο, 4,4'-bis-(N,N-diphenylamino)-quaterphenyl; **TCTA**, 4,4',4''-τρικς(N-καρβαζολυλ)τριφαινυλαμίνη, 4,4',4''-τρικς(N-carbazolyl)triphenylamine.



Σχήμα 1-11: Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωσφοριζουσών φωτοεκπομπών⁴ βασισμένων σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Ιριδίου με εκπομπή στα τρία βασικά χρώματα.

Γενικά, *πλεονεκτήματα* των διατάξεων αυτών είναι ότι το κάθε υμένιο μπορεί να επιλεγεί έτσι ώστε να διαθέτει τις βέλτιστες ιδιότητες για το ρόλο που επιτελεί στη διάταξη (έγχυση, μεταφορά φορέων ή εκπομπή φωτός). Επιπλέον, οι πολυστρωματικές διατάξεις, με χρήση κατάλληλων ενδιάμεσων στρωμάτων (π.χ. EBL/HBL) μειώνουν σημαντικά τους μηχανισμούς απόσβεσης των σχηματισθέντων εξιτονίων, ενώ άλλα υμένια με κατάλληλα επιλεγμένες οπτικές ιδιότητες (π.χ. δείκτη διάθλασης) μπορούν να συνεισφέρουν και στην καλύτερη απόζευξη του φωτός από τη διάταξη.

Κύριο *μειονέκτημα* αυτών των διατάξεων είναι η δυσκολία/πολυπλοκότητα και το υψηλό κόστος κατασκευής τους. Επίσης, η ασυμβατότητά τους με ευέλικτα υποστρώματα και το γεγονός ότι τα μικρά οργανικά μόρια τείνουν να κρυσταλλώνουν μετά από μακρά διάρκεια λειτουργίας και να μειώνεται αισθητά η απόδοσή τους. Τέλος, κάποιες φορές εγείρονται ερωτηματικά σχετικά με την ομοιομορφία των υμενίων που εναποτίθενται με εξάχνωση.

Παρ' όλα αυτά, οι καλύτερες αποδόσεις που έχουν αναφερθεί ως τώρα σε OLEDs προέρχονται από διατάξεις βασισμένες σε μικρά οργανικά μόρια που έχουν εναποτεθεί με μεθόδους εξάχνωσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων διατάξεων παρουσιάζονται παρακάτω:

³(α) **TCz1**, 3,6-δισ(καρβαζολ-9-υλ)-9-(2-αιθυλ-εξυλ)-9H-καρβαζόλη, 3,6-bis(carbazol-9-yl)-9-(2-ethyl-hexyl)-9H-carbazole; (β) **UGH2**, p-δισ(τριφαινυλσιλυλ)βενζόλιο, p-bis(triphenylsilyl) benzene; (γ) **DBF**; (δ) **TFTPA**, τρις[4-(9-φαινυλφλουορεν-9-υλ)φαινυλ]αμίνη, tris[4-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl]amine.

⁴ **Μπλε φωτοεκπομποί:** **FIrpic**, πικολινικό δις[(4',6'-δι-φλουοροφαινυλ)-πυριδινατο-N,C^{2'}]ιρίδιο (III), Iridium(III) bis[(4',6'-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]] picolinate; **FIr6**, δις(4,6-διφλουοροφαινυλπυριδινατο)τατρακίς(1-πυραζολυλ)βορικό Ιρίδιο (III), Iridium (III) bis(4,6-difluorophenylpyridinato)tetrakis(1-pyrazolyl)borate; **Ir(ppz)₃**, τρις(1-φαινυλπυραζολυλ-N,C^{2'})ιρίδιο (III), Iridium(III)tris(1-phenylpyrazolyl-N,C^{2'}).

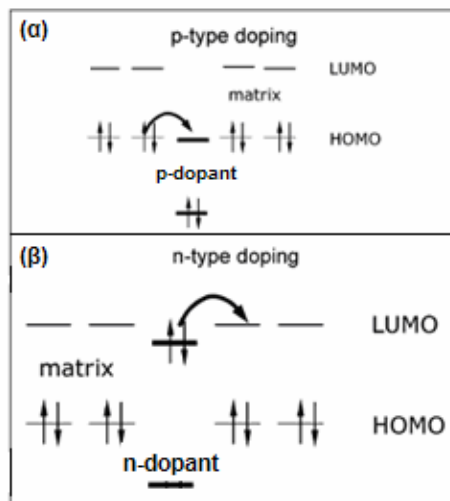
Πράσινοι φωτοεκπομποί: **Ir(ppy)₃**, τρις(2-φαινυλοπυριδινο)ιρίδιο (III), Iridium(III)tris(2-phenylpyridine); **Ir(ppy)₂(acac)**, ακετυλοακετονικό δι(2-φαινυλοπυριδινο)ιρίδιο (III), Iridium(III)bis(2-phenylpyridine) acetylacetonate; **Ir(tpy)₃**, τρις[2-(4'-τολυλ)πυριδινο]ιρίδιο (III), Iridium(III)tris[2-(4'-tolyl)pyridine].

Κόκκινοι φωτοεκπομποί: **Ir(riq)₃**, τρις(1-φαινυλ-ισοκινόλινατο-C²,N)ιρίδιο (III), Iridium(III)tris(1-phenylisoquinolinato-C²,N); **Ir(riq)₂(acac)**, ακετυλοακετονικό δι(1-φαινυλ-ισοκινόλινο)ιρίδιο (III), Iridium(III)bis(1-phenylisoquinoline) acetylacetonate; **Ir(btp)₂(acac)**, ακετυλοακετονικό δι(2-(2'-βενζοθειενυλο)-πυριδινατο-N,C^{3'})ιρίδιο (III), Iridium(III) (bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C^{3'})) acetylacetonate.

A) Δομή p-i-n: Η τεχνολογία αυτή αναπτύχθηκε από την ομάδα του Καθηγητή Karl Leo στο Πολυτεχνείο της Δρέσδης στη Γερμανία και οι υψηλές αποδόσεις και η μεγάλη διάρκεια ζωής των διατάξεων που κατασκευάστηκαν συνετέλεσαν σημαντικά στη δημιουργία της spin-off εταιρίας κατασκευής OLED, τη Novaled. Βασίζεται στη νόθευση (doping) των υμενίων μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών με κατάλληλα οργανικά υλικά (dopants), τα οποία εξαχνώνονται ταυτόχρονα με το υλικό που αποτελεί το κατεξοχήν ETL/HTL (Σχήμα 1-12). Μια βασική p-i-n δομή αποτελείται από ένα *p-νοθευμένο* HTL, ένα *ενδιάμεσο* (*intrinsic*) στρώμα εκπομπής και ένα *n-νοθευμένο* ETL. Οι ιδιότητες και τα πλεονεκτήματα των νοθευμένων υμενίων είναι τα εξής [25-29]:

- Παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα και άρα μικρές ωμικές απώλειες και ελάχιστη πτώση τάσης, έτσι οι διατάξεις έχουν πολύ χαμηλή τάση λειτουργίας (κοντά στο ενεργειακό χάσμα) και υψηλές αποδόσεις φωτεινής ισχύος.
- Δημιουργούν πολύ λεπτές περιοχές φορτίων χώρου και επιτρέπουν έτσι τη διέλευση των φορέων με φαινόμενο σήραγγας (tunneling) ή επιτυγχάνεται ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων ηλεκτροδίων/οργανικών υμενίων μέσω σχηματισμού διεπιφανειακών διπόλων λόγω της συσσώρευσης εκεί των φορέων που είναι σε περίσσεια (εξαιτίας της νόθευσης) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ωμικών επαφών ακόμα κι όταν υπάρχει μεγάλο ενεργειακό φράγμα με τα ηλεκτρόδια, έτσι ώστε να εξαλείφεται ο ενεργειακός περιορισμός στην επιλογή του υλικού των ηλεκτροδίων.
- Δεν απαιτούνται υπέρλεπτα υμένια έγχυσης/μεταφοράς φορέων, έτσι αποφεύγονται προβλήματα όπως βραχυκυκλώματα και επιτυγχάνονται σταθερότερες διατάξεις, ενώ δίνεται η δυνατότητα να μεταβληθεί κατάλληλα το πάχος των υμενίων έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στη διάταξη επηρεάζοντας κατά το δοκούν τα φαινόμενα οπτικών μικροκοιλοτήτων που επηρεάζουν την απόδοση απόξευξης του εκπεμπόμενου φωτός.

Τέλος, να σημειωθεί ότι είναι εν γένει πιο εύκολο να βρεθούν υλικά για νόθευση τύπου p από ότι για τύπου n λόγω του ότι το LUMO των οργανικών ημιαγωγών είναι συνήθως αρκετά υψηλό.



Σχήμα 1-12: Μηχανισμοί μοριακής νόθευσης (α) τύπου-p και (β) τύπου-n. Στην πρώτη περίπτωση η νοθευμένη ουσία (dopant) είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων ενώ στη δεύτερη ο δότης. Και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται ικανοποιητική αλληλεπικάλυψη των μοριακών τροχιακών των ενεργειακών επιπέδων της μήτρας και της νοθευμένης ουσίας.

Έτσι, ενδεικτικά, για εξελιγμένες p-i-n δομές OLED έχουν αναφερθεί αποδόσεις φωτεινής ισχύος 77 lm/W και 19.3 % εξωτερική κβαντική απόδοση σε φωτεινότητα 100 cd/m² και τάση 2.65 V [27], ενώ OLEDs λευκού φωτός με αποδόσεις συγκρίσιμες με εκείνες των λαμπτήρων φθορισμού (90

lm/W σε φωτεινότητα 1000 cd/m^2) επιτεύχθηκαν με αυτήν την τεχνολογία σε συνδυασμό με κατάλληλη επιλογή στρώματος εκπομπής και υποστρώματος υψηλού δείκτη διάθλασης και χρήση μιας προηγμένης περιοδικής δομής απόζευξης [28].

Β) Χρήση προηγμένων ETLs: Η ομάδα του Kido από το Πανεπιστήμιο της Yamagata στην Ιαπωνία έχει ασχοληθεί με το σχεδιασμό και τη σύνθεση οργανικών μορίων με ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υμένα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETLs) αλλά και παρεμπόδισης της διέλευσης των οπών (HBLs) [30]. Τα υλικά αυτά διαθέτουν χαμηλό επίπεδο LUMO, έτσι ώστε να διευκολύνουν την έγχυση των ηλεκτρονίων, χαμηλό επίπεδο HOMO για να εμποδίζουν τη διαφυγή των οπών από το στρώμα εκπομπής, υψηλό επίπεδο ενέργειας τριπλής κατάστασης, ET, για να μη γίνεται εύκολα μεταφορά ενέργειας από τα εξιτόνια τριπλής κατάστασης που σχηματίζονται στο στρώμα εκπομπής, και υψηλές τιμές ευκινησίας ηλεκτρονίων. Έτσι, για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας πολυλειτουργικά υμένα ενώσεων 2-φαινυλοπυριμιδίνης κατασκεύασαν OLEDs πράσινου χρώματος βασισμένων στο σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ με την εντυπωσιακή απόδοση ισχύος 128 lm/W και φωτεινή απόδοση 105 cd/A στις 100 cd/m^2 και αντίστοιχα 96 lm/W και 99 cd/A στις 1000 cd/m^2 [31]. Γενικά, είναι δύσκολο να συνδυαστούν όλες οι προαναφερθείσες προδιαγραφές σε ένα υλικό, ειδικά στην περίπτωση που τα ενεργειακά του επίπεδα πρέπει να συνδυαστούν με φωσφορίζοντες φωτοεκπομπούς μεγάλου χάσματος. Συνήθως, υλικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα και αντίστοιχα υψηλές ενέργειες απλής και τριπλής κατάστασης έχουν μειωμένη π-συζυγία και άρα χαμηλότερες ευκινησίες ηλεκτρονίων και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψιν στο σχεδιασμό των μορίων ώστε να γίνει ο κατάλληλος συμβιβασμός στις βέλτιστες ιδιότητες. Συνεπώς, είναι πολύ ενδιαφέροντα τα αποτελέσματα σε μπλε OLEDs βασισμένες στο σύμπλοκο $\text{Flr}(\text{pic})$ με χρήση ισομερών ενώσεων τριφαινυλοβενζολίου με περιφερειακούς δακτυλίους πυριδίνης για τις οποίες αναφέρθηκε απόδοση ισχύος 45.7 lm/W και εξωτερική κβαντική απόδοση 24.9% σε τάση 3.82 V στις 100 cd/m^2 και αντίστοιχα 34.5 lm/W και 22% σε τάση 4.47 V στις 1000 cd/m^2 [32]. Τέλος, με χρήση μορίων βασισμένων σε ενώσεις τριαζίνης με περιφερειακά μόρια πυριδίνης κατάλληλης γεωμετρίας επιτεύχθηκαν εξαιρετικά χαμηλές τάσεις λειτουργίας (2.42 V στις 100 cd/m^2) σε πράσινες OLEDs βασισμένων στο σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ και τάση ανοίγματος (turn-on) μικρότερη κατά $0.1\text{-}0.2 \text{ V}$ από την θεωρητικά ελάχιστη τάση που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του φωτοεκπομπού, $h\nu/e$ [33].

Γ) Τροποποίηση της ανόδου: Οι υψηλότερες αποδόσεις έως σήμερα έχουν αναφερθεί για διατάξεις με κατάλληλα τροποποιημένο ηλεκτρόδιο ανόδου. Έτσι, οι Helander et al. με έδρα τον Καναδά εισήγαγαν το χλωριωμένο ITO (Cl-ITO) ως ένα εξαιρετικά σταθερό ηλεκτρόδιο ανόδου, το οποίο διαθέτει έργο εξόδου μεγαλύτερο από 6.1 eV , ενώ η επιφανειακή του τραχύτητα, η διαφάνεια και η αγωγιμότητά του παραμένουν ίδιες με το κλασικό ITO [34]. Το Cl είναι αρκετά ηλεκτραρνητικότερο από το In, έτσι ο δεσμός In-Cl που σχηματίζεται κατά την επεξεργασία-τροποποίηση του ITO είναι πολικός και αυτό ισοδυναμεί με ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων κατά μήκος της επιφάνειας, καταλήγοντας σε πολύ υψηλότερο έργο εξόδου. Οι διατάξεις με την άνοδο Cl-ITO παρουσιάζουν εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις 29.1% (93 cd/A) στις 100 cd/m^2 , 29.2% (94 cd/A) στις 1.000 cd/m^2 και 25.4% (81 cd/A) στις 10.000 cd/m^2 . Βελτιώνοντας με κατάλληλους οπτικούς φακούς την απόζευξη του φωτός οι αποδόσεις αυξάνουν ακόμα περισσότερο για τις ίδιες διατάξεις (εξωτερική κβαντική απόδοση 54% στις 1.000 cd/m^2 , 50% at 10.000 cd/m^2 και 35% στις 100.000 cd/m^2 , ενώ η μέγιστη απόδοση ισχύος είναι 230 lm/W).

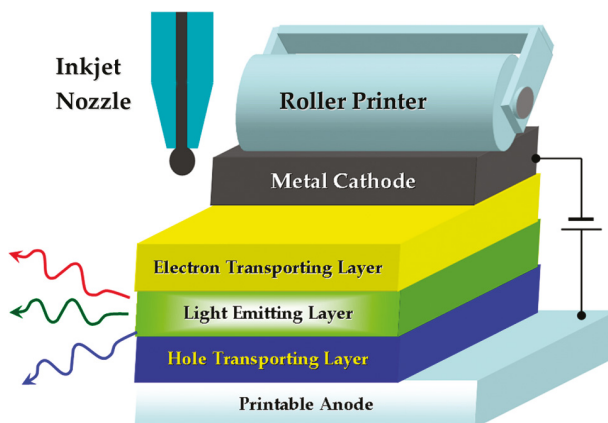
Επίσης, αντικατάσταση του ITO από κατάλληλα τροποποιημένα υμένα γραφενίου οδήγησε σε κατασκευή OLED εξαιρετικά υψηλών αποδόσεων τόσο με φθορίζοντες όσο και με φωσφορίζοντες

φωτοεκπομπούς [35]. Συγκεκριμένα αναφέρθηκαν μέγιστες αποδόσεις ισχύος και φωτεινότητας ίσες με 102.7 lm/W και 98.1 cd/A για φωσφορίζουσες OLEDs και για φθορίζουσες OLEDs αντίστοιχα 37.2 lm/W και 30.2 cd/A όπως και 16.3 cd/A για φθορίζουσα OLED λευκού φωτός, όλες εναποτιθέμενες πάνω σε πλαστικό, ευέλικτο υπόστρωμα πολύ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) [poly(ethylene terephthalate), PET].

1.5.2 Οργανικές διόδους εκπομπής φωτός που κατασκευάζονται με εναπόθεση των υλικών από διάλυμα

Το βασικό πλεονέκτημα των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός σε σχέση με τις ηλεκτρονικές συσκευές που βασίζονται σε ανόργανους ημιαγωγούς είναι, όπως αναφέρθηκε στην αρχή του Κεφαλαίου 1 (§ 1.1), το χαμηλό κατασκευαστικό κόστος που προκύπτει, κυρίως, από τη σχετικά εύκολη κατασκευή τους, ειδικά όταν είναι εφικτή η εναπόθεση των υλικών από διάλυμα με την τεχνική της επίστρωσης με περιστροφή (spin-coating) ή με εκτύπωση μελάνης (inkjet printing) και, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται ευέλικτα υποστρώματα, με τεχνικές περιέλιξης (roll-to-roll/reel-to-reel, R2R) (Σχήμα 1-13).

Τα υλικά που μπορούν να εναποτεθούν από διάλυμα είναι, συνήθως, τα πολυμερή και τα δενδρομερή, ενώ τα μόρια μικρού μοριακού βάρους εναποτίθενται υπό προϋποθέσεις, γιατί έχουν την τάση να κρυσταλλώνουν και τα υμένια που προκύπτουν είναι κακής ποιότητας. Τα τελευταία χρόνια όμως νέες εξελιγμένες συνθετικές στρατηγικές και τεχνικές εναπόθεσης έχουν δημιουργήσει τις προϋποθέσεις για κατασκευή OLEDs βασισμένων σε μικρά μόρια εναποτιθέμενα από διάλυμα με αντίστοιχες αποδόσεις με αυτά που εναποτέθηκαν με εξάχνωση.



Σχήμα 1-13: Ενδεικτική δομή μιας OLED υψηλής απόδοσης, όπου όλα τα υμένια έχουν εναποτεθεί από διάλυμα με μεθόδους εκτύπωσης.

Γενικά, πάντως, οι αποδόσεις των πολυμερικών ή εναποτιθέμενων από διάλυμα υλικών είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές των διατάξεων που κατασκευάζονται με εξάχνωση. Η βασική αιτία είναι ότι σε αυτήν την περίπτωση είναι δυσκολότερο να κατασκευαστούν πολυστρωματικές διατάξεις υψηλής απόδοσης, καθώς η επίστρωση ενός δεύτερου υμενίου μπορεί να επηρεάσει το υποκείμενο υμένιο. Το πρόβλημα αυτό έχει επιλυθεί με τους εξής τρόπους:

1. Η εναπόθεση του επόμενου υμενίου γίνεται από **ορθογώνιους διαλύτες**, οι οποίοι δε διαλύουν το ήδη εναποτεθέν υμένιο. Στην περίπτωση αυτή χρειάζεται να σχεδιαστούν και να συντεθούν

οργανικά υλικά που να είναι διαλυτά σε υδατικούς ή άλλους πολικούς διαλύτες (συνήθως αλκοόλες).

2. **Με δημιουργία σταυροδεσμών** (cross-links) στα μόρια μετά από θερμική ή φωτοχημική επεξεργασία, με αποτέλεσμα να καθίστανται τα αντίστοιχα υμένα αδιάλυτα στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Για το σκοπό αυτό ενσωματώνονται στα μόρια ομάδες με κατάλληλες (φωτο)χημικές ιδιότητες (cross-linkers).

Τέλος, για να κατασκευαστούν OLEDs εξολοκλήρου από διάλυμα και να εξαλειφθεί εντελώς η αρκετά πιο πολυέξοδη χρήση της εξάχνωσης των υλικών σε περιβάλλον υψηλού κενού, πρέπει να ενσωματωθούν στις διατάξεις νέοι τύποι ηλεκτροδίων που να αντικαθιστούν το ευρέως χρησιμοποιούμενο ITO στην άνοδο και τα διάφορα μέταλλα στην κάθοδο [36].

Στην περίπτωση της αντικατάστασης του ITO οι προσπάθειες που έγιναν ήταν επιτυχημένες. Έτσι, ως ηλεκτρόδιο ανόδου έχουν προταθεί:

Α) Ενώσεις άνθρακα, όπως οι *νανοσωλήνες άνθρακα* (single wall carbon nanotubes, SWCNTs), οι οποίοι εναποτίθενται από σταθερή διασπορά τους σε κάποιο διαλύτη και -ειδικά για τα ευέλικτα υποστρώματα- αποτελούν πολύ καλύτερα ηλεκτρόδια ανόδου από το ITO, και το *γραφένιο*, το οποίο όμως χρήζει βελτίωσης ως προς την τελική του αγωγιμότητα όταν εναποτίθεται από διάλυμα.

Β) Πολυμερικά υλικά, τα οποία με κατάλληλη νόθευση ή επεξεργασία μπορούν να αποκτήσουν αυξημένη αγωγιμότητα, όπως το *πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολυ(σουλφονικό στυρόλιο)* [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) , PEDOT:PSS] και η *πολυανιλίνη* (polyaniline, PANI).

Γ) Ανόργανα υλικά, όπως για παράδειγμα, *διχαλκογενίδες μετάλλων μετάπτωσης επίπεδης δομής* (Layer-structure Transition Metal Dichalcogenides, LTMDs) του τύπου MX_2 , όπου M είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης της ομάδας IV (Ti, Zr, Hf), της ομάδας V (V, Nb ή Ta) ή της ομάδας VI (Mo, W), και X είναι ένα από τα στοιχεία S, Se ή Te. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν μονοστρωματικές δομές X-M-X και έχουν πολύ ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

Αντίθετα, στην κάθοδο είναι πιο δύσκολο να αποφευχθεί η εξάχνωση των μετάλλων σε διατάξεις υψηλής απόδοσης, γιατί τα μέταλλα χαμηλού έργου εξόδου, όπως οι αλκαλικές γαίες (Ca, Ba), είναι ασταθή σε διαλύματα ή διασπορές. Ενσωματώνοντας στη δομή της διάταξης ένα κατάλληλο ETL γίνεται εφικτή η χρήση μετάλλων σχετικά υψηλού έργου εξόδου στην κάθοδο, όπως ο άργυρος (Ag) και ο χρυσός (Au). Συγκεκριμένα, προτιμάται ο άργυρος λόγω κόστους, ο οποίος μπορεί να εναποτεθεί με τους εξής τρόπους εκτός από την εξάχνωση:

1. Μια παχύρρευστη πάστα (υψηλού ιξώδους) που αποτελείται από διασπαρμένα σωματίδια αργύρου διαμέτρου μερικών μη εναποτίθεται με την τεχνική της μεταξοτυπίας (screen printing), η οποία είναι συμβατή με διεργασίες περιέλιξης που περιλαμβάνουν ευέλικτα υποστρώματα.
2. Δημιουργία μελανιών αργύρου από διασπορά νανοσωματιδίων αργύρου σε οργανικούς διαλύτες χαμηλού ιξώδους και εναπόθεση με εκτύπωση μελάνης. Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι τα προκύπτοντα υμένα είναι μονωτικά λόγω των οργανικών επιφανειοδραστικών ουσιών που περιέχουν τα διαλύματα για να σταθεροποιούνται οι διασπορές και πρέπει να θερμανθούν σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (min 150 °C) για να αυξηθεί η αγωγιμότητά τους, πράγμα που δυσχεραίνει τη χρήση τους σε πολυμερικά υποστρώματα, π.χ. PET, τα οποία συνήθως έχουν χαμηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature, T_g).
3. Ηλεκτροχημική εναπόθεση με αναγωγή αλάτων αργύρου παρουσία κάποιου ισχυρού αναγωγικού μέσου.

1.5.2.1 Μη πολυμερικές οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός που εναποτίθενται από διάλυμα

Είναι γνωστό ότι τα πολυμερικά υλικά και γενικά τα μακρομόρια είναι υλικά χαμηλού σχετικά κόστους που είναι εύκολα επεξεργάσιμα, καθώς σχηματίζουν λεία και ομοιόμορφα υμένια με εναπόθεση από διάλυμα, ενώ τα υλικά μικρότερου μοριακού βάρους πλεονεκτούν ως προς την ευκολία της σύνθεσης και του επακόλουθου καθαρισμού τους. Για να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα αυτών των δύο υλικών, έγιναν προσπάθειες να συντεθούν υλικά μικρού μοριακού βάρους που να μπορούν να σχηματίσουν υμένια σε διάφορα υποστρώματα από διάλυμα. Για το λόγο αυτό, τα μόρια αυτά πρέπει να πληρούν τις παρακάτω βασικές προϋποθέσεις [37]:

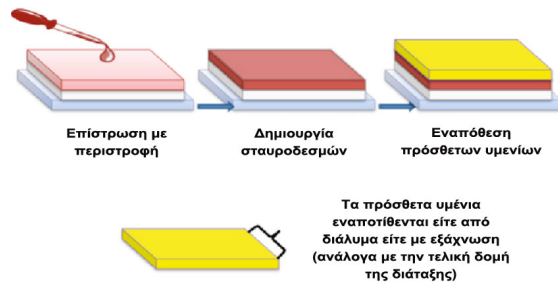
(α) να είναι ευδιάλυτα, για να διαλύονται σε κοινούς διαλύτες και

(β) να έχουν υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g), έτσι ώστε να παραμένουν άμορφα.

Κάποια από τα υλικά που παρουσιάστηκαν παραπάνω πληρούν αυτές τις προδιαγραφές και μπορούν να εναποτεθούν και από διαλύματά τους ή να αναμχθούν με κάποιο άμορφο πολυμερές. Τα περισσότερα, όμως, χρειάζονται κάποιες τροποποιήσεις χημικές στη μοριακή τους δομή έτσι ώστε να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητές τους. Έτσι, για παράδειγμα, ενσωμάτωση αλκυλ- ή αλκοξυ- ομάδων στα μόρια βελτιώνει τη διαλυτότητά τους. Η αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης είναι πιο πολύπλοκη συνθετικά. Γενικά, τα μόρια πρέπει να μην είναι επίπεδα και να περιέχουν άκαμπτες (rigid) ομάδες, όπως διφαινύλια, ναφθαλένια, φλουορένια, καρβαζόλια και φαινοθειαζίνες, καθώς και μεγαλύτερο μέγεθος μορίου. Ενδεικτικά [37]:

- ως HTLs χρησιμοποιούνται μόρια φαινυλαμίνων (βλ. Σχήμα 1.9), γνωστά για τη μεγάλη ευκινησία οπών και
- ως ETLs χρησιμοποιούνται παράγωγα οξαδιαζολίου, τριαζόλες, βενζιμιδαζόλες, πυριδίνες (βλ. Σχήμα 1.8).

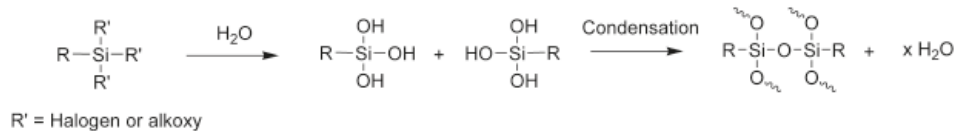
Τα μόρια αυτά τροποποιούνται είτε με ενσωμάτωση σπειροειδών (*spiro*) συνδέσμων είτε με δημιουργία ακτινωτών (*starburst*) δομών που παρέχουν στερική προστασία και αυξημένο T_g , ενώ η κρυστάλλωση μπορεί επίσης να αποφευχθεί με εισαγωγή δενδριτικών υποκαταστατών, π.χ. σε μόρια μπλε και κόκκινων φθοριζουσών ενώσεων όπως τα παράγωγα των ανθρακενίων και του βενζοθειαδιαζολίου, αντίστοιχα [36]. Τέλος, η ομάδα του Shirota, από την Ιαπωνία έχει ασχοληθεί εκτενώς με τα λεγόμενα «μοριακά γυαλιά» ή άμορφα μοριακά υλικά, τα οποία έχουν ισότροπες και ομοιογενείς ιδιότητες λόγω έλλειψης ορίων κόκκων (*grain boundaries*) [38]. Αυτά είναι μόρια που συναποτελούνται από διάφορα μικρότερα μόρια και οι ογκώδεις υποκαταστάτες αυξάνουν το μέγεθος του μορίου καθιστώντας την άμορφη κατάσταση σταθερή και αυξάνοντας το T_g . Με αυτή τη στρατηγική και δεδομένου ότι οι μη επίπεδες δομές εμποδίζουν την εύκολη οργάνωση των μορίων (*packing*) και άρα την κρυστάλλωση, συνέθεσαν διάφορα ακτινωτά (*starburst*) μόρια με εκτεταμένα π ηλεκτρόνια, τρις(ολιγοφαινυλενυλ)αμίνες, εκτεταμένα π-συστήματα με ολιγοθειοφάνια και αζοβενζολικές ομάδες κλπ.



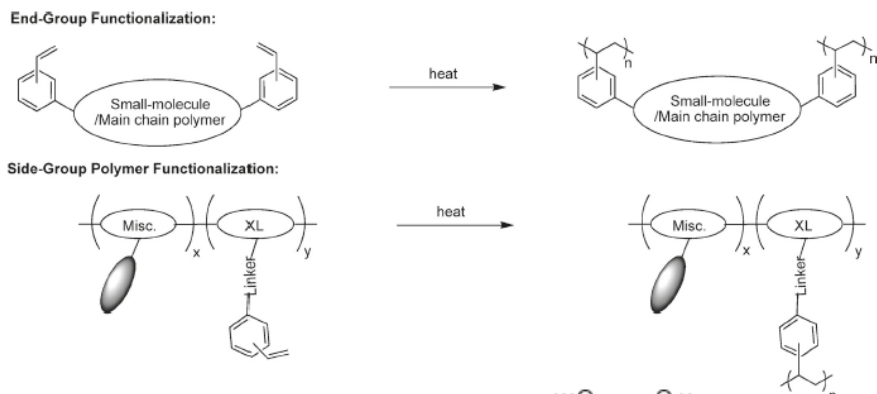
Σχήμα 1-14: Μεθοδολογία για δημιουργία πολυστρωματικών δομών με δημιουργία σταυροδεσμών σε υμένια που εναποτίθενται από τα διαλύματα των υλικών που τα αποτελούν.

Παρ' όλα αυτά, για να αυξηθεί η απόδοση των διατάξεων απαιτούνται πολυστρωματικές δομές (τουλάχιστον τριστρωματικές), πράγμα το οποίο αποτελεί μια κατασκευαστική δυσκολία στην περίπτωση της εναπόθεσης από διάλυμα. Έτσι, για τις περιπτώσεις που δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιούνται εναλλάξ ορθογώνιοι διαλύτες, εισήχθη η προσέγγιση της δημιουργίας σταυροδεσμών με κατάλληλη επεξεργασία του υμενίου μετά την εναπόθεση, έτσι ώστε αυτό να καταστεί αδιάλυτο στο διαλύτη του επόμενου υμενίου (συνήθως αδιάλυτα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες) (Σχήμα 1-14). Για το λόγο αυτό ενσωματώνονται κατάλληλες ομάδες στα μόρια, όπως (βλ. Σχήμα 1-15) [39]:

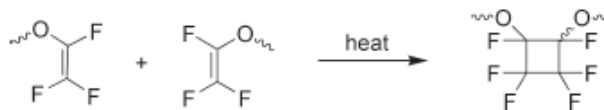
(α) Δημιουργία σταυροδεσμών σε σιλοξάνια



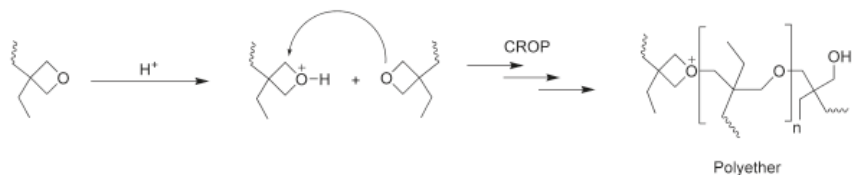
(β) Θερμικά υποκινούμενη δημιουργία σταυροδεσμών σε μόρια ή πολυμερή τροποποιημένα με ομάδες στυρενίου



(γ) Θερμική 2+2 κυκλοπροσθήκη σε έναν τριφθοροβινυλαιθέρα



(δ) Κατιοντικός πολυμερισμός οξετανών



Σχήμα 1-15: Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας σταυροδεσμών για το κάθε χημικό είδος.

(α) *σιλοξάνια*: η υδρόλυση αλογονο- ή αλκοξυσιλανίων, η οποία συχνά μπορεί να είναι και αυθόρμητη σε συνθήκες περιβάλλοντος, ακολουθείται από αντίδραση συμπύκνωσης των σιλανολών καταλήγοντας σε Si-O-Si δεσμούς

(β) *στυρένια*: αντίδραση ριζικού ή ανιοντικού πολυμερισμού που γίνεται θερμικά

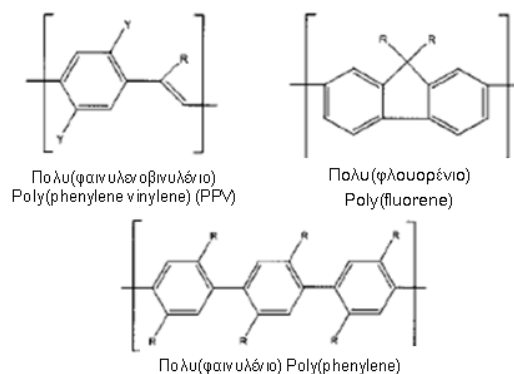
(γ) *ακρυλικά*: αντίδραση ριζικού πολυμερισμού που γίνεται θερμικά ή φωτοχημικά με έκθεση σε ακτινοβολία UV και χρήση φωτοευαίσθητοποιητή

(δ) *τριφθοροβινυλαιθέρες (trifluorovinylether, TFVE)*: αντίδραση κυκλοπροσθήκης που καταλήγει σε διμερισμό και γίνεται θερμικά

(ε) *οξετάνες*: αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (cationic ring-opening polymerization, CROP) που γίνεται φωτοχημικά με έκθεση σε ακτινοβολία UV και χρήση φωτοπαραγωγών οξέος καταλήγοντας στο σχηματισμό γραμμικών πολυαιθέρων.

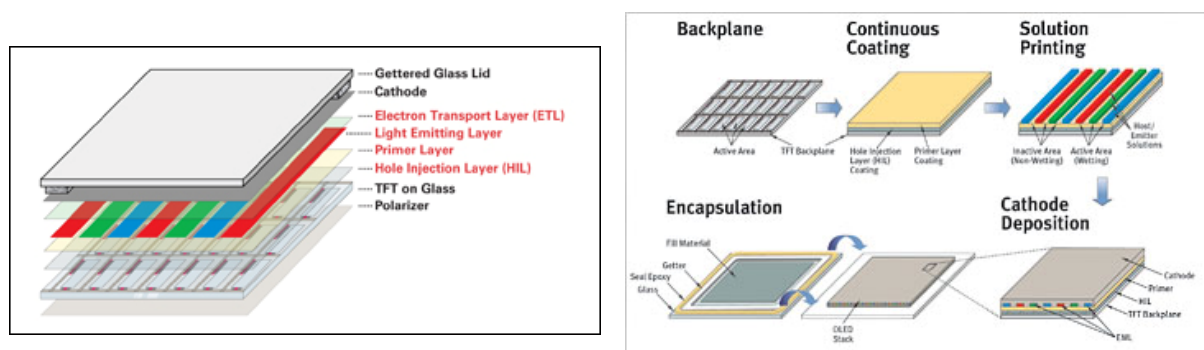
1.5.2.2 Πολυμερικές δίοδοι εκπομπής φωτός (PLEDs)

Τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτουν τα υλικά που απαρτίζουν μια εμπορική οργανική LED είναι μεταξύ άλλων η δυνατότητα εύκολης επεξεργασίας, η καθαρότητα (απουσία όσο το δυνατόν προσμίξεων), η θερμική σταθερότητα και σταθερότητα έναντι της οξειδωσης, το επιθυμητό χρώμα (ανά περίπτωση) εκπομπής, η ικανοποιητική απόδοση φωτεινότητας και η ισορροπημένη ευκινήσια ηλεκτρικών φορέων. Επίσης για εφαρμογές σε μεγάλες ή ευέλικτες επιφάνειες απαιτούνται υλικά που να είναι συμβατά με αντίστοιχες μεθόδους εναπόθεσης και να είναι οικονομικά. Η καταλληλότητα που παρουσιάζουν τα πολυμερικά υλικά για εναπόθεση σε διάφορα υποστρώματα από τα διαλύματά τους, καθώς και οι δυνατότητες που παρέχουν για σχηματοποίηση με τεχνικές εκτύπωσης μελάνης των εικονοστοιχείων (pixels) των τριών βασικών χρωμάτων (κόκκινο-πράσινο-μπλε, R-G-B) σε συνδυασμό με τις πολύ ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες οδήγησαν στην ανάπτυξη των πολυμερικών δίοδων εκπομπής φωτός (Polymer Light-Emitting Diodes, PLEDs). Η πρώτη PLED παρουσιάστηκε από την ομάδα του Richard Friend στο πανεπιστήμιο του Cambridge το 1990 και επρόκειτο για μια μονοστρωματική PLED βασισμένη στο φωτοεκπέμπον συζευγμένο πολυμερές (Light Emitting Polymer, LEP) πολυ(φαινυλενοβινυλένιο) [poly(phenylene vinylene), PPV], το οποίο είχε εναποτεθεί μεταξύ μιας ανόδου ITO και μιας καθόδου Αλουμινίου, ενώ οι δίοδοι είχαν μικρή απόδοση και χρόνο ζωής [5]. Έκτοτε έχουν βελτιωθεί αρκετά τόσο η αρχιτεκτονική της διάταξης όσο και τα υλικά αυτά καθαυτά. Έτσι, μεταξύ των πολυμερών που έχουν συντεθεί τις τελευταίες δεκαετίες και παρουσιάζουν υψηλή απόδοση φωταύγειας είναι τα παράγωγα - εκτός του PPV - των πολυ(φαινυλενίων), πολυ(φλουορενίων), πολυ(φαινυλοαιθυλενίων) κ.ά. (Σχήμα 1-16) [40].



Σχήμα 1-16: Χαρακτηριστικές ομάδες φθοριζόντων συζευγμένων πολυμερών.

Επίσης έχουν διερευνηθεί πολυμερή των οποίων η χρωμοφόρα ομάδα δε βρίσκεται στο βασικό σκελετό του μονομερούς αλλά στις πλευρικές αλυσίδες, όπως για παράδειγμα το πολυ(βινυλοκαρβαζόλιο). Όλα αυτά τα υλικά συνδυάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των κοινών πολυμερών, που επιτρέπουν την εύκολη εναπόθεση και επεξεργασία των λεπτών υμενίων τους, με ευνοϊκές για τη λειτουργία των διόδων ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν προς την επιθυμητή κατεύθυνση (π.χ. χρώμα εκπομπής) με κατάλληλες συνθετικές παρεμβολές. Επιπλέον, βελτιστοποίηση της διαδικασίας σύνθεσης και καθαρισμού των πολυ(φλουορενίων) επιτεύχθηκε στα εργαστήρια της *Dow Chemical Company* μέσω τροποποίησης της διαδικασίας πολυμερισμού κατά Suzuki [7].

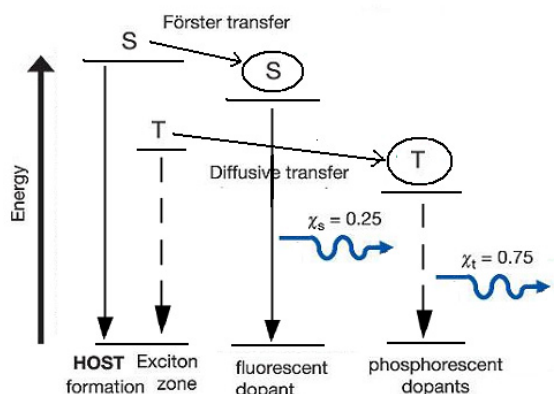


Σχήμα 1-17: (α) Δομή τυπικής PLED και (β) στάδια κατασκευής αυτής που ακολουθούνται από την *DuPont Displays* [41].

Στις μονοστρωματικές PLED, η απόδοση περιορίζεται από την έγχυση των ηλεκτρονίων και των οπών στα ηλεκτρόδια, καθώς το πολυμερικό υμένιο πρέπει να συνδυάζει κατάλληλες ηλεκτρικές (μεταφορά φορτίων) και οπτικές ιδιότητες (υψηλή απόδοση φωτοφωταύγειας). Κατά κανόνα, η επίτευξη ισορροπημένης έγχυσης και μεταφοράς φορτίων από ένα μόνο υλικό δεν είναι δυνατή καταλήγοντας σε αυξημένες τάσεις λειτουργίας και απώλειες στην απόδοση. Επιπλέον, δεδομένου ότι το συνηθέστερο υλικό ανόδου είναι το ITO, έχει παρατηρηθεί ότι οξυγόνο ή/και ιόντα μετάλλων μεταναστεύουν με την πάροδο του χρόνου κατά τη λειτουργία της διόδου στο πολυμερικό υμένιο και είτε προκαλούν χημικές καταστροφές (οξειδώσεις) είτε δρουν ως σημεία απόσβεσης του φθορισμού. Για το λόγο αυτό εισάγεται μεταξύ της ανόδου και του στρώματος εκπομπής ένα λεπτό υμένιο του αγώγιμου πολυμερούς PEDOT:PSS, το οποίο επιβραδύνει αισθητά τη μετανάστευση των ανεπιθύμητων ιόντων λόγω του ότι το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται είναι μικρότερο από ότι θα ήταν σε ένα ημιαγώγιμο πολυμερές. Επιπρόσθετα, το υμένιο του PEDOT:PSS ευθυγραμμίζει και κάνει πιο λεία τη συνήθως τραχεία επιφάνεια του ITO, ενώ διευκολύνει την έγχυση των οπών, καθώς το έργο εξόδου του (5.2 eV) είναι πολύ κοντά στην ενέργεια του ανώτατου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) των περισσότερων πολυμερών (5-6 eV), προκύπτοντας έτσι τελικά διστρωματικές δομές. Ένα παράδειγμα των σταδίων κατασκευής μιας PLED παρουσιάζεται στο Σχήμα 1-17.

Οι PLEDs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το ρόλο που παίζει το πολυμερές στο στρώμα εκπομπής της διάταξης. Έτσι διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

1. Η εκπομπή φωτός γίνεται από το πολυμερές.
2. Το πολυμερές είναι νοθευμένο με φθορίζουσες/φωσφορίζουσες ουσίες και η εκπομπή φωτός γίνεται από αυτές με μηχανισμούς μεταφοράς της ενέργειας από την πολυμερική μήτρα (Σχήμα 1-18) [42]. Οι μηχανισμοί αυτοί θα αναλυθούν διεξοδικά στο Κεφάλαιο 2, § 2.2.3.

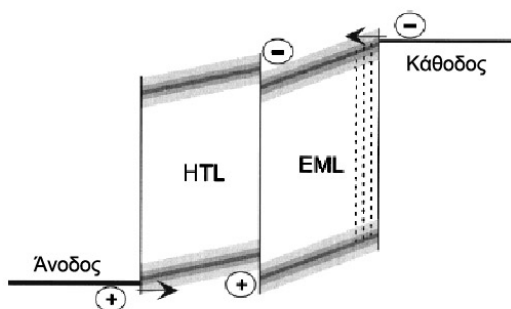


Σχήμα 1-18: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών εκπομπής φωτός σε μια πολυμερική LED είτε από την πολυμερική μήτρα είτε με μεταφορά της ενέργειας σε φθορίζοντες και φωσφορίζοντες εκπομπούς.

Σε ότι αφορά την κάθοδο προτιμώνται μέταλλα με όσο δυνατόν χαμηλότερο έργο εξόδου (βλ. Πίνακα 1-2) για να ταιριάζουν με την ενέργεια του κατωτάτου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) των περισσοτέρων συζευγμένων πολυμερών (<3.5 eV) (Σχήμα 1-19). Τα μέταλλα αυτά όμως (Ca, Ba κλπ.) είναι ασταθή, γιατί είναι εξαιρετικά δραστικά, έτσι για να απλοποιηθεί η κατασκευή της διάταξης επιλέγονται λιγότερο δραστικά αλλά μεγάλου έργου εξόδου μέταλλα (π.χ. Al, Ag), τα οποία σε συνδυασμό με κατάλληλα υμένια έγχυσης ηλεκτρονίων περιορίζουν τον ενεργειακό φραγμό (Schottky barrier) σε σχέση με το LUMO του πολυμερούς, καταλήγοντας πλέον σε τριστρωματικές δομές.

Πίνακας 1-2: Ηλεκτρονικές ιδιότητες τυπικών μεταλλικών ηλεκτροδίων [43]

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



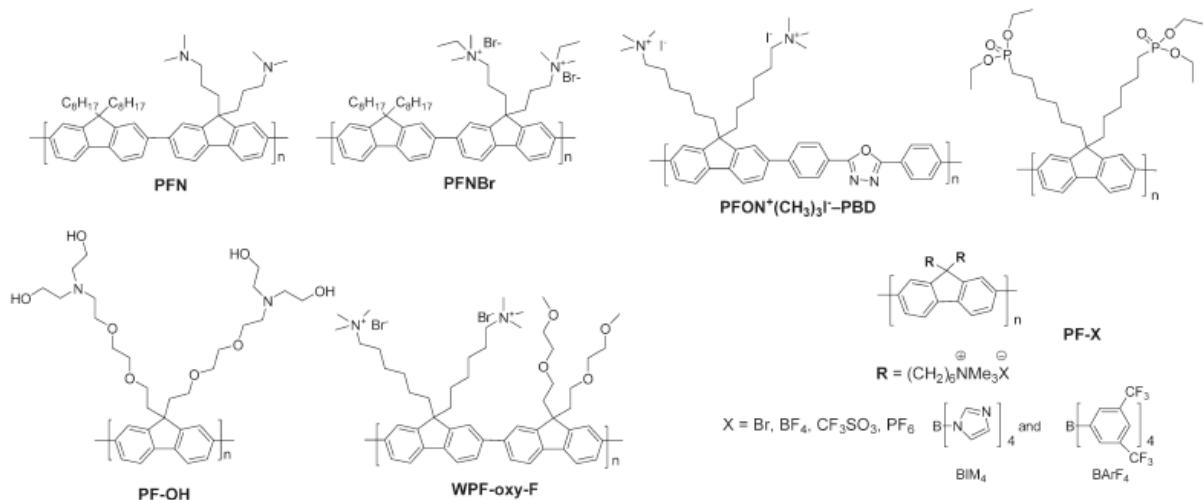
Σχήμα 1-19: Ενεργειακό διάγραμμα διστρωματικής PLED μετά από εφαρμογή ορθής πόλωσης.

Η απόδοση των PLEDs μπορεί να αυξηθεί με τις παρακάτω στρατηγικές:

A) Μίγματα πολυμερών με διαφορετικές ιδιότητες: Συνήθως αναμιγνύονται πολυμερή με διαφορετικές ιδιότητες μεταφοράς φορτίων. Έτσι, για παράδειγμα, μίγμα του συμπολυμερούς πολυ[(9,9-δι-*n*-οκτυλοφλουορενο-*alt*-βενζοθειαδιαζόλιο)] [poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-*alt*-benzothia diazole), F8BT], το οποίο λόγω της ομάδας του βενζοθειαδιαζολίου παρουσιάζει μεγάλη ευκινησία

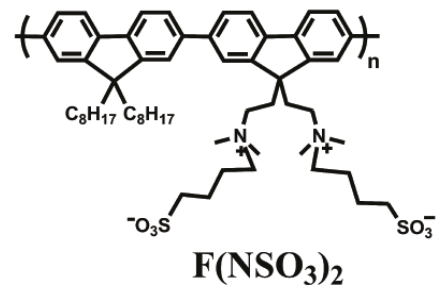
ηλεκτρονίων και ευνοεί την έγχυση τους από την κάθοδο, με το συμπολυμερές πολύ(9,9-δι-*n*-οκτυλοφλουορενο-*alt*-(1,4-φαινυλενο-((4-*sec*-βουτυλοφαινυλο)ιμινο)-1,4-φαινυλένιο) [poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-*alt*-(1,4-phenylene-((4-*sec*-butylphenyl)imino)-1,4-phenylene), TFB], το οποίο λόγω των ομάδων τριαρυλαμίνης ευνοεί τη μεταφορά των οπών, σε διατάξεις με δομή ITO/F8BT:TFB/Ca/Al πετυχαίνει αποδόσεις της τάξης των 11 cd/A και 14 lm/W σε τάσεις 2.3 V [44].

Β) Κατάλληλα EILs: Ως τέτοια επιλέγονται συνήθως υλικά που διαλύονται σε διαλύτες ορθογώνιους ως προς το φωτοεκπέμπον πολυμερές (Σχήμα 1-20) [45]. Οι συζευγμένοι πολυηλεκτρολύτες (Conjugated Polyelectrolytes, CPEs) αποτελούν μια πολύ ελκυστική κατηγορία τέτοιων υλικών, καθώς αποτελούνται από μια π -συζευγμένη βασική αλυσίδα που τους παρέχει δυνατότητα μεταφοράς φορτίων και ιοντικές ομάδες στις πλευρικές αλυσίδες που τα κάνουν διαλυτά σε υδατικούς ή αλκοολικούς διαλύτες [46]. Οι συζευγμένοι πολυηλεκτρολύτες μπορεί να είναι ανιοντικοί ή κατιοντικοί, ενώ ο μηχανισμός στον οποίο βασίζεται η ενισχυμένη έγχυση ηλεκτρονίων από τα λεπτά υμένιά τους αποδίδεται τόσο στην ιοντική φύση τους όσο και στο ευνοϊκό δίπολο που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια με την κάθοδο και μειώνει το φραγμό δυναμικού [47].



Σχήμα 1-20: Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών (ουδέτερων και κατιοντικών συζευγμένων πολυμερών) που διαλύονται σε υδατικούς/αλκοολικούς διαλύτες και χρησιμοποιούνται ως EILs/ETLs σε PLEDs [36].

Επειδή όμως, όπως θα αναλυθεί παρακάτω (§ 1.5.2.3), η εισαγωγή αντισταθμιστικών ιόντων (counterions), που χρησιμεύουν στη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας του φορτίου στις φορτισμένες αλυσίδες των CPEs, ευθύνεται για καθυστερήσεις στη λειτουργία της διάταξης λόγω της αργής κίνησης των ιόντων στο πολυμερικό υμένιο, αναπτύχθηκε πρόσφατα από την ομάδα του Friend στα *Cavendish Laboratories* του Πανεπιστημίου του Cambridge στην Αγγλία ένα διϊοντικό (zwitterionic) CPE (Σχήμα 1-21) που χρησιμοποιήθηκε ως EIL σε PLEDs με δομή ITO/F8BT/CPE/Al, όπου F8BT είναι ένα κίτρινο συμπολυμερές που χρησιμοποιείται ως φωτοεκπέμπον πολυμερές (Light-Emitting Polymer, LEP). Στη διάταξη αυτή επιτεύχθηκε απόδοση φωτεινότητας περίπου 10 cd/A, η οποία ήταν



Σχήμα 1-21: Ο βελτιωμένος τύπος συζευγμένου διϊοντικού (zwitterionic) πολυηλεκτρολύτη που δε διαθέτει ελεύθερα ιόντα.

πολύ καλύτερη από ότι σε διατάξεις χωρίς το CPE EIL και συγκεκριμένα διπλάσια από διάταξη με κάθοδο Ca/Al (χαμηλού έργου εξόδου) και μια τάξη μεγέθους πάνω από διάταξη με κάθοδο Al, ενώ η απόκριση της διάταξης ήταν πολύ γρήγορη [48]. Η εταιρεία Cambridge Display Technology (CDT) που συνεργάζεται στενά με την προαναφερθείσα ερευνητική ομάδα ανακοίνωσε πρόσφατα τις καλύτερες αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στα εργαστήριά της για τα τρία βασικά χρώματα και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1-3.

Πίνακας 1-3: Πρόσφατα αποτελέσματα κόκκινων, πράσινων και μπλε PLEDs που ανακοινώθηκαν από την Cambridge Display Technology (CDT) με δόμή ITO (45 nm)/HIL (50-65 nm)/Interlayer (20 nm)/LEP (60-75 nm)/κάθοδος χαμηλού έργου εξόδου [49].

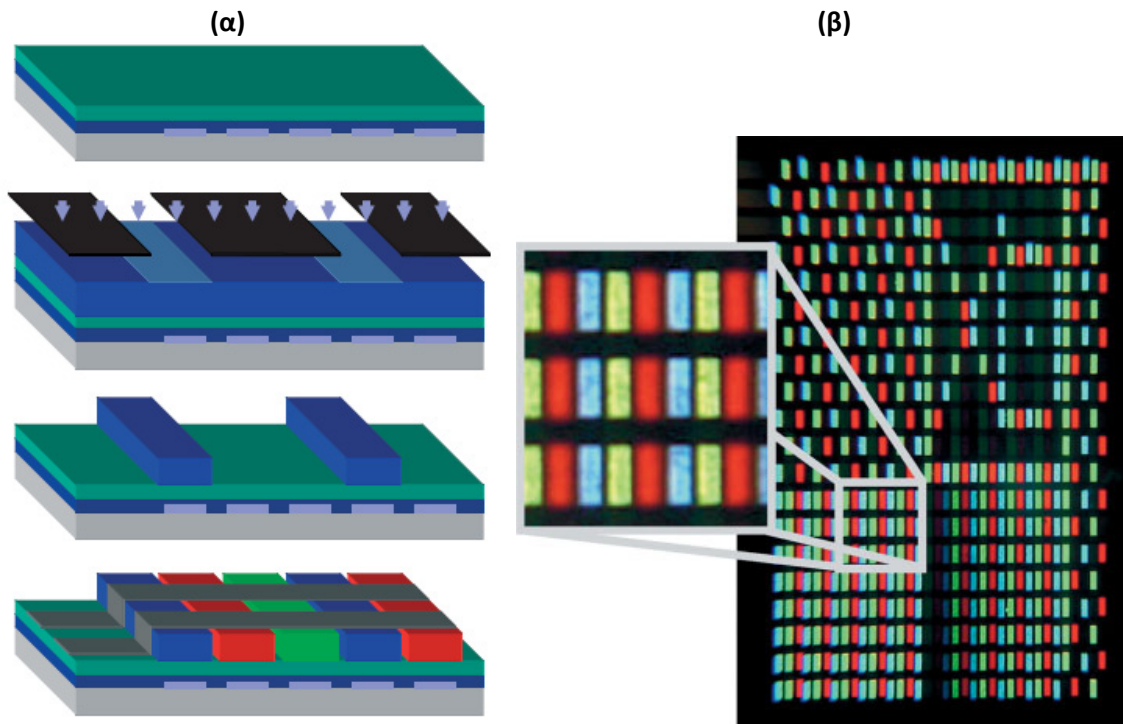
Spin/BE data @1000cd/m ²	Red			Green			Blue		
Efficiency [cd/A]	11	19	31	53	59	43	9.4	5.2	6.3
Colour (C.I.E. x,y)	x=0.67 y=0.32	x=0.65 y=0.35	x=0.62 y=0.38	x=0.31 y=0.64	x=0.32 y=0.63	x=0.44 y=0.55	x=0.14 y=0.14	x=0.15 y=0.13	x=0.15 y=0.12
Lifetime* [hrs]	200k	275k	352k	236k	227k	284k	20k	21k	14k
Vd [V]	6.0	4.1	4.2	4.8	4.8	4.9	4.5	4.8	4.8

Lifetime estimated from acceleration test.

Γ) Πολυστρωματικές δομές με δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων: Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των μορίων μικρού μοριακού βάρους που εναποτίθενται από διαλύματα, για να κατασκευαστούν πολυστρωματικές δομές, όπου το κάθε υμένιο εκτελεί συγκεκριμένη λειτουργία, πρέπει τα διαδοχικά υμένια να είναι διαλυτά σε διαφορετικούς διαλύτες, έτσι ώστε η επίστρωση ενός υμενίου να μη διαταράσσει το αμέσως προηγούμενο. Η δημιουργία σταυροδεσμών κάνει τα πολυμερή, όπως και τα μικρότερα οργανικά μόρια, αδιάλυτα σε συγκεκριμένους διαλύτες, στους οποίους πριν ήταν διαλυτά, και γι' αυτό το λόγο αποτελεί μια πολύ χρήσιμη τεχνολογική προσέγγιση για κατασκευή πολυστρωματικών δομών PLEDs υψηλών αποδόσεων. Επιπλέον, συνήθως, το υμένιο με τους σταυροδεσμούς παρουσιάζει υψηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης, T_g , που το καθιστά θερμικά σταθερότερο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της PLED και έτσι αυξάνεται ο χρόνος ζωής της διάταξης.

Προς αυτήν την κατεύθυνση έχει σημειώσει σημαντική ερευνητική πρόοδο την τελευταία δεκαετία η ομάδα του Klaus Meerholz από το Πανεπιστήμιο της Κολονίας σε συνεργασία με τη Merck OLED Materials GmbH και έχουν κατασκευαστεί με αυτόν τον τρόπο πολυστρωματικές PLEDs λευκού φωτός, οι οποίες είναι εξαιρετικά χρήσιμες σε εφαρμογές φωτισμού [50]. Συγκεκριμένα, έχουν προταθεί οι συγκεκριμένες τεχνολογίες δημιουργίας σταυροδεσμών:

1. Θέρμανση του πολυμερούς που εναποτίθεται μετά το υμένιο του PEDOT:PSS σε υψηλή θερμοκρασία (γύρω στους 200°C). Αυτό καθιστά το πολυμερές αδιάλυτο στους κοινούς οργανικούς διαλύτες (η λεγόμενη και «διαστρωματική μέθοδος», *interlayer (IL) method*) [51]. Με τη μέθοδο αυτή κατασκευάστηκαν πολυμερικές δίοδοι λευκού φωτός με δομή: ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/SYX (X nm)/B (Y nm)/Ba (4 nm)/Ag (150 nm), όπου SYX είναι το κίτρινο πολυμερές SY της Merck μετά τη θερμική κατεργασία και B είναι ένα μπλε πολυμερές πάλι της Merck. Οι διατάξεις είχαν μέγιστη φωτεινή απόδοση 6.1 cd/A στα 5 V και πολύ καλή ποιότητα λευκού χρώματος (CIE = 0.323,0.345 και CRI=84) με χρόνο ζωής μεγαλύτερο των 1200 ωρών.



Σχήμα 1-22: (α) Σχηματική αναπαράσταση της φωτολιθογραφικής διαδικασίας. Από πάνω προς τα κάτω: Αρχικά επιστρώνεται πάνω στο σχηματοποιημένο με ITO γυάλινο υπόστρωμα ένα υμένιο PEDOT:PSS και ένα HTL (παράγωγο της τριαρυλαμίνης) με ομάδες που είναι ικανές να δώσουν αντιδράσεις διασταύρωσης (crosslinkable). Στη συνέχεια, επιστρώνεται το μίγμα του μπλε πολυμερούς με τις προσαρτημένες οξετανομάδες και του φωτοπαραγωγού οξέος και το υμένιο εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία με χρήση κατάλληλα ευθυγραμμισμένης μάσκας. Κατόπιν κι αφού ακολουθήσει ένα στάδιο ήπιας θέρμανσης του υμενίου (soft-curing step), τα τμήματα που δεν έχουν εκτεθεί και άρα δεν έχουν σταυροδεσμούς διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες και απομακρύνονται αφήνοντας λωρίδες του μπλε πολυμερούς. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με κατάλληλη ευθυγράμμιση της μάσκας για τα υπόλοιπα χρώματα και τελικά προκύπτουν διαδοχικές λωρίδες μπλε-κόκκινου-πράσινου χρώματος. Τέλος, η διάταξη ολοκληρώνεται με εξάχνωση του μετάλλου της καθόδου μέσω μάσκας. (β) Φωτογραφία μιας τέτοιας οθόνης παθητικής μήτρας (passive matrix display) σε λειτουργία [52].

2. Αντίδραση φωτοπολυμερισμού με προσάρτηση οξετανομάδων στην αλυσίδα του συζευγμένου πολυμερούς. Η δημιουργία σταυροδεσμών γίνεται με ακτινοβολήση του πολυμερικού υμενίου με υπεριώδες φως παρουσία μικρής ποσότητας φωτοπαραγωγού οξέος (photoacid generator, PAG) που οδηγεί σε απελευθέρωση H^+ και κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (cationic ring-opening polymerization, CROP) της οξετάνης [53]. Επιπλέον της δυνατότητας εναπόθεσης διαδοχικών στρωμάτων πολυμερών από διάλυμα, η μέθοδος αυτή ενδείκνυται - με χρήση κατάλληλης μάσκας - και για σχηματοποίηση των εικονοστοιχείων διαφορετικών χρωμάτων (RGB pixels) με την τεχνική της φωτολιθογραφίας πετυχαίνοντας ικανή διακριτική ικανότητα στις προαπαιτούμενες διαστάσεις (διαστάσεις εικονοστοιχείων: $200 \mu m \times 600 \mu m$) (Σχήμα 1-22) [52]. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για επίτευξη λευκού φωτός από διαδοχικά μπλε-κόκκινα-πράσινα υμένια. Η ίδια στρατηγική μπορεί να εφαρμοστεί και σε φωσφορίζοντες εκπομπούς, όπως σύμπλοκα του Ιριδίου στα οποία έχουν προσαρτηθεί κατάλληλες οξετανομάδες, με σκοπό να επιστρωθεί από πάνω κατάλληλο ETL για επίτευξη ισορροπημένης έγχυσης φορέων σε διατάξεις υψηλής απόδοσης. Η περίπτωση αυτή παρουσιάζει περισσότερες τεχνικές δυσκολίες, αφού η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις οπτικές ιδιότητες του συμπλόκου, ενώ η αύξηση της ποσότητας του PAG επιφέρει σημαντική απόσβεση του φθορισμού [54].

Εναλλακτικά, ο φωτοπαραγωγός οξύς μπορεί να παραληφθεί εντελώς, καθώς το ρόλο αυτό μπορεί να παίξει το όξινο PSSH που προϋπάρχει σε περίσσεια στο υμένιο έγχυσης οπών του εμπορικά διαθέσιμου PEDOT:PSS και μετά από θερμική κατεργασία απελευθερώνει H^+ , το οποίο επιτρέπει την έναρξη του CROP (*PEDOT-initiated cross-linking, PIX*) [55]. Επιπλέον, επειδή η όλη διεργασία γίνεται σε αδρανείς συνθήκες (περιβάλλον αζώτου), δε λαμβάνει χώρα τερματισμός του μηχανισμού CROP και έτσι μπορούν να εναποτεθούν διαδοχικά από διάλυμα πολλά υμένια εφόσον διαθέτουν τις κατάλληλες ομάδες για να σχηματίσουν σταυροδεσμούς (*layer-by-layer cross-linking, LBLX*). Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι η επιφάνεια του πολυμερούς που επιστρώνεται πάνω από το PEDOT:PSS ακολουθεί ακριβώς την τοπογραφία του υμενίου του τελευταίου, καθώς στην ουσία πρόκειται για «ζωντανό» πολυμερισμό που προχωράει προς τα πάνω (μακριά από το PEDOT) μέσω ενός δραστικού μετώπου, ενώ η παράλειψη του PAG φαίνεται ότι οδηγεί σε κατασκευή διατάξεων με μεγαλύτερους χρόνους ζωής.

Τέλος, πρόσφατα προτάθηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα μια παραλλαγή της τελευταίας αυτής μεθόδου (PIX) για την απλοποιημένη κατασκευή διστρωματικών διατάξεων, που αποκαλείται επιφανειακά υποκινούμενος διαχωρισμός φάσης (*surface-initiated phase separation, SIPS*) [56]. Σύμφωνα με αυτήν, η εναπόθεση μίγματος δύο πολυμερών πάνω από το υμένιο του PEDOT:PSS, από τα οποία μόνο το ένα διαθέτει ομάδες που δύνανται να σχηματίσουν σταυροδεσμούς κατά την αντίδραση με οξύ, και η ακόλουθη θέρμανση του υμενίου αυτού, επιφέρουν τον αυθόρμητο διαχωρισμό φάσεων των δύο υλικών, με το πολυμερές που έχει σχηματίσει σταυροδεσμούς να βρίσκεται προς τη μεριά του PEDOT και το άλλο πολυμερές να έχει μεταφερθεί στην επιφάνεια του υμενίου, σχηματίζοντας έτσι στην ουσία δύο διακριτά υμένια (HTL/EML) με μία μόνο εναπόθεση.

1.5.2.3 Πολυμερικά φωτοεκπέμποντα ηλεκτροχημικά κελιά (PLECs)

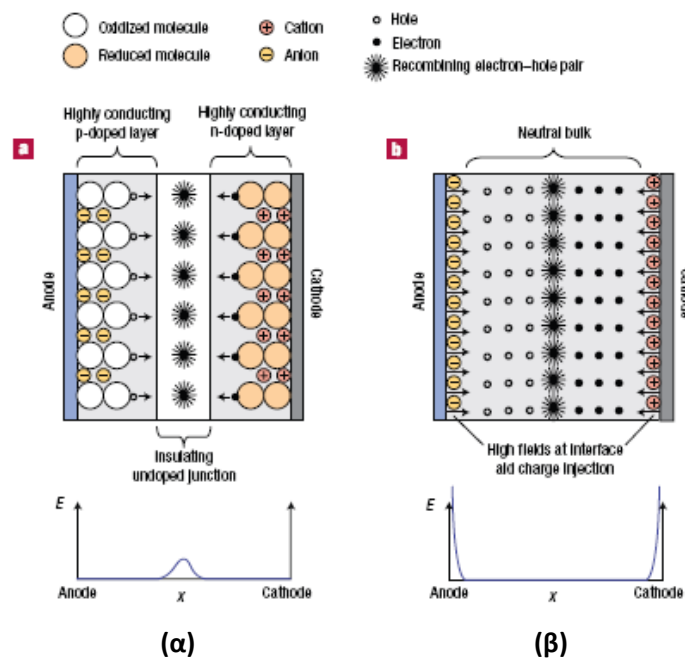
Τα πολυμερικά φωτοεκπέμποντα ηλεκτροχημικά κελιά (Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, PLECs) διαφέρουν δομικά από τις πολυμερικές διόδους εκπομπής φωτός (PLEDs) ως προς το ότι το στρώμα εκπομπής αποτελεί έναν «μικτό αγωγό», περιλαμβάνει δηλαδή φορείς αγωγιμότητας τόσο πρώτου είδους (ηλεκτρόνια/οπές) όσο και δευτέρου είδους (ιόντα). Έτσι, στην απλούστερη δομή αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (το ένα συνήθως διαφανής άνοδος ITO, και κάθοδος Αλουμινίου) και ανάμεσά τους το μίγμα ενός συζευγμένου πολυμερούς που άγει τα ηλεκτρόνια ή/και τις οπές, ενός ιοντικού αγωγού και ενός άλατος. Στην πρωταρχική του δομή ως ιοντικός αγωγός χρησιμοποιήθηκε η πολυ(αιθυλενογλυκόλη) [poly(ethylene glycole), PEG] και ένα άλας του Λιθίου (τριφλικό Λίθιο, Lithium triflate), ενώ το φωτοεκπέμπον πολυμερές ήταν ένα παράγωγο του πολυ(φαινυλενοβινυλενίου). Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα PLECs σε σχέση με τις PLEDs είναι τα εξής:

- (α) Υψηλή κβαντική απόδοση ηλεκτροφωταύγειας, καθώς η έγχυση των ηλεκτρονίων και των οπών είναι συμμετρική και ισορροπημένη (η μεταφορά τους περιορίζεται όμως από την ευκινησία των φορέων).
- (β) Χαμηλή τάση λειτουργίας και, σε συνδυασμό με το παραπάνω, υψηλή απόδοση ισχύος.
- (γ) Δυνατότητα λειτουργίας και εκπομπής φωτός τόσο με εφαρμογή ορθής όσο και ανάστροφης πόλωσης ή ακόμα και με εναλλασσόμενο ρεύμα.
- (δ) Χρήση υλικών ως ηλεκτρόδια που είναι σταθερά σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες, πράγμα που συνεπάγεται μείωση του κόστους κατασκευής.

(ε) Χρήση μεγαλύτερης γκάμας φωτοβόλων πολυμερών, τα οποία δεν προτιμώνται στις PLEDs λόγω της μεγάλης ενεργειακής διαφοράς των ενεργειακών επιπέδων τους από το έργο εξόδου των κοινών ηλεκτροδίων.

(στ) Το πάχος του στρώματος εκπομπής δεν είναι απαραίτητο να είναι πολύ λεπτό, πράγμα που απλοποιεί την κατασκευή τους θέτοντας λιγότερους περιορισμούς στην εναπόθεσή τους με τεχνικές εκτύπωσης μελάνης ή περιέλιξης (R2R).

Ο λόγος που παρουσιάζουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά γίνεται κατανοητός από την περιγραφή του μηχανισμού λειτουργίας τους. Βασικά υπάρχουν δύο πιθανοί μηχανισμοί που έχουν προταθεί για να εξηγήσουν τη λειτουργία τους (Σχήμα 1-23):



Σχήμα 1-23: Σχηματική αναπαράσταση των δύο προτεινόμενων μηχανισμών λειτουργίας των PLEDs, οι οποίοι διαφοροποιούνται ως προς την απόσταση από τα ηλεκτρόδια όπου μεγιστοποιείται το ηλεκτρικό πεδίο: (α) ηλεκτροχημικό μοντέλο, (β) ηλεκτροδυναμικό μοντέλο [57].

1. Το ηλεκτροχημικό μοντέλο [58], από το οποίο έχει πάρει και το όνομά της η διάταξη. Σύμφωνα με αυτό, η έγχυση ηλεκτρονίων και οπών από την κάθοδο και την άνοδο έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή και την οξειδωση τμημάτων του συζευγμένου πολυμερούς κοντά στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Ταυτόχρονα, ανιόντα (κατιόντα) του άλατος πλησιάζουν στις οξειδωμένες (ανηγμένες) αλυσίδες προς χάρην διατήρησης της ηλεκτρικής ουδετερότητας κι έτσι δημιουργούνται περιοχές με υψηλό βαθμό p- και n-ντοπαρίσματος που εκτείνονται ως τον κύριο όγκο του υμενίου. Οι περιοχές αυτές επιδεικνύουν υψηλή αγωγιμότητα (βλ. Κεφάλαιο 2, § 2.1.1), με συνέπεια η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/πολυμερούς να γίνεται ωμική, επιτρέποντας τη μέγιστη δυνατή έγχυση φορέων. Η γρήγορη διέλευση των ηλεκτρονίων και των οπών από τις n- και p-ντοπαρισμένες περιοχές αντίστοιχα οδηγεί στην επανένωσή τους κοντά στο μέσο του υμενίου με ακόλουθη εκπομπή ακτινοβολίας, έτσι η περιοχή αυτή απογυμνώνεται από φορείς και σχηματίζεται *in situ* μια p-n επαφή. Λόγω της υψηλής αγωγιμότητας στην περιοχή κοντά στα ηλεκτρόδια, το ηλεκτρικό πεδίο είναι μικρό στις ντοπαρισμένες περιοχές και η εξωτερικά εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού μειώνεται κατά μήκος της κεντρικής επαφής καταλήγοντας σε μεγιστοποίηση του ηλεκτρικού πεδίου στο μέσο της διάταξης.

2. Το ηλεκτροδυναμικό μοντέλο [59], σύμφωνα με το οποίο η εφαρμογή μιας εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης ωθεί μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης τα ανιόντα και τα κατιόντα προς την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα. Εξαιτίας της υψηλής ιοντικής πυκνότητας, μικρές κινήσεις ιόντων δημιουργούν ισχυρά ηλεκτρικά πεδία και τα ιόντα αναδιατάσσονται στον κύριο όγκο του υμενίου μέχρις ότου επιτευχθεί ισορροπία (steady state) και το ηλεκτρικό πεδίο μηδενιστεί στον κύριο όγκο του υμενίου. Υψηλό ηλεκτρικό πεδίο διατηρείται μόνο κοντά στα ηλεκτρόδια λόγω της παρεμπόδισης της περαιτέρω κίνησης των ιόντων και εκεί οφείλεται η ενίσχυση της έγχυσης φορέων ανεξαρτήτως του έργου εξόδου των ηλεκτροδίων.

Σε κάθε περίπτωση, το αποτέλεσμα είναι η ισορροπημένη έγχυση φορέων από τα ηλεκτρόδια, ανεξαρτήτως αρχικού θεωρητικού ενεργειακού φραγμού ανάμεσα σε αυτά και στα ενεργειακά επίπεδα του πολυμερούς, και συνεπώς επιτυγχάνεται υψηλή πυκνότητα ρεύματος και κβαντική απόδοση ηλεκτροφωταύγειας σε χαμηλές τάσεις. Συγκεκριμένα, εφόσον οι επαφές είναι ωμικές, η τάση ανοίγματος της δίοδου (δηλ. εκεί όπου αρχίζει να εκπέμπει φως) θα ισούται κατά προσέγγιση με το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς.

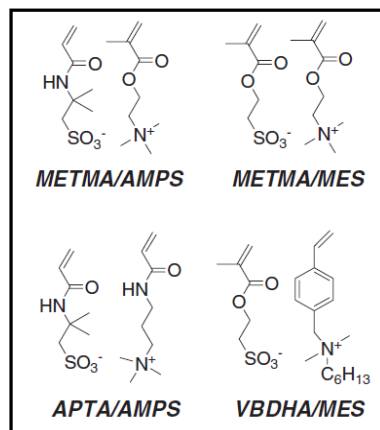
Το βασικότερο μειονέκτημα των διατάξεων αυτών είναι η σχετικά αργή απόκρισή τους ως προς τη σταθεροποίηση της έντασης φωτεινότητας κατόπιν εφαρμογής σταθερής τάσης, λόγω της κίνησης των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια. Αυτό καθιστά τα PLECs ακατάλληλα για εφαρμογές σε οθόνες, αλλά ταυτόχρονα πολύ ελκυστικά για εφαρμογές φωτισμού, όπου δεν έχει τόσο μεγάλη σημασία ο μεγάλος χρόνος απόκρισης όσο η μικρή ενεργειακή κατανάλωση (υψηλή απόδοση ισχύος) και το χαμηλό κόστος κατασκευής. Επίσης, ένα άλλο πρόβλημα των PLECs σχετίζεται με το διαχωρισμό φάσης που προκύπτει μεταξύ του πολικού μίγματος του ηλεκτρολύτη και του σχετικά μη πολικού συζευγμένου πολυμερούς.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των PLECs μπορούν να βελτιωθούν με τους ακόλουθους τρόπους:

A) Σταθεροποίηση των ιόντων στην επαφή p-n: Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της αργής απόκρισης των PLECs, έγιναν προσπάθειες να «κολλήσουν» τα ιόντα κοντά στα ηλεκτρόδια, έτσι ώστε να μην ανακατανέμονται στον κυρίως όγκο μόλις αφαιρεθεί η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού. Οι βασικές στρατηγικές που ακολουθήθηκαν περιλαμβάνουν:

1. Πάγωμα επαφών (Frozen junctions): Η επαφή p-n δημιουργείται σε υψηλή θερμοκρασία, όπου η ευκινησία των ιόντων είναι μεγάλη (θερμική κατεργασία της διάταξης σε θερμοκρασία υψηλότερη από την T_g του ιοντικού πολυμερικού αγωγού με ταυτόχρονη επιβολή σταθερής χαμηλής τάσης) [60]. Με ακόλουθη ψύξη της διάταξης, ενώ συνεχίζει να εφαρμόζεται τάση, τα ιόντα «παγώνουν» στα ηλεκτρόδια και μένουν εκεί. Έτσι η «παγωμένη» διάταξη PLEC συμπεριφέρεται ως PLED με την προϋπόθεση όμως ότι λειτουργεί σε θερμοκρασία χαμηλότερη από την T_g . Αν η T_g του ιοντικού πολυμερικού αγωγού είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τότε ουσιαστικά δεν υφίσταται περιορισμός στις συνθήκες λειτουργίας.

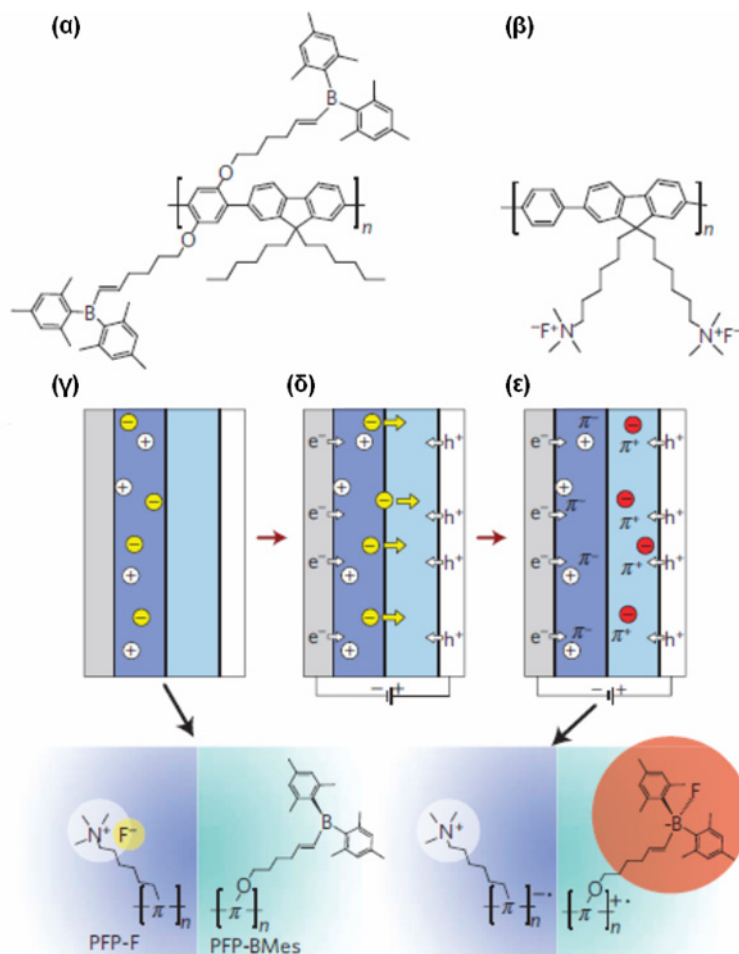
2. Δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των ιονομερών: Το άλας που χρησιμοποιείται συνήθως αντικαθίσταται από ένα ιονομερές, το οποίο δύναται να πολυμεριστεί με ριζικό πολυμερισμό [61]. Τέτοια ιονομερή περιέχουν ομάδες μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, ακρυλαμιδίου ή στυρολίου (Σχήμα 1-24) και ο πολυμερισμός τους



Σχήμα 1-24: Παραδείγματα ιονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με ριζικό πολυμερισμό.

δεν ξεκινάει με θέρμανση ή κάποιον άλλο εκκινητή αλλά από το ενεργό κέντρο του ηλεκτροχημικά νοθευμένου πολυμερούς λόγω της έγχυσης αντίθετων φορέων από τα ηλεκτρόδια. Παρ' όλα αυτά, οι διατάξεις αυτές έχουν σχετικά χαμηλές πυκνότητες ρεύματος λόγω της μειωμένης αγωγιμότητας (μικρή έκταση ντοπαρίσματος) που οφείλεται στη χαμηλή ιοντική ευκινησία των ιονομερών.

3. Χημικά σταθεροποιημένα ιόντα: Πρόκειται για διστρωματικές διατάξεις που περιλαμβάνουν ένα υμένιο κατιοντικού συζευγμένου πολυηλεκτρολύτη (cationic CPE) και ένα υμένιο ουδέτερου συζευγμένου πολυμερούς με κατάλληλες ομάδες που έχουν τη δυνατότητα να αντιδρούν χημικά με τα αντισταθμιστικά ανιόντα (counter anions) του CPE που μεταναστεύουν προς τα εκεί με την επιβολή εξωτερικού πεδίου και να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς [62]. Το αποτέλεσμα είναι αντίθετα φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες κοντά σε κάθε ηλεκτρόδιο που δημιουργούν ωμικές επαφές και παραμένουν σταθερές με το χρόνο. Ο μηχανισμός λειτουργίας και τα υλικά με τις παραπάνω ιδιότητες φαίνονται στο Σχήμα 1-25.



Σχήμα 1-25: (α) Συντακτικός τύπος ουδέτερου (PFP-BMes) και (β) φορτισμένου συζευγμένου πολυμερούς μαζί με τα αντίθετα ιόντα που το συνοδεύουν (PFP-F). (γ-ε) Μηχανισμός λειτουργίας χημικά σταθεροποιημένης επαφής p-n: (γ) Πριν την εφαρμογή τάσης τα ιόντα βρίσκονται όλα στο υμένιο του συζευγμένου πολυηλεκτρολύτη (PFP-F). (δ) Με την εφαρμογή θετικής τάσης, τα ανιόντα φθορίου μεταναστεύουν στο γειτονικό υμένιο PFP-BMes, ενώ ηλεκτρόνια εγχέονται από την κάθοδο και οπές από την άνοδο. (ε) Τα ιόντα εξουδετερώνονται ηλεκτρικά από τους εγχεόμενους φορείς δημιουργώντας μια επαφή p-n. Τέλος, η αντίδραση των ιόντων φθορίου με το ουδέτερο πολυμερές σχηματίζει ένα νέο (δυσκίνητο) είδος, ενώ τα κατιόντα του τεταρτοταγούς αμμωνίου παραμένουν στην αρχική τους θέση [62].

Β) Χρήση καινοτόμων ηλεκτρολυτών: Έχει βρεθεί ότι ο μικρός χρόνος ζωής των PLECs οφείλεται (α) στην παράπλευρη ηλεκτροχημική αντίδραση μη αντιστρεπτής αναγωγής του ηλεκτρολύτη, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά έναντι της αντιστρεπτής νόθευσης n-τύπου του συζευγμένου πολυμερούς και λαμβάνει χώρα κοντά στην κάθοδο και (β) στην παράπλευρη χημική αντίδραση μεταξύ των εξιτονίων και του ηλεκτρολύτη, ο οποίος παραμένει στον κυρίως όγκο του υμενίου και συγκεκριμένα κοντά στη ζώνη εκπομπής φωτός, καταλήγοντας σε απόσβεση της ακτινοβολίας. Συνεπώς, οι προδιαγραφές που πρέπει να πληροί ένας «ιδανικός» ηλεκτρολύτης είναι οι εξής:

(α) Διευρυμένο ηλεκτροχημικό παράθυρο σταθερότητας, ιδιαίτερα σε ότι αφορά το δυναμικό αναγωγής του, έτσι ώστε να περικλείει το δυναμικό n- και p-νόθευσης του πολυμερούς.

(β) Υψηλή ευκινησία ιόντων και βελτιστοποίηση της συγκέντρωσής του στο μίγμα, έτσι ώστε η ζώνη εκπομπής (επαφή p-n) του υμενίου να μην περιέχει μόρια ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια λειτουργίας της διάταξης.

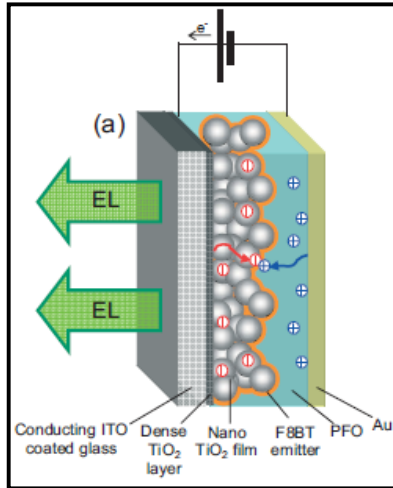
Χρησιμοποιώντας ένα τέτοιο καινοτόμο ηλεκτρολύτη [αιθοξυλικό τριμεθυλολπροπάνιο: τριφλικό Λίθιο, trimethylolpropane ethoxylate (TMPE):Lithium triflate (LiCF_3SO_3)] επιτεύχθηκε μέγιστη απόδοση φωτεινότητας ίση με 10.7 cd/A (για φωτεινότητα 1330 cd/m²), η απόδοση ισχύος για διατάξεις με μικρές διαφοροποιήσεις στα υλικά κατασκευής τους κυμάνθηκε μεταξύ 5.2 και 10.2 lm/W, ενώ ο χρόνος ζωής ήταν μεταξύ 770 και 1375 ώρες [63].

Μια άλλη ελκυστική κατηγορία ηλεκτρολυτών είναι τα λεγόμενα *ιοντικά υγρά* (*Ionic Liquids, ILs*) [64], τα οποία είναι άλατα που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και αποτελούνται συνήθως από κατιόντα ιμιδιαζολίου και τετραλκυλαμμωνίου, ενώ τα πολυμερικά ιοντικά υγρά (*Polymeric Ionic Liquids, PILs*) [65] διατηρούν επιπλέον τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών κάνοντας τα πιο ελκυστικά για εφαρμογή σε διατάξεις στερεάς κατάστασης. Αυτά τα υλικά πλεονεκτούν ως προς το ότι μπορούν άμεσα να αναμιχθούν με τα συζευγμένα πολυμερή και να σχηματίσουν ένα δυαδικό σύστημα που δεν παρουσιάζει μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσης, έχει πολύ καλή ιοντική αγωγιμότητα και έτσι οι διατάξεις παρουσιάζουν βελτιωμένες αποδόσεις σε σχέση με τα αρχικά χρησιμοποιούμενα τριαδικά μίγματα.

Γ) Χρήση ιοντικών φωσφοριζουσών οργανομεταλλικών συμπλόκων: Στοχεύοντας στη συνδυασμένη εκμετάλλευση της άκρως αποδοτικής εκπομπής από τριπλές καταστάσεις (φωσφορισμός) των οργανομεταλλικών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης με τις ιδιότητες των ιόντων στη λειτουργία των διατάξεων, η ομάδα του Γ. Μαλλιαρά από το Πανεπιστήμιο Cornell στις Η.Π.Α. εισήγαγε τα πρώτα ιοντικά οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Ρουθηνίου και του Οσμίου (*Ionic Transition Metal Complexes, i-TMCs*) [66,67]. Αργότερα, η ομάδα του Μ. Thompson από το Πανεπιστήμιο της Νότιας Καλιφόρνιας παρουσίασε μονοστρωματικά LECs βασισμένα σε ιοντικά σύμπλοκα του Ιριδίου που εκπέμπουν στα τρία βασικά χρώματα με μέγιστες εξωτερικές αποδόσεις 4.7, 6.9 και 7.4 % για την μπλε, πράσινη και κόκκινη διάταξη αντίστοιχα [68]. Τέλος, πρόσφατα, η ομάδα του Η. Bolink από το Πανεπιστήμιο της Βαλένθια στην Ισπανία παρουσίασε *απλά, φωτεινά, σταθερά και γρήγορα* LECs χρησιμοποιώντας ως στρώμα εκπομπής το μίγμα ενός ιοντικού συμπλόκου του Ιριδίου με ένα ιοντικό υγρό παράγωγο του μεθυλο-ιμιδιαζολίου [69]. Συγκεκριμένα οι μονοστρωματικές αυτές διατάξεις, όταν λειτουργούν με παλμούς ρεύματος συχνότητας 1000 Hz ανοίγουν σε χρόνους μικρότερους των δευτερολέπτων και διατηρούν φωτεινότητα μεγαλύτερη των 650 cd/m² και φωτεινή απόδοση περίπου 3.5 cd/A για πάνω από 4000 ώρες.

1.5.3 Υβριδικές δίοδοι εκπομπής φωτός (Hy-LEDs)

Οι υβριδικές δίοδοι εκπομπής φωτός (hybrid LEDs, Hy-LEDs) είναι διατάξεις που περιλαμβάνουν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα υμένια. Οι διατάξεις αυτές συνδυάζουν τις υψηλές αποδόσεις και τη δυνατότητα πολυχρωματικής εκπομπής με τα χαμηλά κόστη που προκύπτουν από τις οικονομικές τεχνικές εναπόθεσης και τη χρήση περιβαλλοντικά σταθερών ηλεκτροδίων που μειώνουν τις απαιτήσεις για εγκιβωτισμό της τελικής διάταξης [70]. Συνήθως τα ανόργανα υμένια εναποτίθενται είτε από διάλυμα είτε με μεθόδους εξάχνωσης μεταξύ των ηλεκτροδίων και των οργανικών υμενίων και ενισχύουν την έγχυση και μεταφορά των φορέων. Μια μεγάλη κατηγορία ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται ως διεπιφανειακά υμένια (*interfacial layers, ILs*) είναι τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης (*transition metal oxides, TMOs*), τα οποία συνδυάζουν την υψηλή διαπερατότητα στο ορατό φάσμα και την ηλεκτρονική αγωγιμότητα με τη δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας τους και την εναπόθεσή τους σε μεγάλες επιφάνειες με οικονομικές τεχνικές. Συνεπώς, η χρήση τους ως ILs είναι ελκυστική, καθώς ενθαρρύνεται η κατασκευή απλοποιημένων διατάξεων που χρειάζονται μη εξεζητημένο ή και καθόλου εγκιβωτισμό. Σε αυτές τις διατάξεις συνήθως -αλλά όχι πάντα- η δομή της δίοδου είναι *ανεστραμμένη* (inverted OLEDs) υπό την έννοια ότι π.χ. ένα n-τύπου μεταλλικό οξείδιο εναποτίθεται στο διαφανές ηλεκτρόδιο ITO και χρησιμεύει ως EIL. Έτσι, η έγχυση των ηλεκτρονίων γίνεται από το ITO (κάθοδος) στο οργανικό υμένιο μέσω της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδίου, ενώ η άνοδος αποτελείται από ένα μέταλλο υψηλού έργου εξόδου, σταθερό σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως Au, Ag ή Pt, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τη χρήση δραστικών μετάλλων που χρίζουν προστασίας από το οξυγόνο και την υγρασία του περιβάλλοντος.



Σχήμα 1-26: Δομή ανεστραμμένης Hy-LED που περιλαμβάνει μεσοπορώδες νανοκρυσταλλικό TiO_2 ως EIL.

Πριν περίπου μια πενταετία πρωτοαναφέρθηκε η εισαγωγή ενός υμενίου μεσοπορώδους νανοκρυσταλλικού TiO_2 ως διεπιφανειακού υμενίου στην πλευρά της καθόδου πάνω στο οποίο δομήθηκαν τα επόμενα οργανικά υμένια (Σχήμα 1-26) [71]. Η δομή αυτή επιτρέπει τον ανεξάρτητο έλεγχο της εκπομπής φωτός και της μεταφοράς των φορέων. Από τότε πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ενσωματώσει υμένια οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στην εκάστοτε δομή της OLED.

Ενδεικτικά αναφέρεται η ομάδα των W. Kowalsky και T. Riedl από Πανεπιστήμια της Γερμανίας σε συνεργασία με το εργαστήριο που διευθύνει ο A. Kahn στο Πανεπιστήμιο του Princeton στις Η.Π.Α., οι οποίοι εναπόθεσαν υμένια WO_3 στο ITO σε δομές SOLEDs και διερεύνησαν τον μηχανισμό «παραγωγής φορτίου» (charge generation) στη διεπιφάνεια [72]. Το νανοκρυσταλλικό υμένιο του οξειδίου δρα προστατευτικά στην περίπτωση των ανεστραμμένων OLEDs εμποδίζοντας τα σωματίδια υψηλής ενέργειας από την εναπόθεση του ITO να

διδιεδύσουν στα οργανικά υμένια [73].

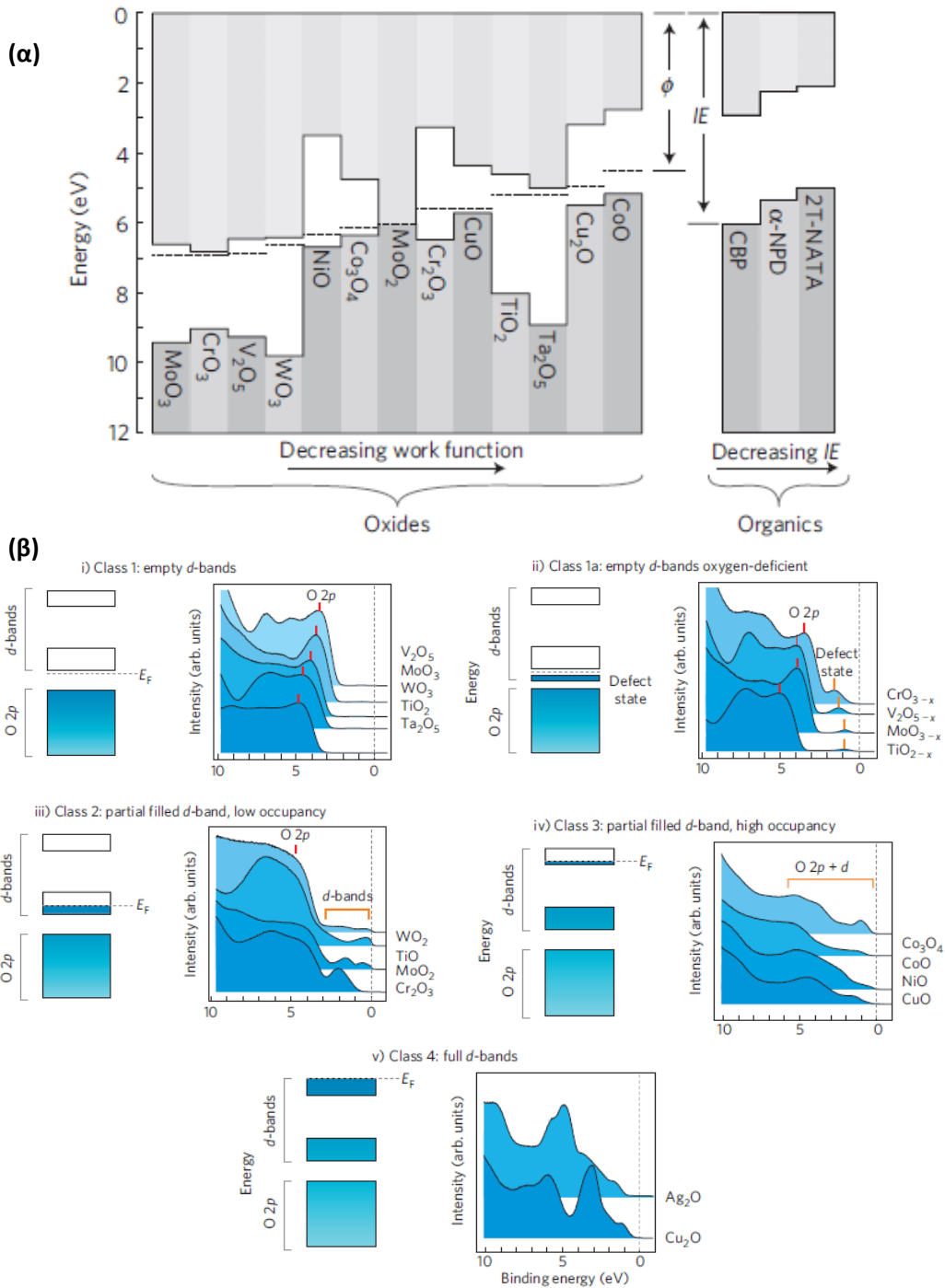
Σημαντική πρόοδος σε ανεστραμμένες πολυμερικές Hy-LEDs έγινε από την ομάδα του H. Bolink στο Πανεπιστήμιο της Βαλένθια στην Ισπανία. Έτσι παρουσιάστηκαν δομές $ITO/TiO_2/F8BT/MoO_3/Au$ με πολύ χαμηλή τάση ανοίγματος ($V_{on}=2.4$ V) και υψηλή φωτεινότητα (5700 cd/m² στα 8 V), που σημαίνει ότι ο φραγμός δυναμικού για τη έγχυση των ηλεκτρονίων από το ITO έχει μειωθεί αισθητά μέσω ενός

μηχανισμού που περιλαμβάνει τη δημιουργία ενός πεδίου στη διεπιφάνεια TiO_2 :F8BT λόγω συσσώρευσης οπών στην εν λόγω περιοχή [74]. Με αντικατάσταση του TiO_2 με ZnO , δηλ. σε δομές $\text{ITO/ZnO/F8BT/MoO}_3/\text{Au}$, η τάση ανοίγματος μειώθηκε περαιτέρω ($V_{\text{on}}=1.5$ V) αλλά οι διατάξεις παρουσίασαν μικρή απόδοση λόγω του ότι η επανασύνδεση των φορέων γίνεται πολύ κοντά ή ακόμα και μέσα στο υμένιο ZnO [75]. Βελτιστοποίηση των διατάξεων αυτών περιελάμβανε την προσθήκη ενός υπέρλεπτου υμενίου του ανόργανου άλατος Cs_2CO_3 μεταξύ του ZnO και του πολυμερούς. Διατάξεις με δομή $\text{ITO/ZnO/Cs}_2\text{CO}_3/\text{SY/MoO}_3/\text{Au}$ παρουσίασαν μέγιστη φωτεινότητα της τάξης των 20000 cd/m^2 στα 10 V, ενώ οι αποδόσεις φτάνουν τις 8 cd/A , για πάχη Cs_2CO_3 $2-4$ nm [76]. Ο προτεινόμενος μηχανισμός που ευθύνεται για τη μείωση του ενεργειακού φραγμού περιλαμβάνει αντίδραση του άλατος με το πολυμερές σχηματίζοντας ένα διεπιφανειακό υμένιο με ευνοϊκές ιδιότητες έγχυσης ηλεκτρονίων και παρεμπόδισης οπών. Εναλλακτικά, αντί για το ανόργανο αυτό άλας, εισήχθη στην εν λόγω διεπιφάνεια ένας συζευγμένος πολυηλεκτρολύτης (PFN- IBm_4) και δίοδοι με δομή $\text{ITO/ZnO/PFN-IBm}_4/\text{LEP/MoO}_3/\text{Au}$. Οι διατάξεις αυτές παρουσίασαν μέγιστη φωτεινή απόδοση 5.2 cd/A για ένα πράσινο LEP (GreenK), μέγιστη $\text{EQE}=3.17$ % για ένα κόκκινο LEP (RedF), ενώ για το F8BT οι αντίστοιχες τιμές ήταν 3.8 cd/A , $\text{EQE}=1.13$ % [77]. Οι βελτιωμένες αποδόσεις αποδόθηκαν σε ανακατανομή των ιόντων στο υμένιο του CPE που οδήγησε σε συσσώρευση των οπών στη διεπιφάνεια CPE/LEP και ενίσχυση της έγχυσης των ηλεκτρονίων από το ZnO στο εκάστοτε φωτοβόλο πολυμερές (LEP).

Τέλος, υψηλές αποδόσεις επιτεύχθηκαν με χρήση στο στρώμα εκπομπής φωσφοριζουσών εκπομπών σε μίγματα πολυμερών και μορίων με ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών, π.χ. $\text{ITO/ZnO/Cs}_2\text{CO}_3/\text{PVK:PBD:TPD:Ir(mppy)}_3/\text{MoO}_3/\text{Au}$ (μέγιστη απόδοση φωτεινότητας 15.1 cd/A στα 5.6 V για φωτεινότητα 608 cd/m^2 , ενώ η EQE έφτασε το 4 % και η απόδοση ισχύος τα 9.1 lm/W) [78].

Ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις αναφέρθηκαν την ίδια χρονιά από την ομάδα του R. Friend στα Cavendish Laboratories του Πανεπιστημίου του Cambridge, όπου χρησιμοποιήθηκαν ασυνήθιστα μεγάλα -για τέτοιου είδους διατάξεις- πάχη πολυμερικών υμενίων στο στρώμα εκπομπής, π.χ. δομές $\text{ITO/ZnO (70 nm)/Cs}_2\text{CO}_3 (7 nm)/\text{F8BT (d nm)/MoO}_3 (10 nm)/\text{Au (50 nm)}$, όπου $d=200-1450$ nm, και οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν ήταν 22.7 cd/A στα 16.4 V και $\text{EQE}=7.3$ % για $d=1200$ nm, σε σχέση με 22.1 cd/A στα 41.5 V και $\text{EQE}=7.1$ % για τη διάταξη αναφοράς $\text{ITO/PEDOT:PSS/F8BT(d nm)/Ca/Al}$ με $d=1450$ nm [79]. Η δομή αυτή πλεονεκτεί κατασκευαστικά, καθώς σε βιομηχανική κλίμακα τα παχύτερα υμένια είναι πιο ομοιόμορφα και δεν ευνοούν τη δημιουργία βραχυκυκλωμάτων και σκούρων κηλίδων, άρα έχουν καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερο χρόνο ζωής.

Επιπρόσθετα, τα οξείδια των μετάλλων μπορούν να παίξουν κι άλλο ρόλο, όπως απέδειξε πρόσφατα η ομάδα του Z. H. Lu από το Πανεπιστήμιο του Τορόντο στον Καναδά, όταν χρησιμοποίησε το υψηλού δείκτη διάθλασης υμένιο Ta_2O_5 ως μέρος της σύνθετης βελτιστοποιημένης ανόδου $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Au/MoO}_3$ σε πλαστικό (ευέλικτο) υπόστρωμα, με σκοπό να επιτευχθεί ταίριασμα των δεικτών διάθλασης μεταξύ των ανόργανων και οργανικών υλικών και να μεγιστοποιηθεί έτσι η απόδοση αποσύζευξης [80]. Εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις αναφέρθηκαν για διατάξεις με δομή: ευέλικτο πλαστικό υπόστρωμα/(Ta₂O₅/Au/MoO₃) άνοδος/CBP (40 nm)/CBP:Ir(ppy)₂(acac)(8 % κ.β., 15 nm)/TPBi (10 nm)/3TPYMB (60 nm)/LiF (1 nm)/Al που έφτασαν τις τιμές-ρεκόρ εξωτερικής κβαντικής απόδοσης 63 % για εκπομπή πράσινου χρώματος, η οποία παραμένει κοντά στο 60 % για φωτεινότητα μεγαλύτερη των 10.000 cd/m^2 (αντίστοιχα η απόδοση ισχύος είναι 126 lm/W), όταν επιπλέον στην παραπάνω διάταξη προστεθεί και κατάλληλος οπτικός φακός για συλλογή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

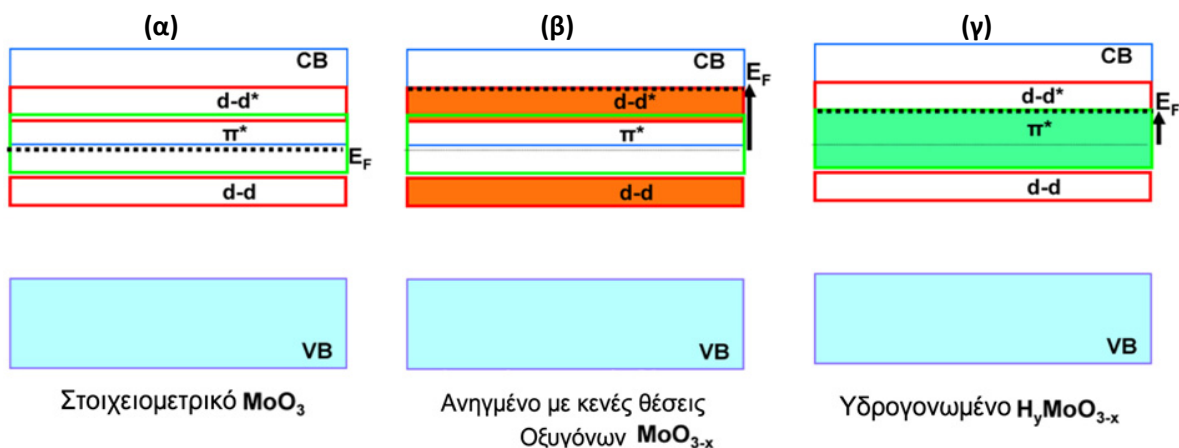


Σχήμα 1-27: (α) Σύνοψη των ενεργειακών ζωνών οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σε σχέση με κάποια οργανικά ημιαγώγιμα μόρια. (β) Κατηγοριοποίηση των ενεργειακών ζωνών (αριστερά) και της ζώνης σθένους όπως προκύπτει από τα φάσματα φωτοεκπομπής (δεξιά) ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τα *d* τροχιακά των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης [81].

Η ίδια ερευνητική ομάδα δημοσίευσε τον τελευταίο χρόνο (2012) μια συγκριτική μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, στην οποία επιχειρούν να εισάγουν έναν ενοποιημένο μηχανισμό υπό το πρίσμα του οποίου μπορούν να εξηγηθούν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των Hg-LEDs και βοηθάει στην επιλογή του κατάλληλου οξειδίου ανάλογα με τα οργανικά υλικά της εκάστοτε διάταξης και τη λειτουργία που καλείται να επιτελέσει το υμένιο του TMO [81]. Συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψιν βασικές αρχές της θερμοδυναμικής και τις

ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, υποστηρίζουν ότι η κινητήριος δύναμη για την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών υλικών με αυτά των οξειδίων είναι η εξισορρόπηση των ηλεκτροχημικών δυναμικών, όπως αυτή εκφράζεται από την ευθυγράμμιση των αντίστοιχων ενεργειών του επιπέδου Fermi, από την οποία καθορίζεται το έργο εξόδου των διαφόρων οξειδίων, με την ενέργεια ιοντισμού του γεινιάζοντος οργανικού υλικού (Σχήμα 1-27). Έτσι, η υποβοηθούμενη έγχυση των φορέων μέσω των TMOs δεν ερμηνεύεται με βάση τις ζώνες αγωγιμότητας και τις ζώνες σθένους αυτών αλλά με βάση το έργο εξόδου τους και, ειδικότερα, εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά του έργου εξόδου από το HOMO του οργανικού ημιαγωγού.

Τέλος, κρίσιμο ρόλο φαίνεται να παίζει η στοιχειομετρία των TMOs, με τα υποστοιχειομετρικά οξείδια (μερικώς ανηγμένα) να παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των στοιχειομετρικών (πλήρως οξειδωμένων), όπως μεγαλύτερη αγωγιμότητα, καλή διαπερατότητα στο ορατό, οιοει-κρυσταλλική μορφολογία, μικρότερη επιφανειακή τραχύτητα και, κυρίως, τροποποιημένη ηλεκτρονική δομή που ευνοεί την έγχυση των φορέων από τα ηλεκτρόδια και τη μεταφορά τους στα οργανικά υμένια. Η ομάδα του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έχει παρουσιάσει μια εκτενή μελέτη χαρακτηρισμού των στοιχειομετρικών και υποστοιχειομετρικών οξειδίων του Βολφραμίου και του Μολυβδαινίου σε συνάρτηση με την εφαρμογή τους ως διεπιφανειακά υμένια σε Hy-LEDs βασιζόμενες στο συμπολυμερές F8BT [82-88]. Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν προέκυψε ότι είναι υψίστης σημασίας ο έλεγχος του βαθμού αναγωγής των οξειδίων, ο οποίος καθορίζει το πλήθος των καταστάσεων που ενεργοποιούνται μέσα στο χάσμα και την τιμή του έργου εξόδου, ενώ η βέλτιστη τιμή του τελευταίου (σε σχέση με τη λειτουργία που επιτελεί στην εκάστοτε διάταξη) είναι διαφορετική για κάθε οξείδιο. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, η ελεγχόμενη τροποποίηση των ενεργειακών επιπέδων μέσω νόθευσης n-τύπου του οξειδίου που εναποτίθεται σε περιβάλλον υδρογόνου και η ακόλουθη αναγωγή αυτού οφείλεται τόσο στη διείσδυση των ατόμων υδρογόνου στο πλέγμα (*interstitial hydrogen, H_i*) όσο και στο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου (*oxygen vacancy, V_O*). Η νόθευση n-τύπου παρέχει επιπλέον ηλεκτρόνια στην πυκνότητα καταστάσεων (*Density Of States, DOS*), τα οποία βρίσκονται στο επίπεδο Fermi και διευκολύνουν έτσι την μεταφορά των φορτίων μεταξύ της ανόδου και του HOMO του πολυμερούς (Σχήμα 1-28γ), ενώ οι κενές θέσεις οξυγόνου ευθύνονται για την εμφάνιση μεταλλικού χαρακτήρα στα ανηγμένα οξείδια (Σχήμα 1-28β) [89].



Σχήμα 1-28: Απεικόνιση των ενεργειακών ζωνών και του επιπέδου Fermi οξειδίων του Μολυβδαινίου: (α) στοιχειομετρικών, (β) ανηγμένων με κενές θέσεις οξυγόνων και (γ) υδρογονωμένων [89].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Bernanose, *Br. J. Appl. Phys.* **6**, S54 (1955).
2. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *Journal of Chemical Physics* **38**, 2042 (1963).
3. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **39**, 1098 (1977).
4. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **51**, 913 (1987).
5. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
6. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998).
7. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. S. Wu, *Advanced Materials* **12**, 1737 (2000).
8. A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics* **73**, 681 (2001).
9. A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics* **73**, 701 (2001).
10. H. Shirakawa, *Reviews of Modern Physics* **73**, 713 (2001).
11. S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, and M. E. Thompson, *Advanced Materials* **15**, 1043 (2003).
12. 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).
13. www.LightEmittingDiodes.org.
14. W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, *Organic Electronics* **2**, 1 (2001).
15. 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* **241**, 89 (1995).
16. J. C. deMello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Advanced Materials* **9**, 230 (1997).
17. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **90**, 5048 (2001).
18. J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, and J. A. G. Williams, *Coordination Chemistry Reviews* **255**, 2401 (2011).
19. K. Leo, *Nature Photonics* **5**, 716 (2011).
20. Y. Sato, S. Ichinosawa, and H. Kanai, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **4**, 40 (1998).
21. J. R. Sheats and D. B. Roitman, *Synthetic Metals* **95**, 79 (1998).
22. F. So and D. Kondakov, *Advanced Materials* **22**, 3762 (2010).
23. J. S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, *Semiconductor Science and Technology* **26**, 34001 (2011).
24. H. Sasabe and J. Kido, *Chemistry of Materials* **23**, 621 (2011).
25. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Chemical Reviews* **107**, 1233 (2007).
26. J. S. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Y. Liu, *Applied Physics Letters* **80**, 139 (2002).
27. G. F. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, and J. Salbeck, *Applied Physics Letters* **85**, 3911 (2004).
28. S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo, *Nature* **459**, 234 (2009).
29. M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, and M. E. Thompson, *Advanced Materials* **14**, 1633 (2002).
30. S. J. Su, D. Tanaka, Y. J. Li, H. Sasabe, T. Takeda, and J. Kido, *Organic Letters* **10**, 941 (2008).
31. H. Sasabe, T. Chiba, S. J. Su, Y. J. Pu, K. I. Nakayama, and J. Kido, *Chemical Communications*, 5821 (2008).
32. S. J. Su, Y. Takahashi, T. Chiba, T. Takeda, and J. Kido, *Advanced Functional Materials* **19**, 1260 (2009).
33. S. J. Su, H. Sasabe, Y. J. Pu, K. Nakayama, and J. Kido, *Advanced Materials* **22**, 3311 (2010).
34. M. G. Helander, Z. B. Wang, J. Qiu, M. T. Greiner, D. P. Puzzo, Z. W. Liu, and Z. H. Lu, *Science* **332**, 944 (2011).

35. T. H. Han, Y. Lee, M. R. Choi, S. H. Woo, S. H. Bae, B. H. Hong, J. H. Ahn, and T. W. Lee, *Nature Photonics* **6**, 105 (2012).
36. C. M. Zhong, C. H. Duan, F. Huang, H. B. Wu, and Y. Cao, *Chemistry of Materials* **23**, 326 (2011).
37. L. A. Duan, L. D. Hou, T. W. Lee, J. A. Qiao, D. Q. Zhang, G. F. Dong, L. D. Wang, and Y. Qiu, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6392 (2010).
38. Y. Shirota, *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1 (2000).
39. C. A. Zuniga, S. Barlow, and S. R. Marder, *Chemistry of Materials* **23**, 658 (2011).
40. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angewandte Chemie-International Edition* **37**, 402 (1998).
41. http://www2.dupont.com/OLED/en_US/science/amoled_science.html.
42. X. Y. Deng, *International Journal of Molecular Sciences* **12**, 1575 (2011).
43. H. B. Michaelson, *IBM Journal of Research and Development* **22**, 72 (1978).
44. K. H. Yim, W. J. Doherty, W. R. Salaneck, C. E. Murphy, R. H. Friend, and J. S. Kim, *Nano Letters* **10**, 385 (2010).
45. H. B. Wu, F. Huang, Y. Q. Mo, W. Yang, D. L. Wang, J. B. Peng, and Y. Cao, *Advanced Materials* **16**, 1826 (2004).
46. C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, and T. Q. Nguyen, *Advanced Materials* **20**, 3793 (2008).
47. A. Duarte, K. Y. Pu, B. Liu, and G. C. Bazan, *Chemistry of Materials* **23**, 501 (2011).
48. J. F. Fang, B. H. Wallikewitz, F. Gao, G. L. Tu, C. Müller, G. Pace, R. H. Friend, and W. T. S. Huck, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 683 (2011).
49. <http://www.cdtltd.co.uk/technology/status/>.
50. M. C. Gather, A. Köhnen, and K. Meerholz, *Advanced Materials* **23**, 233 (2011).
51. A. Köhnen, M. Irion, M. C. Gather, N. Rehmman, P. Zacharias, and K. Meerholz, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 3301 (2010).
52. M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, and K. Meerholz, *Advanced Functional Materials* **17**, 191 (2007).
53. C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Fröhne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, *Nature* **421**, 829 (2003).
54. N. Rehmman, C. Ulbricht, A. Köhnen, P. Zacharias, M. C. Gather, D. Hertel, E. Holder, K. Meerholz, and U. S. Schubert, *Advanced Materials* **20**, 129 (2008).
55. A. Köhnen, N. Riegel, J. Kremer, H. Lademann, D. C. Müller, and K. Meerholz, *Advanced Materials* **21**, 879 (2009).
56. A. Köhnen, N. Riegel, D. C. Müller, and K. Meerholz, *Advanced Materials* **23**, 4301 (2011).
57. J. C. deMello, *Nature Materials* **6**, 796 (2007).
58. Q. B. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 3922 (1996).
59. J. C. deMello, N. Tessler, S. C. Graham, and R. H. Friend, *Physical Review B* **57**, 12951 (1998).
60. J. Gao, G. Yu, and A. J. Heeger, *Applied Physics Letters* **71**, 1293 (1997).
61. J. M. Leger, D. B. Rodovsky, and G. R. Bartholomew, *Advanced Materials* **18**, 3130 (2006).
62. C. V. Hoven, H. P. Wang, M. Elbing, L. Garner, D. Winkelhaus, and G. C. Bazan, *Nature Materials* **9**, 249 (2010).
63. S. Tang and L. Edman, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2727 (2010).
64. S. Panozzo, M. Armand, and O. Stephan, *Applied Physics Letters* **80**, 679 (2002).
65. R. Marcilla, D. Mecerreyes, G. Winroth, S. Brovelli, M. D. R. Yebra, and F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **96**, 43308 (2010).
66. S. Bernhard, X. C. Gao, G. G. Malliaras, and H. D. Abruna, *Advanced Materials* **14**, 433 (2002).
67. J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruna, S. Bernhard, and G. G. Malliaras, *Chemical Communications*, 2392 (2003).
68. A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, and M. E. Thompson, *Inorganic Chemistry* **44**, 8723 (2005).

69. D. Tordera, S. Meier, M. Lenes, R. D. Costa, E. Orti, W. Sarfert, and H. J. Bolink, *Advanced Materials* **24**, 897 (2012).
70. M. Sessolo and H. J. Bolink, *Advanced Materials* **23**, 1829 (2011).
71. S. A. Haque, S. Koops, N. Tokmoldin, J. R. Durrant, J. S. Huang, D. D. C. Bradley, and E. Palomares, *Advanced Materials* **19**, 683 (2007).
72. S. Hamwi, J. Meyer, M. Kroger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Kahn, and W. Kowalsky, *Advanced Functional Materials* **20**, 1762 (2010).
73. J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwi, S. Schmale, H. H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, W. Kowalsky, and T. Riedl, *Advanced Materials* **20**, 3839 (2008).
74. H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. M. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, and L. Kavan, *Advanced Functional Materials* **18**, 145 (2008).
75. H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, and M. Sessolo, *Applied Physics Letters* **91**, 223501 (2007).
76. H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo, *Advanced Materials* **21**, 79 (2009).
77. H. J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, and M. Sessolo, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2**, 2694 (2010).
78. H. J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, and M. Sessolo, *Advanced Materials* **22**, 2198 (2010).
79. D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Advanced Materials* **22**, 3194 (2010).
80. Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. M. Hudson, S. Wang, Z. W. Liu, and Z. H. Lu, *Nature Photonics* **5**, 753 (2011).
81. M. T. Greiner, M. G. Helander, W. M. Tang, Z. B. Wang, J. Qiu, and Z. H. Lu, *Nature Materials* **11**, 76 (2012).
82. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. A. Stathopoulos, A. Iliadis, N. Konofaos, and D. Davazoglou, *Advances in Science and Technology* **75**, 74 (2010).
83. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. A. Stathopoulos, A. A. Iliadis, N. Konofaos, D. Davazoglou, and L. Sygellou, *Thin Solid Films* **519**, 5748 (2011).
84. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. Konofaos, A. A. Iliadis, and D. Davazoglou, *Applied Physics Letters* **98**, 123301 (2011).
85. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, A. M. Douvas, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, N. A. Stathopoulos, and D. Davazoglou, *Advanced Functional Materials* **21**, 1489 (2011).
86. M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, L. C. Palilis, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, N. Konofaos, A. Iliadis, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, and D. Davazoglou, *Microelectronic Engineering* **90**, 59 (2012).
87. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, S. Kennou, I. Kostis, D. Davazoglou, and P. Argitis, *Applied Physics Letter* **100**, 13311 (2012).
88. M. Vasilopoulou, G. Papadimitropoulos, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, I. Kostis, N. Vourdas, N. A. Stathopoulos, and D. Davazoglou, *Organic Electronics* **13**, 796 (2012).
89. M. Vasilopoulou, A. M. Douvas, D. G. Georgiadou, L. C. Palilis, S. Kennou, L. Sygellou, A. Sultati, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, and P. Argitis, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 16178 (2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΝΕΡΓΑ ΥΛΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

2.1 Οργανικοί Ημιαγωγοί

Με τον όρο οργανικοί ημιαγωγοί αναφέρονται τα υλικά που είναι κατά βάση υδρογονάνθρακες και μπορεί να περιέχουν ετεροάτομα όπως οξυγόνο, άζωτο και θείο. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές των ανόργανων ημιαγωγών, όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, απορρόφηση ή/και εκπομπή του φωτός. Τέτοια οργανικά στερεά μπορεί να ανήκουν σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες [1]:

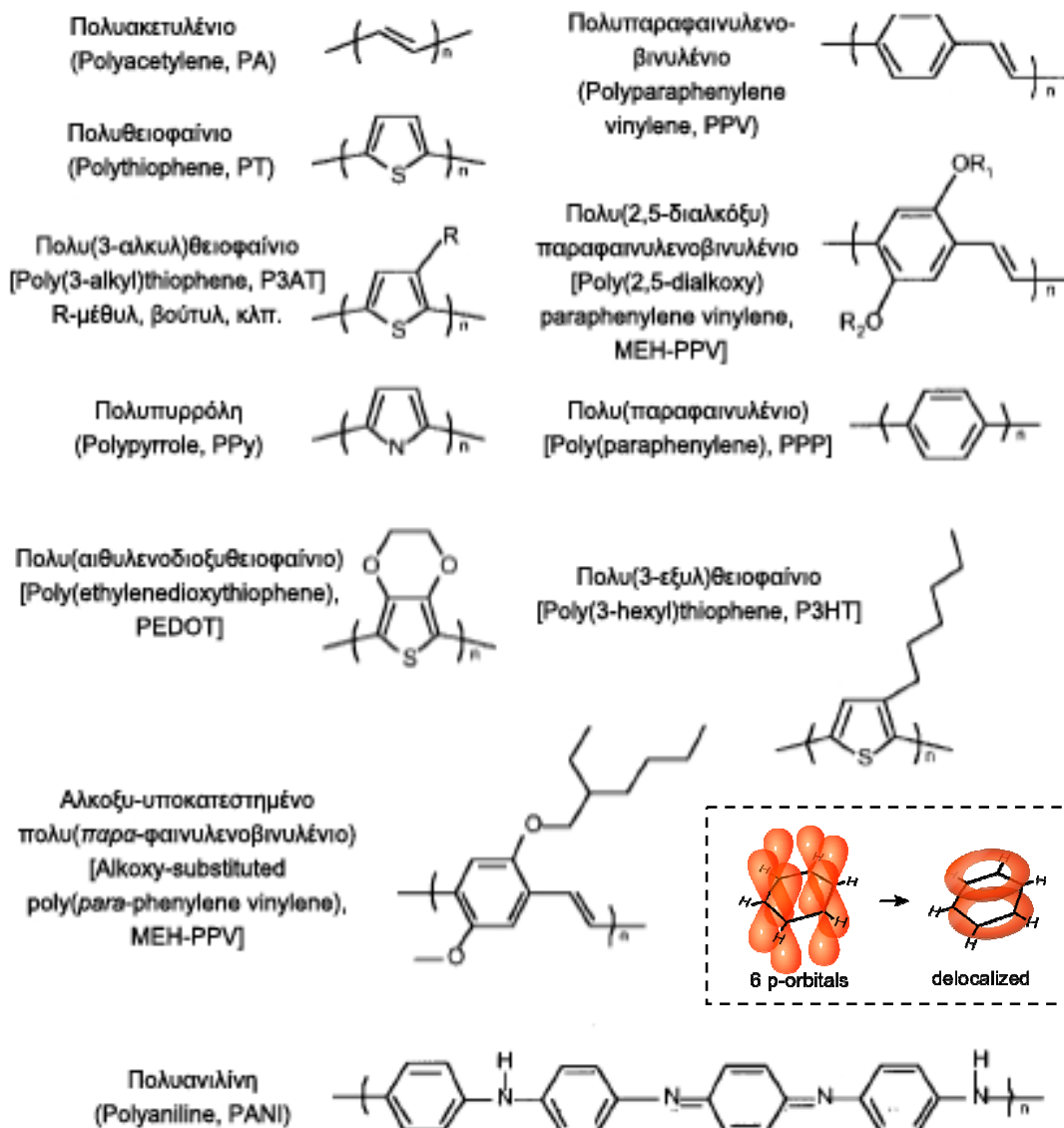
A) Μοριακά υλικά: Άμορφα υμένια τους εναποτίθενται σε κατάλληλα υποστρώματα με μεθόδους εξάχνωσης ή επίστρωσης με περιστροφή (spin-coating) και βρίσκουν εφαρμογή σε διατάξεις εκπομπής φωτός (LEDs).

B) Μοριακοί κρύσταλλοι: Ο υψηλός βαθμός οργάνωσης που χαρακτηρίζει τους κρυστάλλους συνεπάγεται την απαίτηση μεγάλου σχετικά πάχους για υμένια ικανοποιητικής μορφολογίας και μηχανικής σταθερότητας, πράγμα που καθιστά τα υλικά αυτά ακατάλληλα για εφαρμογή σε διόδους εκπομπής φωτός, γιατί εκεί είναι επιθυμητή η μικρότερη δυνατή τάση λειτουργίας που επιτυγχάνεται με τα λεπτότερα υμένια. Βρίσκουν όμως εφαρμογή σε διατάξεις όπου το πάχος του υμενίου δεν είναι τόσο σημαντικό όσο είναι η κινητικότητα των φορέων, η οποία είναι αρκετά μεγάλη στους μοριακούς κρυστάλλους, π.χ. στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field effect transistors, OFETs).

Γ) Πολυμερικά υμένια: Αποτελούνται από αλυσίδες ομοιοπολικά συνδεδεμένων μοριακών επαναλαμβανόμενων μονάδων (μονομερών) και το τεχνολογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οφείλεται κυρίως στη δυνατότητα που προσφέρουν για εναπόθεση από διάλυμα με σχετικά χαμηλούς κόστους μεθόδους, όπως επίστρωση με περιστροφή (spin-coating), εκτύπωση μελάνης (inkjet printing) και τεχνικές περιέλιξης (roll-to-roll coating). Έχουν ευρεία γκάμα εφαρμογών που περιλαμβάνει όλες τις οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις και σε αυτήν την κατηγορία οργανικών ημιαγωγών θα εστιάσουμε περισσότερο στη συνέχεια.

2.1.1 Ημιαγώγιμα πολυμερή

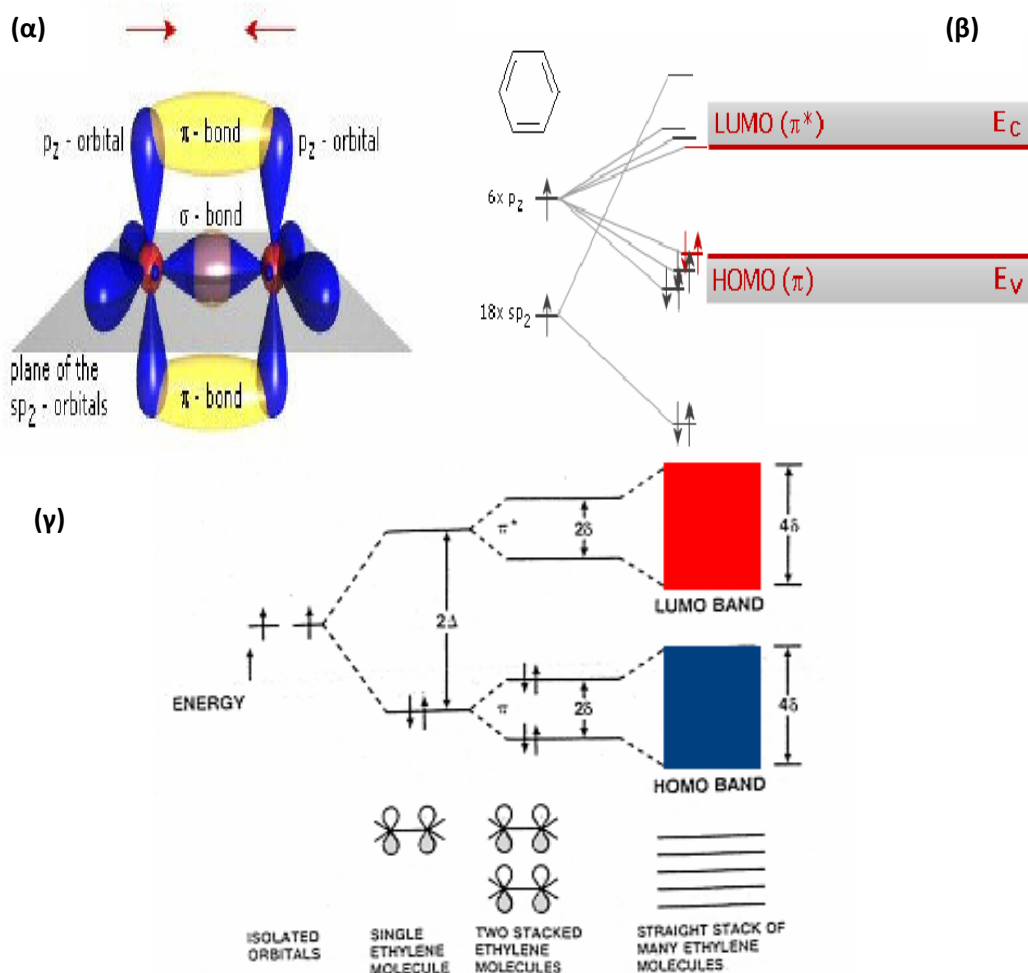
Η ημιαγωγιμότητα ορισμένων οργανικών υλικών οφείλεται στην ύπαρξη συζυγιακών δεσμών μεταξύ των μορίων, που έχουν ως αποτέλεσμα τον απεντοπισμό (delocalization) του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από αυτά. Ως συζυγιακοί δεσμοί (conjugated bonds) νοούνται οι εναλλασσόμενοι απλοί και διπλοί δεσμοί (π.χ. πολυένια) ή μια εκτεταμένη σειρά αλληλεπικαλυπτόμενων p τροχιακών που μπορεί να ανήκουν και σε ετεροάτομα (π.χ. πολυφαινυλένια, πολυθειοφένια) (Σχήμα 2-1).



Σχήμα 2-1: Χαρακτηριστικά ημιαγώγιμα πολυμερή και σχηματική απεικόνιση των απεντοπισμένων π-τροχιακών στο μόριο του βενζολίου (ένθετο).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα-πρότυπο συζευγμένου πολυμερούς αποτελεί το *πολυακετυλένιο* [2,3]. Δεδομένου ότι ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους ($2s^2 2p^2$) και για να δικαιολογηθεί η ύπαρξη του διπλού δεσμού, θεωρούμε ότι το κάθε $2s$ τροχιακό συνδυάζεται με δύο από τα τρία διαθέσιμα $2p$ τροχιακά (έστω p_x, p_y) σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά, ενώ απομένει ένα τροχιακό $2p$ (έστω το p_z), το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο των sp^2 τροχιακών. Η μετωπική αλληλεπικάλυψη δύο sp^2 τροχιακών συνεπάγεται το σχηματισμό σ δεσμού (συνολικά 3 σ δεσμοί, δύο μεταξύ γειτονικών ανθράκων και ένας μεταξύ άνθρακα-υδρογόνου), ενώ η πλευρική αλληλεπικάλυψη των δύο $2p_z$ τροχιακών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός π δεσμού (Σχήμα 2-2α). Ο διπλός δεσμός αποτελείται από ένα δεσμό σ κι έναν π δεσμό. Έτσι, κάθε άτομο άνθρακα στην αλυσίδα του πολυακετυλενίου καταλήγει να έχει ένα απεντοπισμένο π ηλεκτρόνιο κάθετα στον άξονα της αλυσίδας (βλ. και ένθετο στο Σχήμα 2-1 για την παρόμοια περίπτωση του βενζολίου). Οι σ δεσμοί αποτελούν την πλήρως κατειλημμένη ζώνη σθένους, ενώ ο π δεσμός σχηματίζει μια μερικώς κατειλημμένη ζώνη. Η

εικόνα αυτή θα αντιστοιχούσε σε ένα μέταλλο. Η βασική διαφορά όμως με τα μέταλλα είναι ότι στα πολυμερή η ισχυρή δεσμική αλληλεπίδραση που υπάρχει κατά μήκος της αλυσίδας συνοδεύεται από μια εξαιρετικά ασθενή αλληλεπίδραση των διαφορετικών αλυσίδων μεταξύ τους. Έτσι το προκύπτον «μέταλλο» θα είναι μονοδιάστατο και άρα, σύμφωνα με τη θεωρία του Peierls, ασταθές. Η θεωρία αυτή προβλέπει ότι σε τέτοιες περιπτώσεις, μέσω μιας αυθόρμητης διαταραχής, προκύπτει διατάραξη της συμμετρίας και δημιουργία διμερούς δομικής μονάδας, δηλαδή πλησίασμα διαδοχικών τμημάτων υδρογονανθράκων -CH- στην αλυσίδα. Αυτό χημικά μεταφράζεται ως αλλαγή στο μήκος των εναλλασσόμενων δεσμών, οι οποίοι παύουν πλέον να είναι ισοδύναμοι (απλός δεσμός μεγαλύτερος από διπλό). Το πρακτικό αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενεργειακού χάσματος (energy gap, E_g) στην επιφάνεια Fermi, καθώς χαμηλώνει η ενέργεια των κατειλημμένων καταστάσεων, έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί ενεργειακά η διαταραχή, χωρίζοντας ενεργειακά τα (κατειλημμένα) δεσμικά π τροχιακά από τα (μη κατειλημμένα) αντιδεσμικά π^* (Σχήμα 2-2β). Η εικόνα αυτή δεν αντιστοιχεί πλέον σε μέταλλο αλλά σε ημιαγωγό οιονεί-μονοδιάστατο, στις ιδιότητες του οποίου αποδίδεται η ανισοτροπία των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών των υλικών αυτών.



Σχήμα 2-2: (α) Αλληλεπικάλυψη p τροχιακών προς σχηματισμό σ και π δεσμών. (β) Δημιουργία των μοριακών τροχιακών π και π^* του αιθυλενίου. (γ) Δημιουργία μοριακών ζωνών σε οργανικά συστήματα.

Επίσης, η αλληλεπίδραση του κάθε p_z τροχιακού με τα υπόλοιπα πιο απομακρυσμένα p_z τροχιακά κατά μήκος της αλυσίδας επιφέρει περαιτέρω διαχωρισμό των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ζώνης κατειλημμένων και μιας ζώνης μη κατειλημμένων ενεργειακών επιπέδων (Σχήμα 2-2γ). Τα άκρα των ζωνών αυτών, που ορίζουν το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και έχουν μια προφανή αντιστοιχία με τη ζώνη σθένους (valence band, VB) και τη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB) που συναντώνται στους ανόργανους ημιαγωγούς, αποτελούν το ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και το κατώτατο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) του πολυμερούς [4]. Είναι προφανές από τα παραπάνω ότι το μέγεθος του χάσματος θα εξαρτάται από το μήκος της συζυγίας του πολυμερούς και μάλιστα θα είναι μικρότερο όσο μεγαλώνει το συζυγιακό μήκος.

Παρ' όλα αυτά, η ύπαρξη εκτεταμένης συζυγίας στα εν λόγω μόρια δε συνεπάγεται απευθείας την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, καθώς το ενεργειακό χάσμα είναι συνήθως μεγαλύτερο των 1.5-2 eV, πράγμα που καθιστά αδύνατη τη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων στα κενά τροχιακά (σημειώνεται ότι $kT \approx 0.026$ eV σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Αυτό σημαίνει ότι τα υλικά αυτά είναι αρχικά ημιαγωγοί ή μονωτές, που μπορούν όμως πολύ εύκολα να γίνουν αγωγοί εφόσον με κάποιον τρόπο εισαχθούν σε αυτά φορείς, δηλαδή υποστούν κάποιου είδους νόθευση ή «ντοπάρισμα» (doping). Τότε, η εκτεταμένη συζυγία επιτρέπει την ταχεία διέλευση των φορέων κατά μήκος της αλυσίδας αλλά και μεταξύ των αλυσίδων, οδηγώντας σε τρισδιάστατη ευκινησία και καθιστώντας τα πρακτικά αγωγούς. Η ευκινησία των φορέων περιορίζεται εν γένει από την αταξία του υλικού (disorder), γι' αυτό και οι μοριακοί κρύσταλλοι που παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό οργάνωσης έχουν πολύ μεγαλύτερες ευκινησίες από τα πολυμερικά υλικά.

Η νόθευση των συζυγιακών πολυμερών μπορεί να συμβεί: (α) χημικά, (β) ηλεκτροχημικά, (γ) με οπτική διέγερση (απορρόφηση φωτονίου) ή (δ) με ηλεκτρική διέγερση (απευθείας έγχυση ηλεκτρονίων/οπών από ηλεκτρόδια) [5]. Με τη νόθευση εισάγονται στο π σύστημα ευκίνητοι φορείς. Για σχετικά χαμηλό βαθμό ντοπαρίσματος τα φορτία είναι εντοπισμένα και δημιουργούν μη γραμμικές διεγέρσεις (σολιτόνια, πολάρνια, διπολαρόνια), οι οποίες είναι συνέπεια των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων των φορτίων τόσο μεταξύ τους όσο και με το πλέγμα και είναι, συνεπώς, άμεσα εξαρτημένες από τη γεωμετρία του υλικού. Έτσι, μπορούμε να διακρίνουμε δύο βασικές περιπτώσεις για τη θεμελιώδη κατάσταση που συνοδεύονται από αντίστοιχες διεγέρσεις [6-10]:

1) Διπλά εκφυλισμένη, δηλαδή αποτελείται από δύο ισοενεργειακές και απόλυτα ισοδύναμες ισομερείς μορφές με χαρακτηριστικό παράδειγμα το *trans*-πολυακετυλένιο. Οι διεγέρσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 2-1 και μπορεί να είναι:

- **ΣΟΛΙΤΟΝΙΑ:** αποτελούν τοπολογικές διεγέρσεις και αναπαριστούν ένα τμήμα του πολυμερούς που διαχωρίζει τη μία ισομερή δομή από την άλλη και μπορεί να εκτείνεται έως και 14 δομικές μονάδες. Τα σολιτόνια είναι μη γραμμικές διεγέρσεις που μετακινούνται ελεύθερα και δημιουργούνται ή καταστρέφονται ανά ζεύγη. Χαρακτηρίζονται φασματοσκοπικά από μια νέα κατάσταση στη μέση του ενεργειακού χάσματος και έχουν αντίστροφη σχέση σπιν-φορτίου σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και τις οπές.
- **ΠΟΛΑΡΟΝΙΑ:** είναι μη τοπολογικές διεγέρσεις, που προκύπτουν από έγχυση ηλεκτρονίου ή οπής και ισοδυναμούν με ένα δεσμευμένο ζεύγος σολιτονίου-αντισολιτονίου (ένα ουδέτερο κι ένα φορτισμένο σολιτόνιο). Χαρακτηρίζονται φασματοσκοπικά από την ύπαρξη δύο νέων καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα που ισαπέχουν από το επίπεδο Fermi (δεσμική και αντιδεσμική κατάσταση μέσα στο χάσμα αντίστοιχες του δεσμευμένου ζεύγους σολιτονίου και

αντισολιτονίου που απαρτίζουν το πολαρόνιο), ενώ η σχέση σπιν-φορτίου για τα πολάρωνια είναι ίδια με αυτή για τα ηλεκτρόνια και τις οπές.

- **ΔΙΠΟΛΑΡΟΝΙΑ:** προκύπτουν από την προσθήκη ενός δεύτερου ηλεκτρονίου ή μιας δεύτερης οπής στο πλέγμα αλλά δεν είναι σταθερά όταν η βασική κατάσταση είναι εκφυλισμένη και διασπώνται σε ζεύγη αρνητικών ή θετικών σολιτονίων.

Η μεταφορά φορτίου σε αυτά τα πολυμερή γίνεται μέσω μεταπήδησης ηλεκτρονίων μεταξύ των καταστάσεων των σολιτονίων στη μέση του χάσματος (intersoliton hopping), δηλαδή μεταξύ ενεργειακά ισοδύναμων καταστάσεων. Λόγω του τοπολογικού περιορισμού του σολιτονίου δεν είναι εύκολη η μεταπήδηση μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων, γι' αυτό και η αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί δραματικά με την κατάλληλη διευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων κατά τη σύνθεση.

- 2) Μη εκφυλισμένη, δηλαδή οι δύο ισομερείς μορφές έχουν λίγο διαφορετική ενέργεια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το πολυφαινυλένιο και το πολυθειοφαίνιο, όπου η αρωματική δομή είναι πιο σταθερή από την κινουοειδή.

Στην περίπτωση αυτή το ενεργειακό χάσμα δεν προκύπτει μόνο από την αστάθεια κατά Peierls, αλλά και από το δυναμικό του ενός ηλεκτρονίου (συνεισφορά και από τα σ ηλεκτρόνια). Οι διεγέρσεις σ' αυτά τα πολυμερή δεν έχουν τη μορφή σολιτονίων αλλά λόγω άρσης του εκφυλισμού τα ζεύγη σολιτονίου-αντισολιτονίου είναι πιο εντοπισμένα και σχηματίζουν διπολαρόνια ή πολάρωνια.

Η μεταφορά φορτίου γίνεται μέσω μεταπήδησης ηλεκτρονίων από τις πολαρονικές καταστάσεις χαμηλής ενέργειας σε αντίστοιχες υψηλότερης ενέργειας μέσα στο χάσμα. Λόγω της άρσης των τοπολογικών περιορισμών στα πολάρωνια και στα διπολαρόνια είναι εφικτή η μεταφορά φορτίου μεταξύ των αλυσίδων (τρισιδιάστατη μεταφορά).

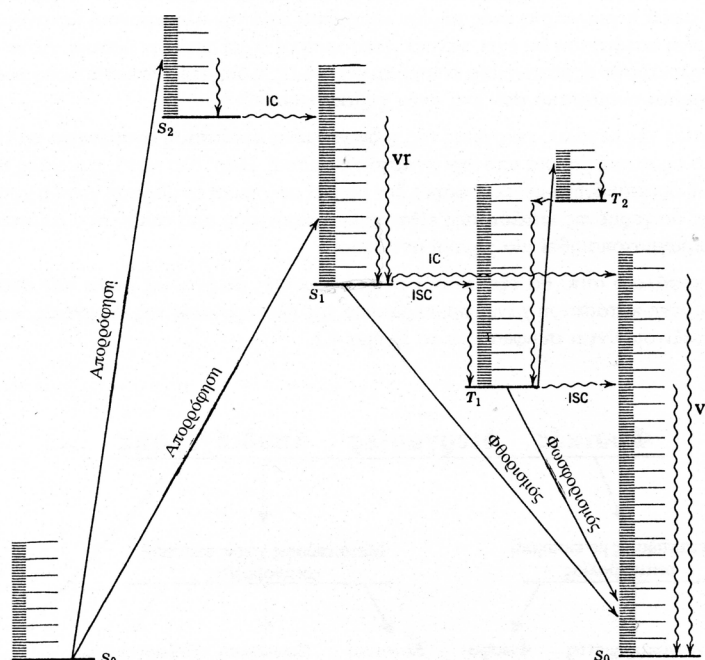
Πίνακας 2-1: Διεγέρσεις συζευγμένων πολυμερών – Σύνοψη

Διέγερση		Φορτίο	σπιν	Χημικό ανάλογο	Ενεργειακό διάγραμμα	
					Ανιόν	Κατιόν
ΣΟΛΙΤΟΝΙΑ	S^0	0	$\frac{1}{2}$	Ρίζα		
	S^+	$+ e $	0	Κατιόν		
	S^-	$- e $	0	Ανιόν		
ΠΟΛΑΡΟΝΙΑ	P^+	$+ e $	$\frac{1}{2}$	Κατιοντική ρίζα		
	P^-	$- e $	$\frac{1}{2}$	Ανιοντική ρίζα		
ΔΙΠΟΛΑΡΟΝΙΑ	p^{2+}	$+2 e $	0	Δικατιοντική ρίζα		
	p^{2-}	$-2 e $	0	Διανιοντική ρίζα		

2.2 Υλικά και Μηχανισμοί Εκπομπής Φωτός

2.2.1 Εισαγωγικές έννοιες φωτοφυσικών διεργασιών

Η **φωταύγεια** (*luminescence*) μπορεί να χαρακτηριστεί καταρχήν ανάλογα με το είδος της διέγερσης που την προκαλεί σε **φωτοφωταύγεια** (*photoluminescence, PL* - οπτική διέγερση), **ηλεκτροφωταύγεια** (*electroluminescence, EL* - ηλεκτρική διέγερση), **χημειοφωταύγεια** (*chemiluminescence, CL* - χημική αντίδραση) κλπ. Επίσης, ανάλογα με το είδος του ενεργειακού επιπέδου απ' όπου γίνεται η εκπομπή, χαρακτηρίζεται ως **φθορισμός** (*fluorescence, fl* - απλή κατάσταση, *singlet*) ή **φωσφορισμός** (*phosphorescence, ph* - τριπλή κατάσταση, *triplet*). Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός αποτελούν δύο παραδείγματα **ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων** (*electronic transitions*) μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών καταστάσεων ενός μορίου. Οι μεταπτώσεις αυτές περιγράφονται σχηματικά με χρήση των *διαγραμμάτων Jablonski* και χαρακτηρίζονται από την κινητική σταθερά, k , το χρόνο ζωής, τ , και την απόδοση, Φ .



Σχήμα 2-3: Απλοποιημένο διάγραμμα *Jablonski* ενός συζευγμένου οργανικού μορίου (π.χ. ανθρακένιο), όπου αναπαριστώνται οι βασικές οπτικές μεταπτώσεις, όπως αυτές ορίζονται στο κείμενο [11].

Στο Σχήμα 2-3 παριστάνονται όλες οι πιθανές μεταπτώσεις που ακολουθούν την απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο και την ακόλουθη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη κατάσταση, S_0 , στην πρώτη ή δεύτερη διεγερμένη ενεργειακή στάθμη, S_1 ή S_2 [11]. Με κάθετες ευθείες γραμμές παριστάνονται οι μεταπτώσεις εκείνες που περιλαμβάνουν απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας (ακτινοβόλες, *radiative*), ενώ με κυματιστή γραμμή εκείνες που είναι μη-ακτινοβόλες (*non-radiative*). Έτσι, από τις μη-ακτινοβόλες μεταπτώσεις διακρίνουμε την **εσωτερική μετατροπή** (*internal conversion, IC*), που αποτελεί ισοενεργειακή μετάβαση μεταξύ καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας ($S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow T_1$ κλπ.) και την **ενδοσυστημική διασταύρωση** (*intersystem crossing, ISC*), που αποτελεί ισοενεργειακή μετάβαση από μια απλή διεγερμένη κατάσταση σε τριπλή

διεγερμένη (π.χ. $S_1 \rightarrow T_1$). Επίσης διακρίνουμε τις **δονητικές χαλαρώσεις**¹ (*vibrational relaxations*, ν_r), οι οποίες αποτελούν μετάβαση από υψηλότερης ενέργειας δονητικά επίπεδα ($\nu=1,2,3\dots$) στο αντίστοιχο χαμηλότερης ενέργειας ($\nu=0$).

Πίνακας 2-2: Χρόνοι ζωής οπτικών μεταπτώσεων

ΕΙΔΟΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	ΤΥΠΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ
Απορρόφηση	10^{-15} sec
Δονητική χαλάρωση	10^{-12} - 10^{-10} sec
Αποδιέγερση φθορισμού	10^{-10} - 10^{-7} sec
Ενδοσυστημική διασταύρωση	10^{-10} - 10^{-8} sec
Εσωτερική μετατροπή	10^{-11} - 10^{-9} sec
Αποδιέγερση φωσφορισμού	10^{-6} - 1 sec

Ιδιαίτερη περίπτωση ακτινοβόλου αποδιέγερσης είναι και ο λεγόμενος **αργοπορημένος φθορισμός** (*delayed fluorescence*), ο οποίος μπορεί να προκύψει με διάφορους τρόπους, όπως π.χ. μεταφορά της ενέργειας από την τριπλή κατάσταση πίσω στην απλή (*triplet-singlet back transfer*) ή αμοιβαία εκμηδένιση δύο τριπλών καταστάσεων (*triplet-triplet annihilation*, TTA) των οποίων η ενέργεια μοιράζεται σε μια θερμική (μη ακτινοβόλο) μετάπτωση στη θεμελιώδη κατάσταση και ταυτόχρονη μεταφορά ενέργειας στην αμέσως κοντινότερη ενεργειακά απλή διεγερμένη κατάσταση (π.χ. $T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1$). Ονομάζεται έτσι γιατί, αν και η εκπομπή ακτινοβολίας γίνεται τελικά από την απλή κατάσταση S_1 (φθορισμός), ο χρόνος ζωής είναι μεγαλύτερος από το συνηθισμένο και κάποιες φορές πλησιάζει το χρόνο ζωής του φωσφορισμού (βλέπε Πίνακα 2-2 με χρόνους ζωής των ανωτέρω διεργασιών).

Κάθε ηλεκτρονική μετάπτωση χαρακτηρίζεται από μια πιθανότητα, η οποία αντιστοιχεί στο τετράγωνο της διπολικής ροπής της μετάπτωσης (*transition dipole moment*). Αυτή η πιθανότητα πρέπει να είναι μη μηδενική για να μπορεί να συμβεί η εν λόγω μετάπτωση. Έχει καθιερωθεί να μιλάμε για *απαγορευμένες* και *επιτρεπτές* ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, αν και θεωρητικά ακόμα και οι απαγορευμένες μεταπτώσεις χαρακτηρίζονται από πολύ μικρή *μη μηδενική* πιθανότητα εφ' όσον συντρέχουν ορισμένες προϋποθέσεις που θα αναφερθούν παρακάτω. Η «επιτρεπτότητα» μιας μετάβασης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί στη μεν απορρόφηση μέσω του συντελεστή απορροφητικότητας, ϵ , και στις ακτινοβόλες μεταπτώσεις αποδιέγερσης μέσω της κινητικής σταθεράς, k . Όσο μεγαλύτερα αυτά τα μεγέθη τόσο πιο επιτρεπτή η μετάπτωση. Έτσι, για παράδειγμα, οι επιτρεπτές ακτινοβόλες μεταπτώσεις όπως ο φθορισμός χαρακτηρίζονται από μικρό χρόνο ζωής και μεγάλη σταθερά k , ενώ τα αντίθετα ισχύουν για το φωσφορισμό.

Για να είναι μια μετάπτωση επιτρεπτή θα πρέπει κατά βάση να μην παραβιάζονται η αρχή διατήρησης της ενέργειας (Α.Δ.Ε.) και της ορμής (Α.Δ.Ο.). Για το λόγο αυτό θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν στον κβαντομηχανικό υπολογισμό της διπολικής ροπής της μετάπτωσης κανόνες επιλογής (*selection rules*) που σχετίζονται με τα ακόλουθα [12]:

(i) *κινήσεις του πυρήνα στο χώρο (γραμμική πυρηνική ορμή)*

¹ Σημειώνεται ότι οι δονητικές χαλαρώσεις δεν αποτελούν ηλεκτρονικές αλλά δονητικές μεταπτώσεις (*vibrational transitions*)

Μπορεί να θεωρηθεί -χωρίς σημαντικό σφάλμα- ότι η κίνηση του πυρήνα είναι πολύ πιο αργή από την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από αυτόν, άρα ο πυρήνας δε μετακινείται αισθητά κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρονιακής μετάπτωσης (Αρχή Franck-Condon). Έτσι, για ακτινοβόλες μεταπτώσεις η γεωμετρία των πυρήνων δεν αλλάζει κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου και ακόλουθη μετακίνηση ηλεκτρονίου σε τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, ενώ για μη ακτινοβόλες μεταπτώσεις η κίνηση του πυρήνα δε μεταβάλλεται κατά τη μετακίνηση του ηλεκτρονίου σε διαφορετικό τροχιακό. Η αρχή αυτή βρίσκει εφαρμογή στις δονητικές μεταπτώσεις (δονητικές χαλαρώσεις) που ακολουθούν συνήθως μια κατακόρυφη (Franck-Condon) μετάπτωση. Τέτοιες μεταπτώσεις αν και μπορεί κάποιες φορές να είναι απαγορευμένης συμμετρίας, εντούτοις μπορούν να παρατηρηθούν πειραματικά, γιατί λαμβάνει χώρα **δονητική σύζευξη** (*vibronic coupling*) της ηλεκτρονιακής στροφορμής και της δονητικής ορμής λόγω της κίνησης του πυρήνα («*zero motion*») σε κάθε θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να άρεται μερικώς η απαγόρευση.

(ii) *κινήσεις των ηλεκτρονίων στις τροχιές τους (τροχιακή στροφορμή)*

Έχει να κάνει αφενός με τη διατήρηση της τροχιακής συμμετρίας κατά τη μετάπτωση από ένα μοριακό τροχιακό σε ένα άλλο (*orbital forbiddenness*) και αφετέρου με την ικανή χωρική αλληλεπικάλυψη των τροχιακών που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση (*overlap forbiddenness*). Οι τροχιακές απαγορεύσεις είναι σχετικά ασθενείς και μπορούν να ξεπεραστούν με ανάμιξη κατάλληλων τροχιακών, μέσω π.χ. εκτός επιπέδου δονήσεων (*out-of-plane vibrations*), έτσι ώστε τελικά να παρατηρηθεί φασματοσκοπικά η εν λόγω μετάπτωση.

(iii) *ιδιοπεριστροφή των ηλεκτρονίων (στροφορμή του σπιν)*

Συνδέεται άμεσα με την αρχή διατήρησης της ορμής, καθώς δεν επιτρέπονται μεταπτώσεις μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας του σπιν². Έτσι, για παράδειγμα, η ενδοσυστημική διασταύρωση (ISC) και ο φωσφορισμός είναι κατά κανόνα *απαγορευμένες* διεργασίες, καθώς οι καταστάσεις που συμμετέχουν στη μετάβαση είναι διαφορετικής πολλαπλότητας (τριπλή→απλή). Εδώ να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με την **αρχή του Pauli**, δύο ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο ίδιο τροχιακό πρέπει να έχουν αντιπαράλληλα σπιν. Ένα άμεσο συμπέρασμα είναι ότι η θεμελιώδης κατάσταση θα πρέπει να είναι απλή (*singlet*), έτσι ώστε κάθε τροχιακό να έχει συζευγμένα (αντιπαράλληλα) σπιν³. Στη διεγερμένη όμως κατάσταση, τα δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διαφορετικά τροχιακά, συνεπώς τα σπιν τους δεν είναι απαραίτητο να είναι αντιπαράλληλα [12]. Η άρση της εν λόγω απαγόρευσης γίνεται μέσω της **σύζευξης της τροχιακής στροφορμής με τη στροφορμή του σπιν** (*spin-orbit coupling*, SOC), κατά την οποία ισχύει η αρχή διατήρησης της

² Η πολλαπλότητα του σπιν ορίζεται ως $g=2S+1$, όπου S το συνολικό σπιν των ηλεκτρονίων που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση και εκφράζει τον αριθμό των πιθανών προσανατολισμών του διανύσματος του ολικού σπιν. Έτσι, στην απλή κατάσταση που τα ηλεκτρόνια έχουν αντιπαράλληλα σπιν: $S=-1/2+1/2=0$ και συνεπώς $g=1$ (*singlet*), ενώ στην τριπλή κατάσταση τα σπιν είναι παράλληλα προσανατολισμένα, άρα $S=1/2+1/2=1$ και $g=3$ (*triplet*).

³ Υπάρχουν και περιπτώσεις, όπως το μόριο του οξυγόνου [ηλεκτρονιακή δομή O_2 : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi^*_{2p_y})(\pi^*_{2p_z})$], όπου η θεμελιώδης κατάσταση είναι τριπλή (*triplet*, $S=1$), καθώς τα δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια του βρίσκονται σε δύο εκφυλισμένα p τροχιακά (π.χ. $\pi^*_{2p_y}$, $\pi^*_{2p_z}$) με τα σπιν τους παράλληλα προσανατολισμένα. Για το λόγο αυτό το μοριακό οξυγόνο δεν αντιδρά με άλλα μόρια τα οποία βρίσκονται στην απλή κατάσταση (*singlet*, $S=0$), αλλά αντιδρά εύκολα με μόρια που βρίσκονται σε διπλή κατάσταση (*doublet*, $S=1/2$), όπως οι ρίζες, και είναι ισχυρός αποσβέστης (*quencher*) των διεγερμένων τριπλών άρα και του φωσφορισμού.

ορμής για τη *συνολική στροφορμή*⁴ και όχι μόνο για τη στροφορμή του σπιν και γι' αυτό τελικά παρατηρείται η εκπομπή φωσφορισμού.

Για να επιτευχθεί ισχυρό SOC, και συνεπώς να αυξηθεί η πιθανότητα για ISC και εκπομπή από την τριπλή κατάσταση πρέπει να εξεταστούν οι παρακάτω παράμετροι:

(i) *Ο τύπος των τροχιακών που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση.*

Η σύζευξη της τροχιακής στροφορμής με τη στροφορμή του σπιν (SOC) προϋποθέτει «ανταλλαγή» στροφορμής, έτσι ώστε η αλλαγή στον προσανατολισμό του σπιν που απαιτείται στην εκάστοτε - τύποις απαγορευμένη- μετάβαση να εξισορροπείται από μια αντίστοιχη αλλαγή στον προσανατολισμό της τροχιακής στροφορμής. Συνεπώς, προκύπτει ότι ένα *s* τροχιακό που χαρακτηρίζεται από σφαιρική συμμετρία δεν μπορεί να λάβει μέρος σε μια τέτοια διεργασία, καθώς δεν είναι σε θέση να αλλάξει τον προσανατολισμό της τροχιάς του ηλεκτρονίου στο τροχιακό αυτό, ενώ αντίθετα ένα *p* τροχιακό μπορεί να αλλάξει προσανατολισμό π.χ. από p_x σε p_y .

(ii) *Ο ατομικός αριθμός, Z (το φορτίο του πυρήνα).*

Από την επίλυση κβαντομηχανικών εξισώσεων προκύπτει ότι η χαμιλτονιανός τελεστής της SOC και άρα η ισχύς της SOC είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού *Z* του ατόμου στο οποίο ανήκουν τα ηλεκτρόνια που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση υψωμένο στην τέταρτη δύναμη ($\zeta \sim Z^4$) [1]:

$$H_{so} \sim \frac{Z^4}{n^3(l+1)(l+1/2)l} \quad (2.1)$$

όπου *n* είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός και *l* είναι ο δευτερεύων (αζιμουθιακός) κβαντικός αριθμός.

Άμεση συνέπεια είναι ότι τα άτομα μεγάλου ατομικού αριθμού θα ενισχύουν τη SOC. Το φαινόμενο αυτό λέγεται «**επίδραση βαρέως ατόμου**» (*heavy atom effect*) και διακρίνεται σε εσωτερική και εξωτερική επίδραση βαρέως ατόμου (*internal – external heavy atom effect*), ανάλογα με το αν το βαρύ άτομο αποτελεί μέρος του μορίου ή αν προστέθηκε ως ανεξάρτητο μόριο, ένωση ή εμπεριέχεται στο διαλύτη για να ενισχύσει την ISC και ακολούθως το φωσφορισμό.

(iii) *Επίδραση ενός κέντρου (One-center effect)*

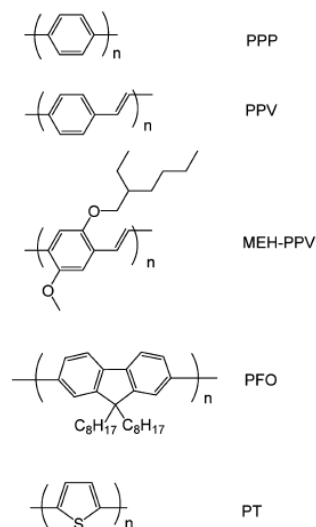
Συμπληρωματικά του (i) όπου αναφέρεται ότι τα τροχιακά που συμμετέχουν στη μετάπτωση πρέπει να δύνανται να υποστούν μεταβολή της στροφορμής τους ταυτόχρονα με την αλλαγή του σπιν, ο κανόνας αυτός σχετίζεται άμεσα και με το γνωστό και ως «**Κανόνα του El-Sayed**» [12], σύμφωνα με τον οποίο «ευνοείται η ενδοσυστημική διασταύρωση (ISC) από την κατώτατη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1) στο ισοενεργειακό δονητικό επίπεδο της κοντινότερης τριπλής κατάστασης (T_n) εφόσον η μετάπτωση αυτή γίνεται μεταξύ διαφορετικού τύπου τροχιακών». Έτσι, π.χ. ευνοείται η ISC από μια απλή κατάσταση $^1(\pi, \pi^*)$ σε μια τριπλή $^3(n, \pi^*)$ αλλά όχι σε μια τριπλή $^3(\pi, \pi^*)$ και αντίστροφα, το οποίο με χρήση συμβολισμού κατά Dirac (με στοιχεία πινάκων, matrix elements) παριστάνεται ως εξής [12]:

$$\langle S_1 | H_{so} | T_n \rangle^2 \Rightarrow \langle ^1\pi | H_{so} | ^3n \rangle^2 \gg \langle ^1\pi | H_{so} | ^3\pi \rangle^2 \quad (2.2)$$

⁴ Η Α.Δ.Ο. εκφράζεται ως $J=L+S$, όπου *J* είναι η συνολική στροφορμή, *L* η συνολική τροχιακή στροφορμή και *S* η συνολική στροφορμή του σπιν. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια είτε θα βρίσκονται σε διαφορετικά τροχιακά είτε στο ίδιο τροχιακό με αντιπαράλληλα σπιν.

2.2.2 Φωταύγεια ημιαγώγιμων πολυμερών

Εκτός από τις ηλεκτρικές ιδιότητες των συζευγμένων πολυμερών που αναλύθηκαν παραπάνω (§ 2.1.1), σημαντικό ρόλο στη διεύρυνση των τεχνολογικών πεδίων εφαρμογής τους έπαιξαν και οι πολύ ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες ορισμένων ημιαγώγιμων πολυμερών, δηλαδή τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά τους που σχετίζονται με την απορρόφηση και την εκπομπή φωτός. Για παράδειγμα η υψηλή απορροφητικότητα ορισμένων πολυμερών σε μεγάλο εύρος μηκών κύματος του ορατού φάσματος (π.χ. πολυθειοφαίνια) έδωσε το έναυσμα για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών (organic photovoltaics, OPVs), ενώ η δυνατότητα κάποιων πολυμερών να εκπέμπουν φως σε διάφορα μήκη κύματος με υψηλή κβαντική απόδοση (π.χ. πολυφαινυλένια, πολυφαινυλενοβινυλένια, πολυφλουορένια) (Σχήμα 2-4)⁵ ευνόησε τη ραγδαία ανάπτυξη των προϊόντων που βασίζονται σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός. Παρακάτω θα αναλυθούν διεξοδικά αυτά τα υλικά και οι αντίστοιχες οπτικές τους ιδιότητες.



Σχήμα 2-4: Συζευγμένα πολυμερή με τεχνολογικά ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες.

2.2.2.1 Φύση διεγερμένης κατάστασης

Η κατανόηση της φωταύγειας ορισμένων πολυμερών προϋποθέτει τη μελέτη της φύσης της διεγερμένης κατάστασης που ευθύνεται για την εκπομπή του φωτός. Η πλήρης περιγραφή της διεγερμένης κατάστασης απαιτεί να ληφθούν υπόψιν οι αλληλεπιδράσεις όχι μόνο των ηλεκτρονίων μεταξύ τους, οι οποίες καθορίζουν βασικά την επιτρεπτότητα της μετάβασης, αλλά και η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με το πλέγμα. Αυτή η τελευταία υποδηλώνει την ισχυρή συσχέτιση της ηλεκτρονιακής δομής των πολυμερών με την αντίστοιχη γεωμετρία αυτών. Έτσι, η διέγερση ενός πολυμερούς, είτε αυτή γίνεται οπτικά (με φως) είτε ηλεκτρικά (με έγχυση φορέων), οδηγεί στο σχηματισμό δύο αντίθετων φορτίων (πολαρονίων) στο πλέγμα, το οποίο πλέγμα ακολούθως «χαλαρώνει» στην κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας (lattice relaxation). Τα αντίθετα αυτά φορτία επανασυνδεόμενα σχηματίζουν μια ουδέτερη διεγερμένη κατάσταση, το λεγόμενο και «ουδέτερο εξιτόνιο πολαρονίου» (neutral polaron exciton), που αποδιειγμένο καταλήγει στην εκπομπή φωτός [13].

⁵ **PPP** = πολυ(παρα-φαινυλένιο), poly(p-phenylene), **PPV** = πολυ(παραφαινυλενοβινυλένιο), poly(p-phenylene vinylene), **MEH-PPV** = πολυ(2-μεθοξυ-5,2-αιθυλ-εξυλοξυ)-1,4-φαινυλενοβινυλένιο, poly(2-methoxy-5,2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene), **PFO** = πολύ(9,9-διοκτυλοφλουορένιο), poly(9,9-dioctylfluorene), **PT** = πολυθειοφαίνιο, polythiophene.

2.2.2.2 Εξιτόνια και μοντέλο ζωνών

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '80 και τις αρχές του '90 τα παρακάτω δύο μοντέλα επεδίωκαν να εξηγήσουν τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των συζευγμένων πολυμερών [14]:

- 1) Το *μοντέλο των ζωνών ημιαγωγών* (semiconductor band model) προϋποθέτει ισχυρή σύζευξη μεταξύ διεγερμένων καταστάσεων και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μη συσχετιζόμενων (uncorrelated) ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο τα φάσματα φωτοφωταύγειας εξηγούνται στα πλαίσια της διεργασίας επανασύνδεσης ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, ενώ η μετατόπιση Stokes μεταξύ των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής εκλαμβάνεται ως απόδειξη του σχηματισμού πολaronίου πριν την επανασύνδεση.
- 2) Κατά το *εξιτονικό μοντέλο* αντίθετα, η ασθενής σύζευξη σε συνδυασμό με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά ευνοεί τη δημιουργία ισχυρά συσχετιζόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, δηλαδή εξιτονίων, κατά την απορρόφηση του φωτός. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο τα φάσματα φωτοφωταύγειας εξηγούνται στα πλαίσια της μεταφοράς ουδέτερων διεγέρσεων μεταξύ τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας που διαφέρουν σε σχέση με την ενέργεια διέγερσης.

Το δεύτερο μοντέλο επικράτησε τελικά έναντι του πρώτου και με επίκληση στην έννοια του «τυχαίου περιπάτου» ερμήνευσε επιτυχώς τα πειραματικά αποτελέσματα (π.χ. ανισοτροπία οπτικής απορρόφησης). 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.

2.2.2.3 Δεσμική ενέργεια εξιτονίου

Ως δεσμική ενέργεια εξιτονίου (exciton binding energy, E_b) ορίζεται η διαφορά μεταξύ της ενέργειας σχηματισμού δύο ανεξάρτητων, απομακρυσμένων αντίθετων φορτίων, δηλαδή ενός θετικού και ενός αρνητικού πολaronίου, και της ενέργειας ενός ουδέτερου εξιτονίου πολaronίου, συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας λόγω αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ηλεκτρονίου-πλέγματος. Η τιμή της ενέργειας αυτής στα συζευγμένα πολυμερή είναι της τάξης των μερικών δεκάτων eV ($\approx 0.1-0.4$ eV) σε αντίθεση με τα εξιτόνια των ανόργανων ημιαγωγών, όπου η αντίστοιχη ενέργεια είναι της τάξης των μερικών meV. Η μικρή δεσμική ενέργεια εξιτονίου των συζευγμένων πολυμερών οφείλεται στην αλληλοαναίρεση των συνεισφορών ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ηλεκτρονίου-πλέγματος, μέσω της έμμεσης επίδρασης που ασκούν οι εν λόγω αλληλεπιδράσεις στην κυματική συνάρτηση της διεγερμένης κατάστασης. Έτσι, ενώ από τη μία πλευρά υπάρχει η ηλεκτροστατική έλξη (Coulomb) μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής, ταυτόχρονα μειώνεται η χαλάρωση του πλέγματος στο πολaronίο εξιτονίου σε σχέση με το απομονωμένο πολaronίο.

2.2.2.4 Χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής

Η σύζευξη ηλεκτρονίου-πλέγματος συνεπάγεται διαφορετική γεωμετρία ισορροπίας μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης, αποτέλεσμα της οποίας είναι η *δονητική δομή* (vibrational structure) που παρουσιάζουν συχνά τα φάσματα απορρόφησης των συζευγμένων μορίων. Αν και θα αναμενόταν η εξάρτηση της ηλεκτρονιακής δομής από τη γεωμετρία να εξασθενεί όσο αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων (π.χ. από το μονομερές στο πολυμερές), αυτό δε συμβαίνει καθώς η διέγερση -ακόμα και στα μακρομόρια- εντοπίζεται σε συγκεκριμένη περιοχή του πλέγματος (βλ. συζήτηση για σολιτόνια, πολαρόνια, διπολαρόνια, § 2.1.1) με αποτέλεσμα την εμφάνιση και στα φάσματα των πολυμερών δονητικής δομής. Η δονητική αυτή δομή όμως μπορεί συχνά να υπερκαλυφθεί λόγω ενός άλλου φαινομένου, που ονομάζεται *ανομοιογενής διεύρυνση του φάσματος* (inhomogeneous spectrum broadening). Αυτό έχει διαφορετική προέλευση στα συζευγμένα πολυμερή από ότι στα άλλα οργανικά υλικά και συγκεκριμένα:

- Μοριακά γυαλιά και πολυμερή με τη χρωμοφόρα ομάδα (οπτικά ενεργή ομάδα) να εντοπίζεται στις πλευρικές ομάδες (π.χ. πολυβινυλική καρβαζόλη): οι μοριακές μεταπτώσεις είναι επακόλουθα στατιστικών τοπικών διαφοροποιήσεων της van der Waals ενέργειας αλληλεπίδρασης του διεγερμένου μορίου με το πολώσιμο περιβάλλον του και αντικατοπτρίζει διαφοροποιήσεις του τοπικού πακεταρίσματος των πολυμερικών αλυσίδων.
- Συζευγμένα πολυμερή με τη χρωμοφόρα ομάδα να βρίσκεται στη βασική πολυμερική αλυσίδα: η διέγερση είναι απεντοπισμένη στα επιμέρους τμήματα της αλυσίδας που βρίσκεται η χρωμοφόρα ομάδα, δηλαδή στο ενεργό μήκος συζυγίας και περιορίζεται από την παραμόρφωση της αλυσίδας ή τις τοπικές ατέλειες. Εδώ, οι ενεργειακές διαφοροποιήσεις οφείλονται στις διαφορετικές ενέργειες διεγέρσεως που απαιτούνται για τα πολλά διαφορετικά συζυγιακά μήκη. Αυτό σημαίνει ότι η απορρόφηση μπορεί να συμβεί μέσα σε ένα μεγάλο ενεργειακό εύρος λόγω της ανομοιομορφίας του υλικού, καθώς στα πολυμερή συναντάται μια ευρεία κατανομή του μήκους συζυγίας (conjugation length).

Τα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας με το μεγαλύτερο μήκος συζυγίας έχουν την ελάχιστη ενέργεια (μικρότερο ενεργειακό χάσμα όπως αναφέρθηκε παραπάνω)⁶, γι' αυτό και η αποδιέγερση των εξιτονίων γίνεται κατά προτίμηση από εκεί, ανεξάρτητα από το πού έγινε η απορρόφηση, με αποτέλεσμα να παρατηρείται συχνά μεγάλη μετατόπιση Stokes (Stokes shift) στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των συζευγμένων πολυμερών. Επίσης, για τον ίδιο λόγο, τα φάσματα εκπομπής δεν παρουσιάζουν δονητική δομή και είναι πιο «στενά» [έχουν μικρότερο εύρος στη μέση του φάσματος (full width at half maximum, FWHM)] από τα φάσματα απορρόφησης. Πειραματικά έχει δείχτει ότι αν αυξηθεί ο βαθμός της οργάνωσης στο δείγμα, τότε μειώνεται και η μετατόπιση Stokes, πράγμα που ενισχύει τα ανωτέρω.

⁶ Γι' αυτό και η αύξηση της συζυγίας οδηγεί σε μετατόπιση του φάσματος προς το κόκκινο, π.χ. ανθρακένιο, περυλένιο, πεντακένιο κλπ.

2.2.2.5 Λόγος απλών/τριπλών καταστάσεων (singlet/triplet ratio)

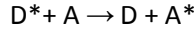
Όταν διεγείρεται ένα οργανικό μόριο ηλεκτρικά, η πιθανότητα να σχηματιστεί εξιτόνιο απλής κατάστασης (S_1) είναι 25%, ενώ 75% είναι η πιθανότητα να σχηματιστεί εξιτόνιο τριπλής κατάστασης (T_1) [15]. Αυτό προκύπτει αν ληφθεί υπόψιν ότι η επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής (και τα δύο έχουν σπιν 1/2) μπορεί να γίνει με 4 διαφορετικούς συνδυασμούς των σπιν τους και να καταλήξει σε μία απλή κατάσταση με αντιπαράλληλα σπιν και τρεις εκφυλισμένες τριπλές καταστάσεις. Γενικά, οι 4 αυτές καταστάσεις θεωρούνται ισοπίθανες με αποτέλεσμα να προκύπτει ο στατιστικός λόγος σχηματισμού απλών/τριπλών εξιτονίων 1:3. Έχει βρεθεί ότι αυτό δεν ισχύει στα συζευγμένα πολυμερή, όπου η πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου απλής κατάστασης είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι εξιτονίου τριπλής. Μερικές από τις θεωρίες που έχουν προταθεί για να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονται παρακάτω:

- Εφαρμογή της θεωρίας μοριακών τροχιακών στον υπολογισμό της πιθανότητας σχηματισμού εξιτονίου απλής ή τριπλής κατάστασης σε μια πολυμερική αλυσίδα από ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή που βρίσκονται σε δύο γειτονικές αλυσίδες καταλήγει ότι, στην περιγραφή της διεργασίας επανασύνδεσης πρέπει να ληφθούν υπόψιν: (α) η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από τη μία αλυσίδα στην άλλη και (β) η ηλεκτρονική άπωση μεταξύ των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων γύρω από ένα δεσμό στη μία αλυσίδα και μια περιοχή της δεύτερης αλυσίδας. Αυτό το τελευταίο διαφοροποιεί την κυματοσυνάρτηση που αντιστοιχεί στην απλή διεγερμένη κατάσταση από αυτήν της τριπλής. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η κυματοσυνάρτηση της απλής κατάστασης είναι περισσότερο απεντοπισμένη και συνεπώς προκύπτει καλύτερη αλληλεπικάλυψη με την αρχική κατάσταση, όπου οι φορείς ήταν διαχωρισμένοι στις δύο αλυσίδες, και άρα μεγαλύτερη πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου singlet [16,17].
- Το singlet εξιτόνιο έχει ιοντικό χαρακτήρα, ενώ το triplet έχει ομοιοπολικό χαρακτήρα. Εφόσον τα αρχικά πολάρνια (θετικό-οπή και αρνητικό-ηλεκτρόνιο) είναι ιοντικά είδη, από την επανασύνδεσή τους θα προκύψει, κατά μεγαλύτερη πιθανότητα, επίσης ιοντικό είδος, δηλαδή singlet εξιτόνιο. Ο λόγος τους εξαρτάται από το υλικό και συνδέεται με αυτό μέσω του ενεργειακού χάσματος, το οποίο διαμορφώνει το βαθμό ιοντισμού του πολυμερούς [18].
- Η πιθανότητα σχηματισμού singlet ή triplet εξιτονίου εξαρτάται από την ενέργεια ανταλλαγής, δηλαδή από την ενεργειακή διαφορά της απλής από την τριπλή κατάσταση, $\Delta(S-T)$: αν αυτή είναι μικρή, η μεταφορά ενέργειας από την τριπλή στην απλή είναι ταχύτερη από την αποδιέγερση της τριπλής, ενώ αν είναι μεγάλη η T_2 θα προτιμήσει να μεταφέρει την ενέργειά της στην κοντινότερη S παρά στην T_1 , έτσι θα μειωθεί τελικά η πιθανότητα σχηματισμού τριπλής κατάστασης [19]. Επίσης, στο ποσοστό των τελικά σχηματισθέντων singlet μπορεί να συνεισφέρουν κι αυτές που δημιουργούνται από την αμοιβαία εκμηδένιση δύο τριπλών καταστάσεων (triplet-triplet annihilation, TTA) [20].

2.2.3 Εκπομπή φωτός με μεταφορά ενέργειας

Τα ημιαγώγιμα πολυμερή μπορούν να χρησιμεύσουν και ως μήτρες (host matrix) οι οποίες ντοπάρονται/νοθεύονται με κατάλληλη συγκέντρωση μιας φωτοεκπομπού ουσίας (guest emitter). Στην

περίπτωση αυτή η οπτική ή ηλεκτρική διέγερση γίνεται στο πολυμερές αλλά η εκπομπή του φωτός γίνεται τελικά από τον εκπομπό. Η ενέργεια του διεγερμένου δότη D^* μπορεί να μεταφερθεί στον εκπομπό-δέκτη A σύμφωνα με την αντίδραση:



και περιγράφεται με κβαντομηχανικούς όρους από τη σχέση [12]:

$$k_{ET}^{ol} \sim \underbrace{\langle \Psi(D^*)\Psi(A) | H_e | \Psi(D)\Psi(A^*) \rangle^2}_{Exchange} + \underbrace{\langle \Psi(D^*)\Psi(A) | H_c | \Psi(D)\Psi(A^*) \rangle^2}_{Coulombic} \quad (2.3)$$

όπου, k_{ET} η σταθερά του συνολικού ρυθμού της μεταφοράς ενέργειας, Ψ οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις των ειδών που λαμβάνουν μέρος στη μεταφορά ενέργειας και H_e , H_c είναι οι Χαμιλτονιανοί τελεστές της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής (ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση) και της Κουλομπικής (ηλεκτροστατικής) αλληλεπίδρασης, αντίστοιχα. Στη συνέχεια αναλύονται ξεχωριστά οι μηχανισμοί που περιγράφουν τις δύο αυτές αλληλεπιδράσεις.

2.2.3.1 Μηχανισμός κατά Förster

Η μεταφορά ενέργειας κατά Förster [21] αποτελεί μια μη ακτινοβόλο μεταφορά διέγερσης μεταξύ δύο ειδών που βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη του αθροίσματος των van der Waals ακτινών τους, έχει δηλαδή σχετικά μεγάλη ακτίνα δράσης (40-100 Å). Ονομάζεται και μεταφορά ενέργειας μέσω συντονισμού (Förster Resonant Energy Transfer, FRET), καθώς η αλληλεπίδραση μεταξύ των διπολικών ροπών της μετάπτωσης βασίζεται στη συντονισμένη (ασθενή) σύζευξη διπόλων. Είναι κατά βάση ηλεκτροστατικής φύσεως (αλληλεπίδραση Coulomb) και συχνά καλείται σύζευξη διπόλων (dipole-dipole coupling). Η σταθερά του ρυθμού μεταφοράς ενέργειας με αυτόν το μηχανισμό σχετίζεται άμεσα με τις διπολικές ροπές του δότη, μ_D , και του δέκτη, μ_A , που βρίσκονται σε απόσταση R_{DA} [12]:

$$k_{ET} \sim \frac{\mu_D^2 \mu_A^2}{R_{DA}^6} \quad (2.4)$$

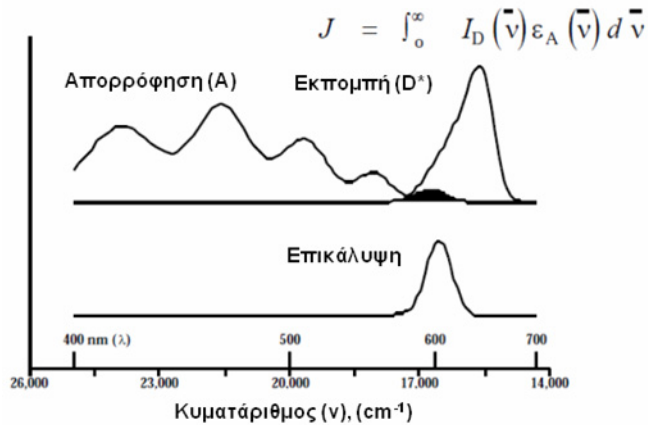
Οι διπολικές αυτές ροπές σχετίζονται με την αντίστοιχη ισχύ ταλαντωτή (oscillator strength) για την κάθε ακτινοβόλο μετάπτωση ($D^* \leftrightarrow D$ και $A \leftrightarrow A^*$), μεγέθη τα οποία μπορούν να αντιστοιχιστούν με τα αντίστοιχα πειραματικά μεγέθη της σταθεράς ακτινοβόλου αποδιέγερσης k , και του ολοκληρώματος του συντελεστή απορρόφησης (extinction coefficient) $\int \epsilon$, οπότε η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$k_{ET} \sim \frac{k_{r,D} \int \epsilon_A}{R_{DA}^6} \quad (2.5)$$

και πιο συγκεκριμένα:

$$k_{ET} = k \frac{\kappa^2 k_{r,D}}{R_{DA}^6} J(\epsilon_A) \quad (2.6)$$

όπου, k είναι μια σταθερά που καθορίζεται από πειραματικές παραμέτρους (π.χ. δείκτης διάθλασης του διαλύτη, συγκέντρωση διαλύματος), ο όρος κ^2 σχετίζεται με τον προσανατολισμό των διπόλων στο χώρο (π.χ. $\kappa^2 = 2/3$ για τυχαίο προσανατολισμό) και το $J(\epsilon_A)$ είναι το ολοκλήρωμα της αλληλεπικάλυψης των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής του δέκτη και του δότη αντίστοιχα (Σχήμα 2-5).



Σχήμα 2-5: Φάσματα απορρόφησης δέκτη και εκπομπής δότη (πάνω) και ολοκλήρωμα αλληλεπικάλυψης αυτών (κάτω).

Από το συσχετισμό του ρυθμού μεταφοράς ενέργειας, k_{ET} , με το ρυθμό αποδιέγερσης του δότη D^* , k_D , προκύπτει:

$$k_{ET} = k_D \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.7)$$

όπου, R_0 είναι η κρίσιμη απόσταση (ακτίνα Förster) στην οποία η μεταφορά ενέργειας και η αυθόρμητη αποδιέγερση του δότη είναι ισοπίθανες διαδικασίες και τ_D είναι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του δότη απουσία δέκτη.

Κατ' αντιστοιχία η απόδοση της μεταφοράς ενέργειας είναι [22]:

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_D + k_{ET}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{DA}}{R_0} \right)^6} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0} \quad (2.8)$$

όπου, τ_D^0 είναι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του δότη παρουσία του δέκτη.

Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η μεταφορά ενέργειας ευνοείται όταν $R_{DA} < R_0$, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ευνοείται η αποδιέγερση του δότη στη θεμελιώδη κατάσταση [12].

Η ακτίνα Förster προσδιορίζεται πειραματικά και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$R_0 = 2.18 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\kappa^2 \Phi_D}{n^4} \int_{\lambda} I_{\lambda}^D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right)^{1/6} \quad (2.9)$$

όπου, Φ_D είναι η κβαντική απόδοση φθορισμού του δότη απουσία του δέκτη, n είναι ο μέσος δείκτης διάθλασης στην περιοχή του φάσματος που υπάρχει ικανή αλληλεπικάλυψη φασμάτων και $I_{\lambda}^D(\lambda)$ είναι

το κανονικοποιημένο φάσμα εκπομπής του δότη, έτσι ώστε $\int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = 1$.

Συνοψίζοντας, ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας κατά Förster για να είναι αποδοτικός προϋποθέτει ο διεγερμένος δότης να μπορεί να εκπέμψει ακτινοβολία (να έχει υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού), την οποία ο δέκτης να έχει τη δυνατότητα να απορροφήσει (υψηλό συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας, άρα και υψηλή συγκέντρωση) σε μια ευρεία κοινή περιοχή μηκών

κύματος (ικανή αλληλεπικάλυψη των αντιστοιχών φασμάτων). Αυτό συνεπάγεται ότι, η μετάβαση από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση πρέπει να είναι επιτρεπτή για το δότη (μεγάλη διπολική ροπή απορρόφησης). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι με το μηχανισμό αυτό γίνεται αποδοτική μεταφορά ενέργειας μόνο μεταξύ απλών καταστάσεων (από τη singlet του δότη στη singlet του δέκτη). Τέλος, να σημειωθεί ότι η μεταφορά της ενέργειας γίνεται «εξ αποστάσεως» με κατάλληλο συντονισμό των διπόλων και δεν απαιτείται επαφή των δύο ειδών, ενώ η απόδοσή της μειώνεται με αύξηση της απόστασης R_{DA} ⁶.

2.2.3.2 Μηχανισμός κατά Dexter

Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής περιγράφεται με το μηχανισμό Dexter [23], ο οποίος βασίζεται στην μικρής ακτίνας διάχυση του εξιτονίου από περιοχές του δότη σε περιοχές του δέκτη με ταυτόχρονη διαμοριακή ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Λέγεται και μηχανισμός συγκρούσεων (collision mechanism), καθώς τα ηλεκτρονιακά νέφη των δύο ειδών αλληλεπικαλύπτονται σημαντικά. Η σταθερά του ρυθμού μεταφοράς ενέργειας δίνεται από τη σχέση [22]:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{h} KJ' \exp\left(-\frac{2R_{DA}}{L}\right) \quad (2.10)$$

όπου, K είναι μια σταθερά που αναφέρεται σε συγκεκριμένες τροχιακές αλληλεπιδράσεις και δε σχετίζεται με πειραματικά μετρήσιμα μεγέθη και L είναι η μέση ακτίνα van der Waals, ενώ το J' είναι το ολοκλήρωμα αλληλεπικάλυψης των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής, έτσι

$$\text{ώστε: } \int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = 1.$$

Η βασική προϋπόθεση εδώ είναι η διατήρηση του ολικού σπιν στο ζεύγος δότη-δέκτη, άρα είναι επιτρεπτή η μεταφορά ενέργειας μεταξύ όχι μόνο απλών αλλά και τριπλών καταστάσεων (από την triplet του δότη στην triplet του δέκτη). Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις μπορεί, μέσω αυτού του μηχανισμού, να λάβει χώρα και μεταφορά ενέργειας από απλή κατάσταση σε τριπλή και αντίστροφα, εάν πρώτα συμβεί διαχωρισμός του εξιτονίου του δότη και επανασχηματισμός του στο δέκτη με ταυτόχρονη ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Αυτή η διεργασία, όμως, δεν είναι πολύ πιθανή λόγω των σχετικά μεγάλων ενεργειακών απαιτήσεων για το διαχωρισμό του εξιτονίου.

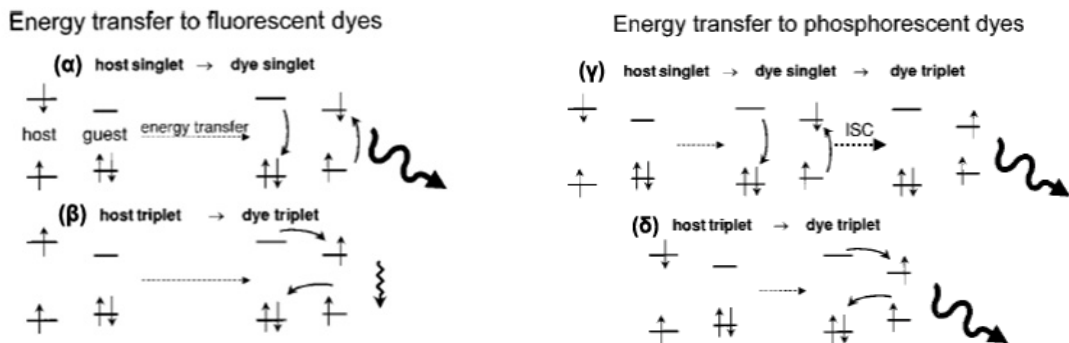
2.2.3.3 Σύγκριση των δύο μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας

1. Ο μηχανισμός Dexter περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων ενώ στο μηχανισμό Förster τα ηλεκτρόνια δεν «αλλάζουν» μόρια αλλά οι δύο μεταπτώσεις του δότη (αποδιέγερση) και του δέκτη (διέγερση) συμβαίνουν ταυτόχρονα μέσω μιας διεργασίας ανάλογης της «εικονικής» μεταφοράς ενός φωτονίου.
2. Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας κατά Förster μειώνεται ανάλογα με την απόσταση R_{DA}^{-6} ενώ κατά Dexter ανάλογα με το $\exp(-2R_{DA}/L)$. Αυτό σημαίνει ότι ο μηχανισμός ανταλλαγής δεν μπορεί αν λάβει χώρα όταν η απόσταση του δότη από τον δέκτη μεγαλώσει περισσότερο από μερικές μοριακές διαμέτρους (5-10 Å).

3. Ο ρυθμός της μεταφοράς ενέργειας κατά Dexter δεν εξαρτάται ούτε από την ικανότητα απορρόφησης (άρα ούτε από τη συγκέντρωση) των μορίων του δέκτη ούτε από την ικανότητα εκπομπής του δότη (κβαντική απόδοση φθορισμού) σε αντίθεση με το μηχανισμό κατά Förster.
4. Η απόδοση της μεταφοράς ενέργειας κατά Förster εξαρτάται βασικά από την ισχύ του ταλαντωτή της απορρόφησης του δέκτη, ενώ η απόδοση με μηχανισμό Dexter δεν μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με κάποιο πειραματικά μετρήσιμο μέγεθος.

2.2.3.4 Μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας στις OLEDs

Όταν η φωτοεκπομπός ουσία είναι *φθορίζουσα* (fluorescent dye), η μεταφορά ενέργειας από την εκάστοτε μήτρα γίνεται κατά κανόνα μέσω μηχανισμού Förster επειδή η ακτίνα δράσης του είναι μεγαλύτερη και γι' αυτό απαιτούνται και μικρές συγκεντρώσεις της φθορίζουσας ουσίας. Η απόδοση φωταύγειας που επιτυγχάνεται μέσω μεταφοράς ενέργειας μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από την κβαντική απόδοση φωταύγειας της μήτρας αυτής καθαυτής, καθώς η μεταφορά ενέργειας από την απλή κατάσταση της μήτρας είναι πολύ πιο γρήγορη τόσο από την ακτινοβόλο όσο και από την μη ακτινοβόλο αποδιέγερσή της (π.χ. ενδοουστημική διασταύρωση) (Σχήμα 2-6α). Η μεταφορά ενέργειας μεταξύ τριπλών καταστάσεων μέσω μηχανισμού Dexter στις φθορίζουσες ουσίες δεν καταλήγει σε ακτινοβόλο αποδιέγερση, καθώς η αποδιέγερση της τριπλής κατάστασης σε αυτά τα μόρια είναι ισχυρά απαγορευμένη και δε συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας (Σχήμα 2-6β).



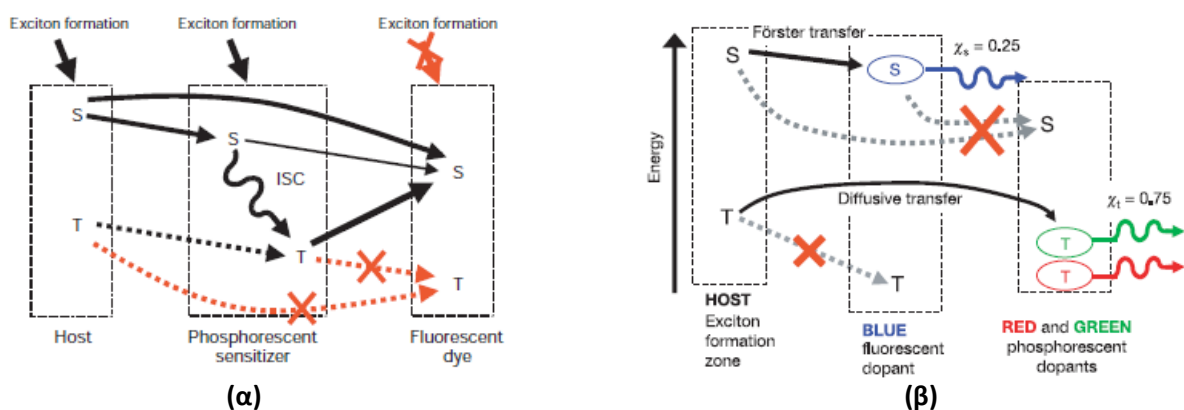
Σχήμα 2-6: Μεταφοράς της ενέργειας της μήτρας σε φθορίζοντες (α,β) και φωσφορίζοντες (γ,δ) φωτοεκπομπούς με μηχανισμό Förster (α,γ) και Dexter (β,δ) [15].

Αντίθετα, όταν η φωτοεκπομπός ουσία είναι *φωσφορίζουσα* (phosphorescent emitter), η μεταφορά ενέργειας γίνεται μέσω μηχανισμού είτε Förster είτε Dexter. Και στις δύο περιπτώσεις, η τελική εκπομπή φωτός γίνεται από την τριπλή κατάσταση της φωσφορίζουσας ουσίας (η αποδιέγερση της οποίας στα μόρια αυτά είναι επιτρεπτή άρα και ακτινοβόλος) και έτσι μπορεί να επιτευχθεί απόδοση φωταύγειας έως και 100 %. Συγκεκριμένα, μεταφορά ενέργειας μέσω Förster από τη singlet της μήτρας στη singlet του εκπομπού ακολουθείται από γρήγορο ISC στην triplet του εκπομπού και ακτινοβόλος αποδιέγερση (Σχήμα 2-6γ), ενώ μέσω μηχανισμού Dexter μεταφέρεται η ενέργεια της triplet της μήτρας απευθείας στην triplet του εκπομπού απ' όπου και αποδιεγείρεται με εκπομπή φωτός (Σχήμα 2-6δ).

Εκτός από όσα αναφέρθηκαν ως τώρα οι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας μπορούν να συνδυαστούν για να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις ή έλεγχος του χρώματος εκπομπής. Έτσι, για παράδειγμα, η χρήση μιας κατάλληλης φωσφορίζουσας ένωσης ως ευαισθητοποιητή (sensitizer)

μπορεί να επιφέρει πολύ υψηλές αποδόσεις φθορισμού (πάνω από το θεωρητικό μέγιστο του 25 %) σε μια φθορίζουσα ένωση [24]. Η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής που λαμβάνει χώρα στη μήτρα δημιουργεί singlet (S) και triplet (T) εξιτόνια, αν και εξιτόνια μπορεί να σχηματιστούν και με απευθείας παγίδευση των φορέων στους φωτοεκπομπούς. Τα εξιτόνια που σχηματίστηκαν στη μήτρα μπορούν να μεταφερθούν στους φωτοεκπομπούς με μεταφορά της ενέργειας είτε μέσω μηχανισμού Förster στην απλή κατάσταση είτε μέσω μηχανισμού Dexter στην τριπλή. Ενώ, όμως, οι triplets που σχηματίζονται στον φθορίζοντα εκπομπό αποδιεγείρονται θερμικά, αυτές που σχηματίζονται στο φωσφορίζοντα εκπομπό (είτε μέσω μεταφοράς από την τριπλή της μήτρας είτε με ενδοσυστημική διασταύρωση από την απλή κατάσταση) μπορούν να μεταφερθούν είτε στην τριπλή (Dexter) είτε στην απλή (Förster) κατάσταση της φθορίζουσας ουσίας και από εκεί να αποδιεγερθούν με εκπομπή ακτινοβολίας (Σχήμα 2-7). Έτσι, τελικά τα περισσότερα από τα σχηματισθέντα εξιτόνια θα μεταφερθούν στην απλή κατάσταση του φθορίζοντα εκπομπού αυξάνοντας την κβαντική απόδοση της διάταξης. Για να είναι επιτυχές αυτό το σχήμα πρέπει να επιλεγούν με πολλή προσοχή οι φωτοεκπομποί (τα ενεργειακά χαρακτηριστικά τους, όπως σχετική θέση HOMO/LUMO, ενέργεια τριπλής), οι συγκεντρώσεις τους στη μήτρα, καθώς και η αρχιτεκτονική της διάταξης (πολυστρωματική με εναλλασσόμενα υμένα φθορίζουσας/φωσφορίζουσας ένωσης ντοπαρισμένης στη μήτρα ή μονοστρωματική με τριαδικό μίγμα των τριών συστατικών), έτσι ώστε να μειωθούν οι απώλειες λόγω μη ακτινοβόλων αποδιεγέρσεων.

Μια παρόμοια στρατηγική περιλαμβάνει τη χρήση ενός μπλε φθορίζοντα εκπομπού και δύο φωσφορίζοντων (πράσινου και κόκκινου) εκπομπών για επίτευξη λευκού φωτός υψηλής απόδοσης. Σύμφωνα με αυτήν, όλα τα singlet εξιτόνια μεταφέρονται με μηχανισμό Förster στον μπλε φθορίζοντα φωτοεκπομπό όπου και αποδιεγείρονται, ενώ οι triplets διαχέονται προς τα υμένα που είναι ντοπαρισμένα με τους φωσφορίζοντες εκπομπούς χαμηλότερης ενέργειας, απ' όπου και αποδιεγείρονται εκπέμποντας πράσινη και κόκκινη ακτινοβολία [25]. Η μέθοδος αυτή είναι πιο αποτελεσματική από τη χρήση μόνο φωσφορίζουσών εκπομπών, γιατί η μεγάλη διαφορά ενέργειας της singlet της μήτρας και της triplet του εκπομπού οδηγεί σε υψηλές απώλειες, ενώ στην περίπτωση που η μεταφορά γίνεται με συντονισμό διπόλων (singlet μήτρας με singlet φθορίζουσας ένωσης και triplet μήτρας με triplet φωσφορίζουσών), η μεταφορά είναι πολύ πιο αποδοτική (κατά περίπου 20 %).



Σχήμα 2-7: Παραδείγματα εκμετάλλευσης των μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας για (α) αύξηση της απόδοσης των φθορίζουσών OLEDs [24] και (β) κατασκευή λευκών OLEDs υψηλής απόδοσης [25]. Οι μεταφορές ενέργειας κατά Förster αναπαριστώνται με συνεχείς γραμμές και κατά Dexter με διακεκομμένες. Οι διεργασίες που οδηγούν σε απώλειες παριστάνονται με X.

2.2.4 Εκπομπή φωσφορισμού από οργανομεταλλικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης

Μια άκρως ελκυστική κατηγορία ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως φωτοεκπομποί σε OLEDs αποτελούν τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης (M.M.), ιδιαίτερα της τρίτης σειράς των M.M. του περιοδικού πίνακα. Τα σύμπλοκα αυτά αναμένεται να παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή σταθερά SOC, ζ, (Πίνακας 2-3) και, αντίστοιχα, αυξημένη πιθανότητα ISC και απόδοσης εκπομπής φωσφορισμού λόγω του φαινομένου της επίδρασης βαρέως ατόμου που περιγράφηκε προηγουμένως (§ 2.2.1). Παρ' όλα αυτά, δεν παρουσιάζουν όλα τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης ισχυρό φωσφορισμό. Έχει βρεθεί ότι για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση φωσφορισμού πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν τα εξής:

Πίνακας 2-3: Σταθερές SOC (ζ) [σε cm^{-1}] για ορισμένα μέταλλα μετάπτωσης σύμφωνα με τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα.

Fe	430	Co	550	Ni	690
Ru	1040	Rh	1260	Pd	1500
Os	3380	Ir	3910	Pt	4480

1. Ο ατομικός αριθμός του κεντρικού μετάλλου

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω (§ 2.2.1) προκύπτει το εύλογο συμπέρασμα ότι μεγαλύτερη σταθερά SOC θα έχουν τα μέταλλα με το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό. Τέτοια είναι τα μέταλλα της τρίτης περιόδου των μετάλλων μετάπτωσης, δηλαδή, το Όσμιο (Os), το Ιρίδιο (Ir), ο Λευκόχρυσος (Pt), ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζουν και κάποια μέταλλα της δεύτερης σειράς όπως το Ρουθίνιο (Ru), το Ρόδιο (Rh) και το Παλλάδιο (Pd) [26,27].

2. Το φορτίο του κεντρικού μετάλλου και η αντίστοιχη γεωμετρία του συμπλόκου

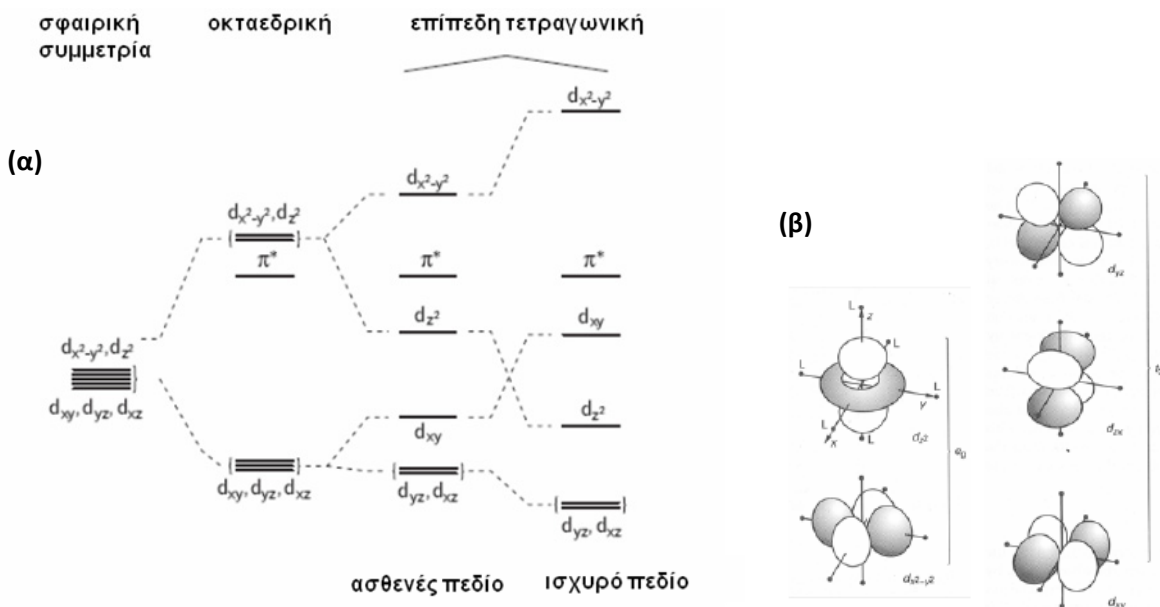
Από το φορτίο του κεντρικού μετάλλου (αριθμός οξειδωσης) προκύπτει η ηλεκτρονιακή του κατανομή και από την ηλεκτρονιακή κατανομή προκύπτει η γεωμετρία του συμπλόκου. Έτσι, τα σύμπλοκα που είναι κατά κανόνα ακτινοβόλα έχουν είτε οκταεδρική γεωμετρία (octahedral, O_h), που προκύπτει από την d^6 ηλεκτρονιακή κατανομή, όπως π.χ. τα Rh(I), Os(II), Ir(III) και Ru(II), είτε επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία (square planar) που προκύπτει συνήθως από την d^8 ηλεκτρονιακή κατανομή και έχει ως κυριότερους εκπροσώπους τα Pt(II) και Pd(II).

3. Ο τύπος του υποκαταστάτη

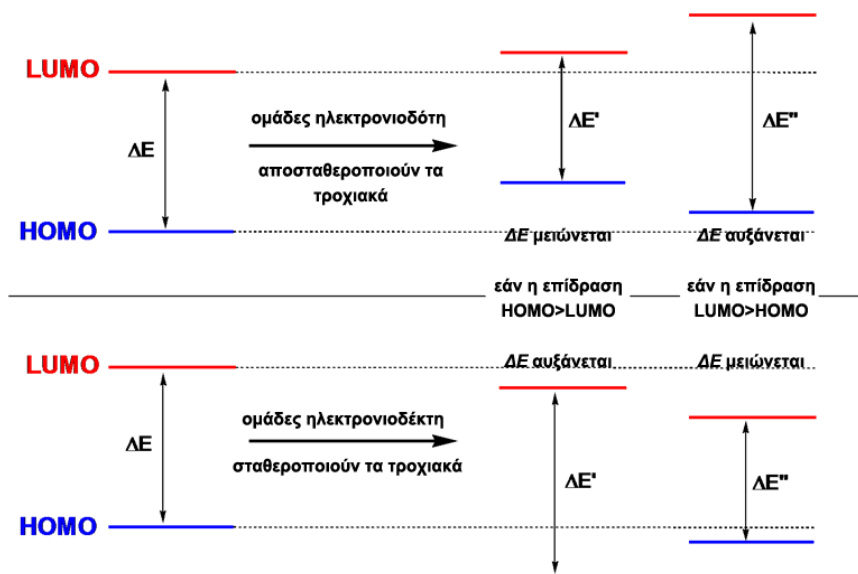
Ο τύπος του οργανικού υποκαταστάτη παίζει πολλαπλό ρόλο. Η βασική του συνεισφορά είναι στην έκταση διαχωρισμού του πεδίου⁷ Δ (Ligand Field Splitting, LFS) (Σχήμα 2-8), η οποία είναι μεγάλη για «ισχυρούς υποκαταστάτες» ή αλλιώς π-δέκτες (π.χ. CN^- , ppr , bpr κλπ) σε σχέση με τους

⁷ Το LFS εξαρτάται τόσο από τον ατομικό αριθμό (μεγαλύτερο για μέταλλα μεγαλύτερης περιόδου του Π.Π.) όσο και από την οξειδωτική βαθμίδα (μεγαλύτερο για υψηλότερο θετικό φορτίο) του μετάλλου, άρα οι τρεις αυτές παράμετροι είναι στενά συνδεδεμένες μεταξύ τους.

«ασθενέστερους» υποκαταστάτες ή π-δότες (π.χ. Br⁻, SCN⁻, NO₃⁻, ουρία κλπ). Αυτό καθορίζει: (α) το αν η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ιόντος του μετάλλου θα είναι υψηλού ή χαμηλού σπιν (κατά κανόνα προκύπτει χαμηλού σπιν για μεγάλο Δ και αντίστροφα), (β) τη σχετική θέση των τροχιακών π και d και άρα τον τύπο της μετάπτωσης που θα έχει την χαμηλότερη ενέργεια (δηλ. αν η HOMO – LUMO διέγερση θα είναι MC, LC ή MLCT/LMCT, βλ. § 2.2.4.1) και (γ) το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος άρα και το μήκος κύματος (χρώμα) της εκπομπής, καθώς η ενεργειακή διαφορά HOMO – LUMO μπορεί να αυξομειωθεί με κατάλληλη τροποποίηση των υποκαταστατών.



Σχήμα 2-8: (α) Διαχωρισμός πεδίου υποκαταστάτη (ligand field splitting) για οκταεδρικό και επίπεδο τετραγωνικό μόριο (για την περίπτωση ασθενούς και ισχυρού υποκαταστάτη). (β) Σχηματική αναπαράσταση των d τροχιακών με t_{2g} και e_g συμμετρία τα οποία είναι κατειλημμένα και άδεια, αντίστοιχα, στα σύμπλοκα d^6 με οκταεδρική γεωμετρία.



Σχήμα 2-9: Γενικοί κανόνες για την τροποποίηση των ενεργειακών επιπέδων και του ενεργειακού χάσματος συμπλόκων Ιριδίου με ενσωμάτωση χημικών ομάδων ή ατόμων με κατάλληλες ιδιότητες στον υποκαταστάτη.

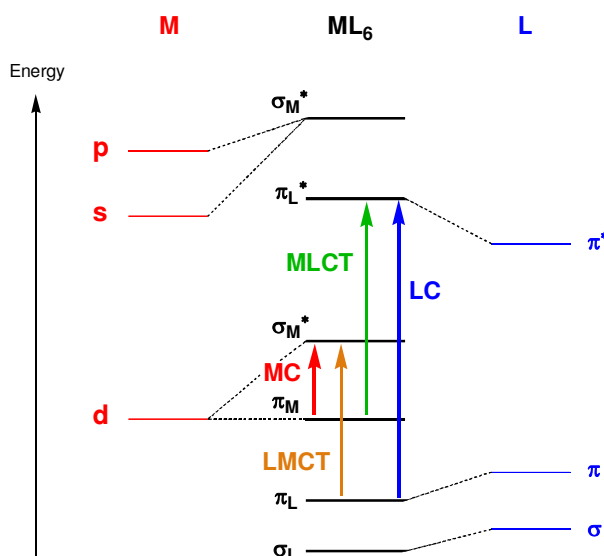
Γενικά ισχύει ότι ομάδες ηλεκτρονιοδωτών αποσταθεροποιούν τα τροχιακά ανεβάζοντας (ως προς το επίπεδο κενού) την ενέργειά τους, ενώ αντίθετα ομάδες ηλεκτρονιοδεκτών σταθεροποιούν τα τροχιακά κατεβάζοντας την ενέργειά τους (Σχήμα 2-9).

2.2.4.1 Διεγερμένες καταστάσεις και πιθανές μεταπτώσεις στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης

Οι βασικοί τύποι διεγερμένων καταστάσεων και οι αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που είναι δυνατόν να συναντήσουμε στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης είναι οι εξής (Σχήμα 2-10):

- Διέγερση μεταξύ τροχιακών του μετάλλου (Metal Centered, **MC**): $d \rightarrow d$
- Διέγερση μεταξύ τροχιακών του υποκαταστάτη (Ligand Centered, **LC**): $\pi \rightarrow \pi^*$
- Μεταφορά φορτίου από τροχιακά του μετάλλου (d) σε τροχιακά του υποκαταστάτη (π^*) (Metal-to-Ligand Charge Transfer, **MLCT**): $d \rightarrow \pi^*$
- Μεταφορά φορτίου από τροχιακά του υποκαταστάτη (π) σε τροχιακά του μετάλλου (d) (Ligand-to-Metal Charge Transfer, **LMCT**): $\pi \rightarrow d$

Συγκεκριμένα, οι μεταπτώσεις/διεγέρσεις **MLCT** ($d \rightarrow \pi^*$) και **LMCT** ($\pi \rightarrow d$) δεν περιλαμβάνουν απλώς τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου σε υψηλότερο τροχιακό αλλά έχουν ως αποτέλεσμα και τη μετατόπιση ηλεκτρικού φορτίου, για το λόγο αυτό καλούνται μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου και οι αντίστοιχες περιοχές του φάσματος απορρόφησης ονομάζονται ζώνες μεταφοράς φορτίου (charge transfer bands). Αυτές οι περιοχές (ζώνες) απορρόφησης εξαρτώνται συνήθως από την πολικότητα του διαλύτη και γι' αυτό έχουν διαλυτοχρωμικό χαρακτήρα.



Σχήμα 2-10: Γενικευμένο διάγραμμα μοριακών τροχιακών για οργανομεταλλικά σύμπλοκα με d^6 ηλεκτρονιακή κατανομή του κεντρικού μετάλλου μετάπτωσης, όπου φαίνονται ενδεικτικά παραδείγματα διαφόρων πιθανών μεταπτώσεων.

Από την άλλη πλευρά, για τις μεταπτώσεις/διεγέρσεις **LC** αξίζει να σημειωθεί ότι, αν και περιλαμβάνουν τροχιακά μόνο του υποκαταστάτη, οι ενέργειες των τροχιακών αυτών είναι διαφορετικές (και μάλιστα μικρότερες κατά περίπου 0.12 eV κατά μ.ό.) στο σύμπλοκο απ' ότι στον

υποκαταστάτη μόνο του. Επιπλέον οι σταθερές της ταχύτητας αποδιέγερσης με εκπομπή ακτινοβολίας, k_r , και χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, k_{nr} , αντίστοιχα, του συμπλόκου είναι διαφορετικές (μεγαλύτερη και μικρότερη αντίστοιχα) από αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη λόγω του SOC μέσω της επίδρασης του μετάλλου.

Τέλος, οι μεταπτώσεις/διεγέρσεις **MC** είναι σημαντικές στην περίπτωση των συμπλόκων των Λανθανίδων, όπου η εκπομπή γίνεται μεταξύ αποκλειστικά f τροχιακών ($f \rightarrow f$), ενώ στα υπόλοιπα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης οι $d \rightarrow d$ μεταπτώσεις από τη μία πλευρά έχουν το πλεονέκτημα ότι προσδίδουν αρκετό μεταλλικό χαρακτήρα που ευνοεί το SOC, από την άλλη διακρίνονται από υψηλούς ρυθμούς απόσβεσης, καθώς οι διεγερμένες καταστάσεις των d τροχιακών χαρακτηρίζονται από μεγάλη αλλαγή της γεωμετρίας του πυρήνα που οδηγούν σε μη ακτινοβόλο αποδιέγερση (παράγοντας Franck-Condon).

2.2.4.2 Σχεδιασμός συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης για χρήση σε OLEDs

Από τα παραπάνω έγινε φανερό ότι τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον για χρήση ως φωτοεκπομποί σε OLEDs, καθώς μπορεί να επιτευχθεί εσωτερική κβαντική απόδοση έως και 100 %. Για το σχεδιασμό και την ακόλουθη σύνθεση των κατάλληλων συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης (Transition Metal Complexes, TMCs) πρέπει να οριστούν πρώτα οι προδιαγραφές που πρέπει να πληρούνται και στη συνέχεια, με βάση αυτές, να βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι σχεδιασμού που θα οδηγήσουν στη σύνθεση των συμπλόκων με τις επιθυμητές ιδιότητες. Τέλος, αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά TMCs που έχουν χρησιμοποιηθεί σε OLEDs και διαθέτουν μερικές ή όλες από τις προαπαιτούμενες ιδιότητες.

A) ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ OLEDs

1. Χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης συγκρίσιμος με τη σταθερά RC της διόδου

Η σταθερά RC (σταθερά χρόνου αντίστασης-χωρητικότητας, resistance-capacitance time constant) εκφράζει το χρόνο που διαρκεί η έγχυση των φορέων, η μεταφορά τους στο στρώμα εκπομπής και η επανασύνδεσή τους που οδηγεί στο σχηματισμό του εξιτονίου και είναι περίπου 200-500 nsec. Αν ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτήν την τιμή, τα εξιτόνια που θα δημιουργούνται θα είναι περισσότερα από το ρυθμό αποδιέγερσης με αποτέλεσμα να πέφτει η απόδοση της διόδου λόγω του φαινομένου της αμοιβαίας καταστροφής των τριπλών καταστάσεων (triplet-triplet annihilation, TTA). Το φαινόμενο αυτό γίνεται ακόμα πιο έντονο σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και σε υψηλές συγκεντρώσεις του φωτοεκπομπού. Για το λόγο αυτό είναι επιθυμητό οι φωσφορίζοντες εκπομποί να έχουν μικρούς χρόνους ζωής.

2. Υψηλή σταθερά ενδοσυστημικής διασταύρωσης (k_{isc})

Αυτό συνεπάγεται μεγάλη απόδοση σχηματισμού τριπλών καταστάσεων και εκπομπή μόνο από την τριπλή (φωσφορισμός). Ιδανικά είναι επιθυμητό $\Phi_{isc} = 100\%$, πράγμα το οποίο ισχύει για πολλά οργανομεταλλικά σύμπλοκα με μεγάλη σταθερά SOC. Για την k_{isc} ισχύει [28]:

$$k_{isc} = \frac{2\pi}{h} \langle {}^1\psi_0 | H_{SO} | {}^3\psi_0 \rangle [FCWD] \quad (2.11)$$

όπου, ο πρώτος όρος εκφράζει την ισχύ της SOC, δηλαδή το βαθμό ανάμιξης της τριπλής κατάστασης ($^3\Psi_0$) με την κοντινότερη απλή ($^1\Psi_0$), ενώ ο δεύτερος (πυκνότητα καταστάσεων σταθμισμένη κατά Franck-Condon, Franck-Condon Weighted Density of States, FCWD) καθορίζει τις μη ακτινοβόλες διεργασίες που οφείλονται σε δονητικές καταστάσεις αλληλεπικάλυψης απλών-τριπλών, και συνήθως περιλαμβάνουν μετακινήσεις πυρήνα κατά τη διέγερση (παράγοντες Franck-Condon).

Να σημειωθεί ότι η ενδοσυστημική διασταύρωση (ISC) δεν είναι απαραίτητο να συμβαίνει αποκλειστικά μεταξύ ίδιας τάξης απλών και τριπλών καταστάσεων (π.χ. $S_1 \rightarrow T_1$), αλλά μεταξύ των κοντινότερων καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας. Για παράδειγμα ISC μεταξύ $S_1 \rightarrow T_n$ μπορεί να ακολουθηθεί από την εσωτερική μετατροπή (IC) $T_n \rightarrow T_1$ και τελικά να αποδιεγερθεί στη θεμελιώδη κατάσταση $T_1 \rightarrow S_0$ με ή χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.

3. Υψηλή απόδοση φωσφορισμού (Φ_{ph})

Για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση φωσφορισμού πρέπει να ελαχιστοποιηθούν όλοι οι μηχανισμοί που μπορεί να οδηγήσουν σε απόσβεση του φωσφορισμού ή/και σε μη ακτινοβόλες αποδιεγέρσεις, ενώ πρέπει να μεγιστοποιηθεί ο ακτινοβόλος ρυθμός αποδιέγερσης:

$$\Phi_{ph} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.12)$$

B) ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ OLEDs

Εκτός από όσα έχουν ήδη αναφερθεί για τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για να επιτευχθεί υψηλή SOC και άρα αποδοτικός φωσφορισμός (ατομικός αριθμός μετάλλου, οξειδωτική βαθμίδα μετάλλου, είδος και αριθμός υποκαταστατών), για το σχεδιασμό των οργανομεταλλικών συμπλόκων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως φωτοεκπομποί σε OLEDs πρέπει να ληφθούν υπόψιν και τα εξής:

1. Ρόλος μεταλλικού χαρακτήρα στον τύπο της ακτινοβόλου μετάπτωσης

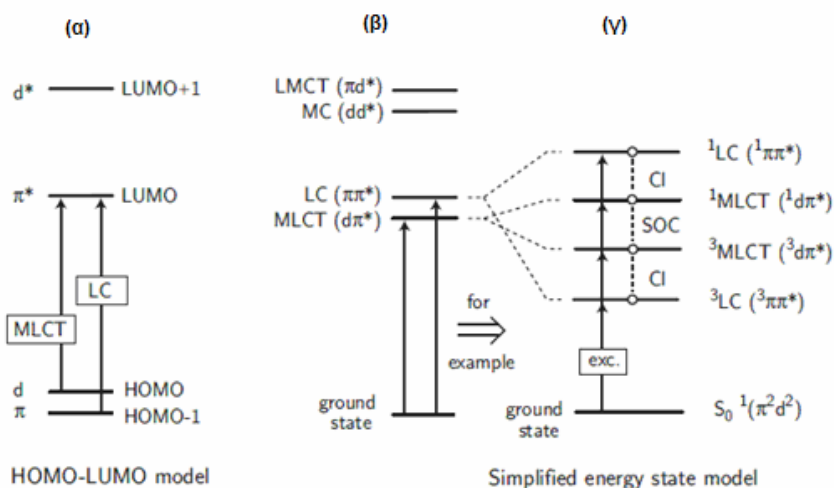
Ο βαθμός συμμετοχής των ατομικών τροχιακών του κεντρικού μετάλλου στα μοριακά τροχιακά του συμπλόκου που απαρτίζουν τις διεγερμένες καταστάσεις χαμηλής ενέργειας είναι πολύ σημαντικός. Ειδικότερα, η τριπλή κατάσταση από την οποία γίνεται η αποδιέγερση πρέπει να έχει οπωσδήποτε ένα μικρό ποσοστό μεταλλικού χαρακτήρα (περίπου 5 % [29]), δηλαδή συμμετοχή σε αυτήν d τροχιακών, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα ισχυρή SOC και να προκύπτουν μικροί χρόνοι ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Αυτό σημαίνει ότι, πρωτίστως, επιδιώκονται μεταπτώσεις τύπου 3MLCT , $^3LC/{}^3MLCT$ ή $^3LC/{}^1MLCT$, οι οποίες αναμιγνύονται με τη βοήθεια της αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης (CI) (βλ. παρακάτω και Σχήμα 2-11). Αυτό έχει ως συνέπεια καταστάσεις που οφείλονται κατά κύριο λόγο στον υποκαταστάτη (LC) να αναμιγνύονται με καταστάσεις MLCT και να τους



Σχήμα 2-11: Η μετατοπισμένη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας μιας d-d διεγερμένης κατάστασης ενός TMC. Αν η ΔE είναι συγκρίσιμη με την kT , η αποδιέγερση μπορεί να γίνει μέσω της d-d επιφάνειας ακόμα και αν η απορρόφηση έγινε σε μοριακό τροχιακό με MLCT ($d\pi^*$) ή LC ($\pi\pi^*$) χαρακτήρα.

προσδίδεται έτσι «μεταλλικός» χαρακτήρας. Γενικά, αυξημένος βαθμός συμμετοχής MLCT χαρακτήρα στην αποδιεγειρόμενη τριπλή κατάσταση αυξάνει το ρυθμό της ακτινοβόλου αποδιέγερσης [30].

Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα μεταλλικά σύμπλοκα με μερικώς κατειλημμένα d τροχιακά χαρακτηρίζονται από διεγέρσεις τύπου MC χαμηλής ενέργειας μεταξύ των μη δεσμικών (d_π) και αντιδεσμικών (d_{σ^*}) τροχιακών [31]. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι *απαγορευμένες κατά Laporte*⁸ και άρα χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή διπολική ροπή μετάπτωσης τόσο στην απορρόφηση όσο και στην εκπομπή, αν και συγκεκριμένες μη συμμετρικές δονήσεις μπορούν να άρουν μερικώς την απαγόρευση αυτή. Επιπλέον, η τοποθέτηση ενός ηλεκτρονίου σε ισχυρά αντιδεσμικό τροχιακό επιφέρει επιμήκυνση του δεσμού του μετάλλου με τον υποκαταστάτη και μεγάλη αλλαγή στη γεωμετρία της διεγερμένης κατάστασης, πράγμα που ενισχύει τη μη ακτινοβόλο αποδιέγερση στη θεμελιώδη κατάσταση ή ακόμα και την απόσπαση του υποκαταστάτη από το μέταλλο. Συνεπώς, οι διεγέρσεις τύπου MC πρέπει να βρίσκονται σε αρκετά υψηλότερες ενέργειες από τις LC και MLCT. Συγκεκριμένα, η ενεργειακή διαφορά του αντιδεσμικού d τροχιακού από την αμέσως επόμενη κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας πρέπει να είναι μεγαλύτερη από kT, έτσι ώστε να μην είναι θερμικά προσβάσιμη (Σχήμα 2-11).



Σχήμα 2-12: (α) MLCT και LC μεταπτώσεις μεταξύ π, d και π* τροχιακών και (β) οι αντίστοιχες διεγερμένες καταστάσεις. Το τροχιακό d* θεωρείται ότι βρίσκεται σε αρκετά υψηλότερη ενέργεια, έτσι ώστε να μη συνεισφέρει σε διεγερμένες καταστάσεις χαμηλής ενέργειας. (γ) Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων που περιλαμβάνει το διαχωρισμό των καταστάσεων λόγω αλληλεπίδρασης ανταλλαγής (exchange interaction) σε singlets και triplets. Οι καταστάσεις αυτές αναμιγνύονται λόγω αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης (configuration interaction, CI) και σύζευξης τροχιακής στροφορμής και στροφορμής του σπιν (spin-orbit coupling, SOC).

Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση ισχυρών υποκαταστατών που δημιουργούν μεγάλο διαχωρισμό πεδίου και «σπρώχνουν» τα κενά d τροχιακά προς υψηλότερες ενέργειες. Αυτός είναι και ένας λόγος για τον οποίο είναι δύσκολο να επιτευχθεί εκπομπή φωσφορισμού μπλε χρώματος υψηλής απόδοσης από TMCs, καθώς όσο αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα, οι μη ακτινοβόλες d-d καταστάσεις γίνονται περισσότερο προσβάσιμες.

⁸ Η απαγόρευση κατά Laporte αναφέρεται στις κεντροσυμμετρικές ενώσεις και σύμφωνα με αυτήν οι μεταπτώσεις μεταξύ ίδιας συμμετρίας π.χ. g (gerade) → g, or u (ungerade) → u, δηλαδή μεταξύ ορισμένων p και d τροχιακών, που περιλαμβάνουν ανακατανομή των ηλεκτρονίων στα επόμενα τροχιακά, είναι απαγορευμένες. Η δονητική σύζευξη (vibronic coupling) μπορεί να άρει σε κάποιο βαθμό την εν λόγω απαγόρευση και οι μεταπτώσεις να γίνουν ασθενώς επιτρεπτές και να παρατηρηθούν πειραματικά.

2. Ικανή ανάμιξη των singlet/triplet τροχιακών

Παραπάνω (§ 2.2.4.1) αναφέρθηκαν οι διαφορετικοί τύποι διεγέρσεων/μεταπτώσεων που παρουσιάζονται στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Παρ' όλα αυτά, μια πληρέστερη περιγραφή απαιτεί να συμπεριληφθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση και του εναπομείναντος ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση (*ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb*), καθώς και η επίδραση των ηλεκτρονίων στα υπόλοιπα τροχιακά, η λεγόμενη *αλληλεπίδραση ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης* (configuration interaction, CI), η οποία περιγράφει με κβαντομηχανικούς όρους την πολυηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση που προκύπτει από την «ανάμιξη» των επιμέρους κυματοσυναρτήσεων.

Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψιν τα παραπάνω στη στρατηγική σχεδιασμού οργανομεταλλικών συμπλόκων υψηλής απόδοσης για OLEDs, επιχειρείται ο συσχετισμός της *ενέργειας ανταλλαγής*, του *διαχωρισμού μηδενικού πεδίου* και του *αριθμού των κέντρων* που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση με το βαθμό ανάμιξης των τριπλών καταστάσεων με τις απλές (Σχήμα 2-12).

- *Ενέργεια ανταλλαγής (exchange energy), $\Delta E(S-T)$*

Γενικά, η ενέργεια των απλών και των τριπλών καταστάσεων εξαρτάται από την ισχύ της άπωσης των ηλεκτρονίων, η οποία είναι μικρότερη όταν τα ηλεκτρόνια έχουν παράλληλα σπιν (triplets) από όταν έχουν αντιπαράλληλα σπιν (singlets) και άρα η ενέργεια της τριπλής κατάστασης θα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη απλή: π.χ. $E(T_1) < E(S_1)$. Συνεπώς η διαφορά της ενέργειάς τους $\Delta E(S-T)$, η λεγόμενη και *ενέργεια ανταλλαγής (exchange energy)*, θα είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη η άπωση των ηλεκτρονίων, δηλ. όσο μεγαλύτερη η αλληλεπικάλυψη των τροχιακών. Για παράδειγμα, στα συζευγμένα μόρια, όσο αυξάνει το συζυγιακό μήκος, η αλληλεπικάλυψη των τροχιακών αναμένεται να μειώνεται, καθώς το φορτίο είναι πιο απεντοπισμένο και έτσι η $\Delta E(S-T)$ μικραίνει. Συγκεκριμένα παραδείγματα του μεγέθους της $\Delta E(S-T)$ ανάλογα με τον τύπο της μετάπτωσης δίνονται παρακάτω:

- Για **μεταπτώσεις π-π***: $\Delta E(S-T) \approx 0.7 \text{ eV}$ (π.χ. πολυμερή επίπεδης γεωμετρίας με μεγάλο συζυγιακό μήκος)
- Για **μεταπτώσεις η-π***: $\Delta E(S-T) \approx 0.2-0.4 \text{ eV}$ λόγω της μικρής αλληλεπικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων των τροχιακών η και π (π.χ. 0.22 eV για το μόριο της βενζοφαινόνης και 0.4 eV για ενώσεις καρβαζολίου)
- Για **μεταπτώσεις που περιλαμβάνουν μεταφορά φορτίου**: $\Delta E(S-T) \approx 0.2-0.3 \text{ eV}$ λόγω του ότι οι φορείς (ηλεκτρόνιο-οπή) εδράζονται σε διαφορετικά μόρια (π.χ. μεταπτώσεις τύπου MLCT στα TMCs).
- Για **ζεύγη πολαρονίων ή εξιμερή**: $\Delta E(S-T) \approx 0.003-0.006 \text{ eV}$ (3-6 meV)

Η σημασία της ενεργειακής διαφοράς $\Delta E(S-T)$ έγκειται τόσο στο ότι αυτή καθορίζει το βαθμό στον οποίο αλληλεπικαλύπτονται οι κυματοσυναρτήσεις της απλής και των τριπλών καταστάσεων όσο και ως προς το ότι η άπωση καθορίζει την ενέργεια της τριπλής κατάστασης (άρα και το χρώμα εκπομπής).

Γενικά, στα σύμπλοκα που έχουν ενδιαφέρον για εφαρμογή σε OLEDs η διαφορά αυτή πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη, έτσι ώστε η κυματοσυνάρτηση των τριπλών καταστάσεων να αλληλεπικαλύπτεται κατά ένα βαθμό με αυτήν της απλής και η διεγερμένη κατάσταση να αποκτά σημαντικό singlet χαρακτήρα και να γίνεται έτσι «περισσότερο επιτρεπτή». Αυτό μεταφράζεται σε μεγάλους ρυθμούς k_{ISC} αλλά και μεγάλα k_r και συνακόλουθα μικρούς χρόνους ζωής τ. Έχει βρεθεί ότι ισχύει η σχέση [30]:

$$k_r \sim [\Delta(S-T)]^{-2} \quad (2.13)$$

Επιπλέον, η ενέργεια της τριπλής δεν πρέπει να είναι πολύ μικρή γιατί τότε θα επηρεάζεται σημαντικά η απόδοση του φωσφορισμού, όπως προβλέπει ο νόμος του ενεργειακού χάσματος (βλ. παρακάτω).

- Διαχωρισμός μηδενικού πεδίου (*Zero Field Splitting, ZFS*)

Αν και οι τριπλές καταστάσεις θεωρούνται εκφυλισμένες και άρα ισοενεργειακές, αυτό δεν ισχύει απόλυτα, καθώς ο προσανατολισμός των σπιν (αναφορικά με τις μοριακές συντεταγμένες) διαφοροποιείται ελαφρά στο κάθε επίπεδο λόγω των αλληλεπιδράσεων σπιν-σπιν μεταξύ των ασύζευκτων ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα αυτά να διαχωρίζονται ενεργειακά κατά μία ποσότητα της τάξης των 10^{-3} - 10^{-5} eV (σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο). Για παράδειγμα, στους μοριακούς κρυστάλλους του τύπου C_xH_y το ZFS είναι της τάξης των 10 meV, ενώ στα TMCs το ZFS είναι της τάξης των μερικών meV. Επίσης, το ZFS μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά και να μας δώσει πληροφορίες για το είδος των εκάστοτε διεγερμένων καταστάσεων. Συγκεκριμένα έχει βρεθεί ότι:

- Για 3LC (${}^3\pi\pi^*$): $ZFS \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1.2 \text{ meV}$)
- Για 3LC (${}^3\pi\pi^*$) αναμεμιγμένη με ${}^1{}^3MLCT$ (${}^1{}^3d\pi^*$): $1 \text{ cm}^{-1} < ZFS < 50 \text{ cm}^{-1}$ (≈ 1.2 - 6.2 meV)
- Για 3MLCT (${}^3d\pi^*$): $ZFS \geq 50 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 6.2 \text{ meV}$)

Μεγάλο ZFS σημαίνει διαφορετικό SOC για κάθε επίπεδο τριπλής, με αυτό που έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια να αναμιγνύεται σε μεγαλύτερο βαθμό με την κοντινότερη απλή, ενώ αντίθετα μικρό ZFS υποδηλώνει καθαρά χαρακτήρα τριπλής, η κυματοσυνάρτηση δηλαδή της τριπλής αλληλεπικαλύπτεται με άλλες τριπλές καταστάσεις αλλά όχι με απλές.

Προφανώς στις OLEDs προτιμώνται σύμπλοκα που χαρακτηρίζονται από μεγάλο ZFS. Ακριβώς για το λόγο αυτό τα σύμπλοκα οκταεδρικής γεωμετρίας πλεονεκτούν έναντι των συμπλόκων επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας π.χ. τα σύμπλοκα του Ir(III) σε σύγκριση με τα σύμπλοκα του Pt(II), καθώς το ZFS στα πρώτα είναι μεγαλύτερο από ότι στα δεύτερα καταλήγοντας έτσι σε υψηλότερες k_r και μικρότερους χρόνους ζωής.

- Αριθμός «κέντρων» που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση (*One-center vs two-center effect*)

Όταν οι δύο κοντινότερες καταστάσεις διαφορετικής πολλαπλότητας και χαμηλότερης ενέργειας είναι ίδιου τύπου, το SOC είναι μεγαλύτερο. Για παράδειγμα για τις καταστάσεις 3MLCT (${}^3d\pi^*$) και 1MLCT (${}^1d\pi^*$) τα τροχιακά που λαμβάνουν μέρος στην ενδοσυστημική διασταύρωση είναι ίδιου τύπου (ένα κέντρο), ενώ στην περίπτωση των καταστάσεων 3LC (${}^3\pi\pi^*$) και 1MLCT (${}^1d\pi^*$) έχουμε διαφορετικού τύπου τροχιακά που μπορεί να συμμετέχουν (δύο κέντρα), δηλ. $d \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$. Στην περίπτωση τώρα που υπάρχει συνεισφορά από d τροχιακά και στις δύο καταστάσεις (αρχική-απλή, τελική-τριπλή), έστω μεταπτώσεις ${}^1{}^3MLCT$, το SOC είναι πιο αποδοτικό όταν συμμετέχουν διαφορετικά d τροχιακά. Αυτός είναι άλλος ένας λόγος για τον οποίο τα οκταεδρικά σύμπλοκα πλεονεκτούν των επίπεδων τετραγωνικών. Συγκεκριμένα, στα οκταεδρικά (με ηλεκτρονιακή κατανομή d^6) σύμπλοκα τα κατελημμένα d τροχιακά είναι ισοενεργειακά άρα μια $d \rightarrow \pi^*$ διέγερση από ένα d τροχιακό θα περιλαμβάνει ικανή ανάμιξη με ένα άλλο d τροχιακό κάνοντας το ISC εξαιρετικά πιθανό, κάτι που δεν ισχύει σε τέτοιο βαθμό στα σύμπλοκα με επίπεδη τετραγωνική συμμετρία (και ηλεκτρονιακή κατανομή d^8), όπου τα d ανώτατα κατελημμένα τροχιακά είναι ενεργειακά διαχωρισμένα και η ανάμιξή τους κατά τη μετάπτωση είναι πολύ μικρότερη (βλ. Σχήμα 2-12).

3. Νόμος του Ενεργειακού Χάσματος (Energy gap law)

Σύμφωνα με το νόμο του ενεργειακού χάσματος, όσο το ενεργειακό χάσμα μικραίνει, ευνοείται η μη ακτινοβόλος αποδιέγερση, όπως περιγράφεται από την εκθετική σχέση που συνδέει το E_g με τη σταθερά k_{nr} [12]:

$$k_{nr} = \alpha e^{-\beta E_g} \quad (2.14)$$

όπου α, β σταθερές.

Αυτό αποδίδεται στην αύξηση της αλληλεπικάλυψης των πυρηνικών (Franck-Condon) κυματοσυναρτήσεων που ενισχύεται με τη μείωση του ενεργειακού χάσματος.

Αντίστοιχα, η σταθερά ακτινοβόλου αποδιέγερσης εξαρτάται κι αυτή από το ενεργειακό χάσμα ως εξής [32]:

$$k_r \sim A_{mn} = \frac{E_g^3}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar^4} |M_{mn}|^2 \quad (2.15)$$

όπου A_{mn} είναι ο συντελεστής Einstein για τη μετάπτωση από την κατάσταση m στην κατάσταση n και M_{mn} είναι η διπολική ροπή για την μετάπτωση της εκπομπής.

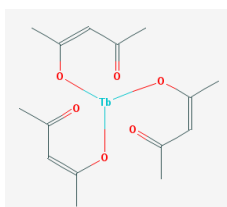
Αυτός ο νόμος γίνεται ιδιαίτερος σημαντικός στην περίπτωση των κόκκινων φωτοεκπομπών των οποίων η απόδοση περιορίζεται από την πιθανότητα για μη ακτινοβόλες αποδιεγέρσεις.

Συνοψίζοντας, τα ιδανικότερα οργανομεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης που χρησιμεύουν ως φωσφορίζοντες εκπομποί σε OLEDs χαρακτηρίζονται από τα εξής:

- Κεντρικό μέταλλο μεγάλου ατομικού αριθμού (3^η σειρά μετάλλων μετάπτωσης)
- Υψηλή οξειδωτική βαθμίδα
- Ισχυρό υποκαταστάτη που να προκαλεί μεγάλης έκτασης διαχωρισμό πεδίου
- Κατά προτίμηση οκταεδρική συμμετρία
- HOMO-LUMO διέγερση με ισχυρό MLCT χαρακτήρα ή έστω μικτού τύπου LC/MLCT
- Μικρή ενέργεια ανταλλαγής $\Delta(S-T)$
- Μεγάλο διαχωρισμό μηδενικού πεδίου ZFS
- Σχετικά μεγάλη ενέργεια τριπλής κατάστασης
- Ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο των 2.2 eV
- Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση χαμηλού σπιν (διαμαγνητικά υλικά)

Γ) ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΓΙΑ PhOLEDs

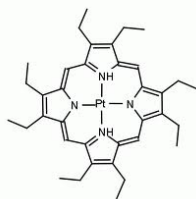
1. Λανθανίδες: $Tb(acac)_3$



Η πρώτη χρονολογικά φωσφορίζουσα OLED (Ph-OLED) βασίστηκε σε ένα σύμπλοκο του Τερβίου [33], το τρις(ακετυλακετονικό) Τέρβιο [$Tb(acetylacetonate)_3$]. Τα σύμπλοκα των σπάνιων γαιών (Λανθανίδες), όπως το Ευρώπιο και το Τέρβιο, είναι πολύ ενδιαφέροντα υλικά για εφαρμογή σε οθόνες, καθώς το φάσμα τους είναι πολύ στενό (μικρό FWHM) που μεταφράζεται σε έντονο και «καθαρό» χρώμα, όπως αυτό ορίζεται από τις χρωματικές συντεταγμένες (CIE coordinates). Τα στενά φάσματα εκπομπής οφείλονται στο γεγονός ότι η τελική εκπομπή γίνεται από τις μεταπτώσεις μεταξύ των f τροχιακών του κεντρικού μετάλλου, τα οποία δεν υφίστανται την διεύρυνση που λαμβάνει χώρα στα οργανικά υλικά, καθώς τα $4f$ τροχιακά των L^{3+}

συμπλόκων προστατεύονται από τα γεμάτα 5s και 5p τροχιακά οπότε δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον (υποκαταστάτη, διαλύτη κλπ.). Συγκεκριμένα, στα Λανθανιδικά σύμπλοκα λαμβάνει χώρα ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας από την κατώτατη διεγερμένη απλή (S_1) στην τριπλή κατάσταση (T_1) του υποκαταστάτη και κατόπιν στις διεγερμένες 4f καταστάσεις του κεντρικού μετάλλου από όπου γίνεται και η εκπομπή. Αν και η απόδοση του ISC δε φτάνει το 100 % στις Λανθανίδες, η απόδοση ηλεκτροφωταύγειας είναι σίγουρα μεγαλύτερη από αυτήν των φθοριζουσών υλικών. Εφόσον, όμως, ο υποκαταστάτης δε συμμετέχει στην εκπομπή αυτή καθαυτή, δεν μπορεί να γίνει εύκολα τροποποίηση του χρώματος εκπομπής με χημική τροποποίηση του υποκαταστάτη και επιπλέον ο χρόνος ζωής του φωσφορισμού είναι συνήθως σχετικά μεγάλος, πράγμα που δυσχεραίνει την πρακτική εφαρμογή τους [34]. Παρ' όλα αυτά, η ενσωμάτωση στα σύμπλοκα υποκαταστατών με ιδιότητες μεταφοράς φορτίων ενισχύει σημαντικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Εκτός από τα σύμπλοκα του Tb^{3+} ($4f^8$) και του Eu^{3+} ($4f^6$) που εκπέμπουν στο ορατό φάσμα (πράσινο-κόκκινο) με ικανοποιητικές (υψηλές) αποδόσεις, τα σύμπλοκα του Nd^{3+} ($4f^3$) και του Er^{3+} ($4f^{11}$) που εκπέμπουν στο υπέρυθρο με σαφώς χαμηλότερη απόδοση λόγω της ισχύος του νόμου του ενεργειακού χάσματος, τεχνολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σύμπλοκα του Gd^{3+} ($4f^7$) τα οποία εκπέμπουν στην περιοχή του μπλε-υπεριώδους, ενώ η εκπομπή προέρχεται από διεγερμένη κατάσταση που περιλαμβάνει τα τροχιακά του υποκαταστάτη [32].

2. Pt(II): PtOEP



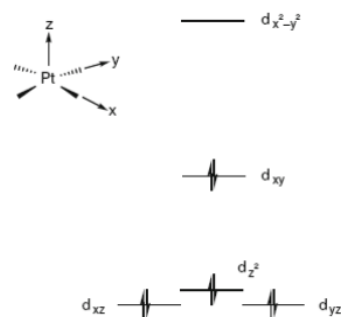
Κατόπιν, η ομάδα των Thompson και Forrest από το Πανεπιστήμιο της Νοτίου Καλιφόρνιας και του Princeton των Η.Π.Α., αντίστοιχα, χρησιμοποίησε το σύμπλοκο 2,3,7,8,12,13,17,18-οκτααιθυλ-21H,23H-πορφυρίνο Λευκόχρυσος (II), [2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum (II), PtOEP] ως κόκκινο φωσφορίζοντα εκπομπό σε OLEDs [35]. Το σύμπλοκο αυτό είχε πολύ χαμηλή απόδοση φθορισμού αλλά περίπου 50 % απόδοση φωσφορισμού και χρόνο ζωής

διεγερμένης κατάστασης $\tau=91$ msec στη στερεά κατάσταση (σε μήτρα πολυστυρενίου) στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς η εκπομπή προέρχεται από LC μετάπτωση. Αν και αποτέλεσε σημαντική εξέλιξη στην τεχνολογία των OLEDs, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του συγκεκριμένου συμπλόκου κρίθηκε απαγορευτικός για εμπορική εκμετάλλευση.

Γενικά, ο Pt(II) έχει ηλεκτρονιακή δομή d^8 και σχηματίζει σύμπλοκα επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας, όπου το μη κατειλημμένο τροχιακό $d_{x^2-y^2}$ είναι ισχυρά αντιδεσμικό (Σχήμα 2-13) και η αποδιέγερση από αυτό το τροχιακό είναι μη ακτινοβόλος, γιατί η διεγερμένη κατάσταση έχει πολύ διαφορετική γεωμετρία από τη θεμελιώδη.

Η συνθετική έρευνα λοιπόν στοχεύει προς δύο κατευθύνσεις [36]:

- Μείωση της ενέργειας της ακτινοβόλου διεγερμένης κατάστασης, έτσι ώστε να αυξηθεί η ενεργειακή της απόσταση από τα d τροχιακά. Αυτό μπορεί να γίνει:
 - με χρήση υποκαταστατών χαμηλής $\pi-\pi^*$ ενέργειας, όπως η πορφυρίνη που αναφέρθηκε παραπάνω
 - με ενσωμάτωση κατάλληλων ομάδων στους υποκαταστάτες με ιδιότητες ηλεκτρονιοδότη, π.χ. πυρένια, με σκοπό να εισαχθεί μια νέα διεγερμένη κατάσταση τύπου ILCT (Intra-Ligand Charge Transfer).



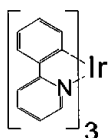
Σχήμα 2-13: Διαχωρισμός πεδίου υποκαταστάτη (ligand field splitting) για επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο Pt.

ii. *Αύξηση της ενέργειας του d τροχιακού με αύξηση της ισχύος του πεδίου του υποκαταστάτη (LFS).*
Αυτό επιτυγχάνεται:

- με χρήση ισχυρών υποκαταστατών, όπως ακετυλίδια και αποπρωτονιωμένες αζόλες
- με κυκλομεταλλωμένους τριδοντικούς (τρισχιδεείς) (*cyclometalated tridentate*) υποκαταστάτες της μορφής N[^]N[^]C ή N[^]C[^]N, οι οποίοι παρουσιάζουν πολλά επιπλέον πλεονεκτήματα, καθώς τα ενεργειακά τους επίπεδα μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν χημικά και τα σύμπλοκα αυτά επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις φωτοφωταύγειας.

Επίσης, επειδή τα σύμπλοκα του Pt(II) έχουν επίπεδη γεωμετρία, είναι επιρρεπή σε διεργασίες «αυτοαπόσβεσης» (self-quenching) σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέσω δημιουργίας χαμηλής ενέργειας εκπομπής από διεγερμένο διμερές (excimer). Η εκπομπή αυτή μπορεί να είναι αρκετά αποδοτική και να χρησιμεύσει, σε συνδυασμό με ταυτόχρονη εκπομπή του μονομερούς, σε OLEDs λευκού φωτός [37].

3. Ir(III): Ir(ppy)₃



Ένα σύμπλοκο που έχει όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και γι' αυτό λειτουργεί ως «πρότυπη» φωσφορίζουσα ένωση, καθώς η απόδοση φωτοφωταύγειάς του στη στερεά κατάσταση φτάνει το 100 %, είναι το πράσινου χρώματος σύμπλοκο τρις(2-φαινυλοπυριδινο)ιριδίου (III) [tris(2-phenylpyridine) Iridium, Ir(ppy)₃] [38,39]. Η αποδιέγερση της χαμηλότερης ενεργειακά

διεγερμένης κατάστασης ³MLCT γίνεται ισχυρά επιτρεπτή λόγω του ισχυρού SOC που δημιουργεί το Ir³⁺. Τα σύμπλοκα του Ιριδίου είναι εξαιρετικά ελκυστικά και για το λόγο ότι με μικρή τροποποίηση του υποκαταστάτη μπορεί να αλλάξει ο τύπος της διεγερμένης κατάστασης και άρα και το χρώμα εκπομπής αλλά και η απόδοση του φωσφορισμού [40]. Έτσι, για παράδειγμα, με την προσθήκη ατόμων F σε συγκεκριμένες θέσεις του υποκαταστάτη ppy, προκύπτει το σύμπλοκο μπλε χρώματος FIr(acac), ενώ αντικατάσταση του βοηθητικού υποκαταστάτη ακετυλακετονίου (acetylacetonate, acac) από τον πικολινικό (picolinate, pic) στο σύμπλοκο FIr(pic) μετατοπίζει το φάσμα ακόμα περισσότερο προς τα αριστερά [41]. Αντίθετα με αντικατάσταση του υποκαταστάτη φαινυλοπυριδίνης (phenylpyridine, ppy) από την βενζοθειενυλοπυριδίνη (benzothienyl pyridinato, btp) προκύπτει το σύμπλοκο Ir(btp)₂(acac) που εκπέμπει στο κόκκινο [42]. Αντίστοιχα επηρεάζονται από την αλλαγή του υποκαταστάτη οι ενέργειες HOMO και LUMO των συμπλόκων μεταβάλλοντας έτσι και τις ιδιότητες παγίδευσης και μεταφοράς των φορέων (ηλεκτρονίων-οπών). Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί από θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT) ότι το HOMO του Ir(ppy)₃ εντοπίζεται κυρίως στο βενζολικό δακτύλιο, ενώ το LUMO εντοπίζεται περισσότερο στην πυριδίνη. Έτσι, προσαρτώντας ομάδες στο βενζολικό δακτύλιο επηρεάζεται περισσότερο η ενέργεια το HOMO, ενώ αντίθετα, το LUMO θα επηρεαστεί περισσότερο με προσθήκη χημικής ομάδας στην πυριδίνη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Köhler and H. Bässler, *Materials Science & Engineering R-Reports* **66**, 71 (2009).
2. H. Shirakawa, *Reviews of Modern Physics* **73**, 713 (2001).
3. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **39**, 1098 (1977).
4. Π. Αργεΐτης, "Πολυμερή στη Μικροηλεκτρονική", (2003).
5. A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics* **73**, 701 (2001).
6. S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *JETP Letters* **33**, 4 (1981).
7. J. L. Bredas, R. R. Chance, and R. Silbey, *Physical Review B* **26**, 5843 (1982).

8. J. L. Bredas, B. Themans, J. G. Fripiat, J. M. Andre, and R. R. Chance, *Physical Review B* **29**, 6761 (1984).
9. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, *Reviews of Modern Physics* **60**, 781 (1988).
10. A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics* **73**, 681 (2001).
11. Δ. Α. Δημοστικάλη, *Βασικές Αρχές Φωτοχημείας* (Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1995).
12. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (University Science Books, 1991).
13. J. L. Bredas, J. Cornil, and A. J. Heeger, *Advanced Materials* **8**, 447 (1996).
14. U. Rauscher, H. Bässler, D. D. C. Bradley, and M. Hennecke, *Physical Review B* **42**, 9830 (1990).
15. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Physical Review B* **60**, 14422 (1999).
16. Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, and J. L. Bredas, *Physical Review Letters* **84**, 131 (2000).
17. D. Beljonne, Z. Shuai, J. Cornil, J. P. Calbert, and J. L. Bredas, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **144**, 57 (2001).
18. M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, and Z. V. Vardeny, *Nature* **409**, 494 (2001).
19. T. M. Hong and H. F. Meng, *Physical Review B* **63**, 75206 (2001).
20. B. H. Wallikewitz, D. Kabra, S. Gélinas, and R. H. Friend, *Physical Review B* **85**, 45209 (2012).
21. T. Förster, *Discussions of the Faraday Society* **27**, 7 (1959).
22. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* (Wiley-VCH, 2002).
23. D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).
24. M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **403**, 750 (2000).
25. Y. R. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. W. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **440**, 908 (2006).
26. G. M. Cole and B. B. Garrett, *Inorganic Chemistry* **9**, 1898 (1970).
27. M. Vijayakumar and M. S. Gopinathan, *THEOCHEM-Journal of Molecular Structure* **361**, 15 (1996).
28. D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois, and J. L. Bredas, *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 3899 (2001).
29. M. Thompson, *MRS Bulletin* **32**, 694 (2007).
30. A. C. Jacko, R. H. McKenzie, and B. J. Powell, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 10301 (2010).
31. P. T. Chou and Y. Chi, *Chemistry-A European Journal* **13**, 380 (2007).
32. H. Yersin, Ed., *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Wiley-VCH, 2008).
33. J. Kido, K. Nagai, and Y. Ohashi, *Chemistry Letters*, 657 (1990).
34. K. Müllen and U. Scherf, Eds., *Organic Light-Emitting Devices* (Wiley-VCH, 2006).
35. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998).
36. L. Murphy and J. A. G. Williams, *Topics in Organometallic Chemistry: Molecular Organometallic Materials for Optics* **28**, 75 (2010).
37. J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, and J. A. G. Williams, *Coordination Chemistry Reviews* **255**, 2401 (2011).
38. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **75**, 4 (1999).
39. C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **77**, 904 (2000).
40. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **90**, 5048 (2001).
41. C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **79**, 2082 (2001).
42. C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, *Applied Physics Letters* **78**, 1622 (2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

ΑΛΑΤΑ ΑΡΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ

3.1 Εισαγωγή

Τα άλατα αρυλοσουλφωνίου αποτελούνται από το κατιόν που περιλαμβάνει ένα άτομο θείου ενωμένο με άνθρακες που ανήκουν σε φαινολικούς δακτυλίους και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν. Την παρούσα διατριβή θα απασχολήσουν ειδικότερα τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου, τα οποία συμβολίζονται με το γενικό τύπο $Ar_3S^+X^-$, όπου X μπορεί να είναι πολύ ασθενώς ή ασθενώς πυρηνόφιλα ανιόντα μετάλλου-αλογόνου, π.χ. BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- ή οργανικά υπερφθοριωμένα σουλφωνικά ανιόντα, π.χ. $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_8F_{17}SO_3^-$, αντίστοιχα. Τα άλατα αυτά είναι άχρωμες κρυσταλλικές ενώσεις, ελάχιστα διαλυτές στο νερό αλλά διαλυτές σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Συγκεκριμένα, το κατιόν τριφαινυλοσουλφωνίου αποκτά μια πυραμιδική διαμόρφωση με όλους τους δεσμούς άνθρακα-θείου να βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο [1]. Επίσης, λόγω της τροχιακής αλληλεπικάλυψης ρπ-dπ του δεσμού μεταξύ του ατόμου του θείου και των αρωματικών δακτυλίων, υπάρχει σημαντική διασπορά του θετικού φορτίου σε όλο το μόριο, στην οποία και οφείλεται η εξαιρετική θερμική σταθερότητα που παρουσιάζουν, καθώς και το ότι τα κατιόντα δεν έχουν την τάση να δώσουν αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στο θείο.

3.2 Φωτοχημεία των Αλάτων Αρυλοσουλφωνίου - Φωτοπαραγωγή Οξέος

Όταν τα άλατα αρυλοσουλφωνίου εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία (190-365 nm) διαρρηγνύεται ο δεσμός άνθρακα-θείου (C-S) του κατιόντος προς σχηματισμό ριζών, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται ένα ισχυρό οξύ Brønsted¹, ΗΧ. Παρακάτω θα αναλυθούν οι μηχανισμοί αυτής της διάσπασης και τα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά των αλάτων.

3.2.1 Μηχανισμοί διάσπασης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου

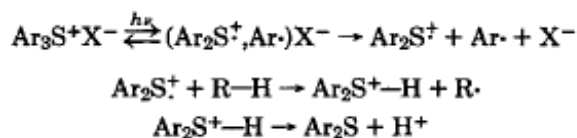
Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί της διάσπασης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου περιλαμβάνουν:

A) Απευθείας φωτόλυση

Με βάση τα σχηματισθέντα προϊόντα που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά (Σχήμα 3-1), προτείνονται οι ακόλουθοι μηχανισμοί για τις πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβόληση των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου, $Ar_3S^+X^-$:

¹ Σύμφωνα με τη θεωρία των Brønsted-Lowry ένα οξύ Brønsted είναι ένα μόριο ή άτομο που μπορεί να χάσει (να δωρίσει) ένα υδρογονοκατιόν (πρωτόνιο, H^+) (πρωτονιοδότης), και μια βάση Brønsted είναι ένα χημικό είδος που δύναται να πάρει (να δεχτεί) ένα υδρογονοκατιόν (πρωτονιοδέκτης).

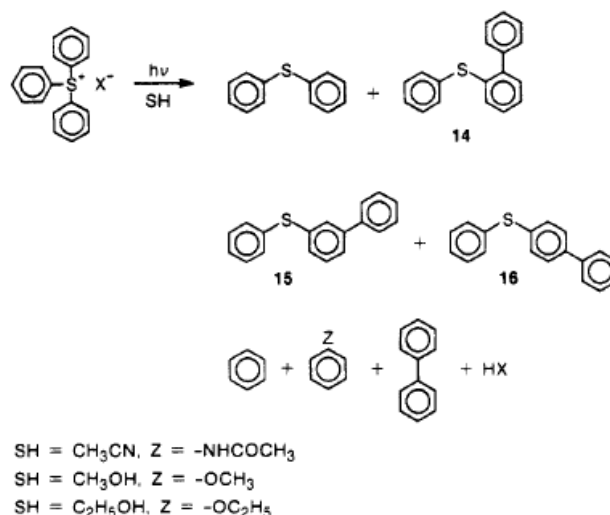
1. Η απορρόφηση του φωτός δημιουργεί μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία αποδιειγερόμενη οδηγεί σε διάσπαση του δεσμού άνθρακα-θείου (C-S) και σχηματισμό αρχικά μιας κατιοντικής ρίζας διαρυλοσουλφινίου, Ar_2S^+ , μιας ρίζας αρυλίου, $Ar\cdot$, και του ανιόντος, X^- , που συνοδεύει το αρχικό κατιόν αρυλοσουλφινίου. Κατόπιν, από την αντίδραση του διαρυλοσουλφινίου με το διαλύτη, RH , παράγεται ένα διαρυλοσουλφίδιο, Ar_2S , ένα υδρογονοκατιόν (πρωτόνιο), H^+ , και μια ρίζα, $R\cdot$, που σχετίζεται με το είδος του διαλύτη [2,3]:



Με βάση αυτές τις αντιδράσεις μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

α) Οι ρίζες που προκύπτουν από τη φωτόλυση «επιβιώνουν» για χρονικό διάστημα ικανό να διαχυθούν και να δώσουν προϊόντα διασταύρωσης με τα υπάρχοντα στο διάλυμα είδη (Σχήμα 3-1).

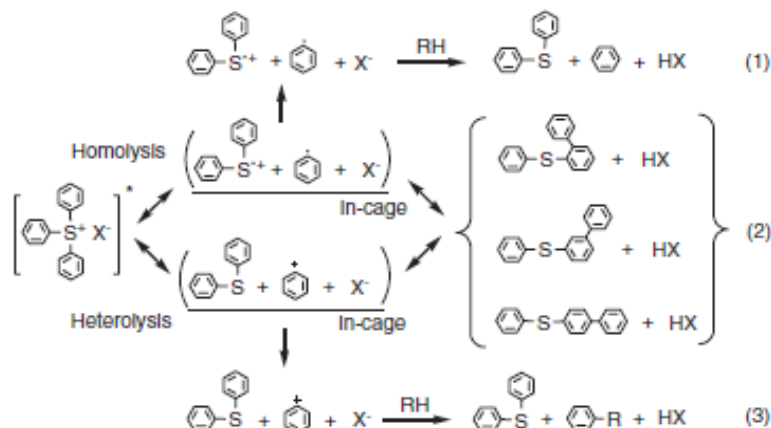
β) Τα ανιόντα δε φαίνεται να λαμβάνουν μέρος στις φωτολυτικές δράσεις (είναι κατά κανόνα διαφανή στην υπεριώδη ακτινοβολία) και εμφανίζονται στα τελικά προϊόντα με τη μορφή των αντίστοιχων οξέων Brønsted, π.χ. HBF_4 , $HAsF_6$, $HSbF_6$, HPF_6 . Συνεπώς, η φωτοευαισθησία των τριαρυλοσουλφονικών αλάτων δεν επηρεάζεται από τον τύπο του ανιόντος αλλά καθορίζεται μόνο από το οργανικό κατιόν, κάτι που δε συμβαίνει στα διαρυλοϊωδονικά άλατα, $Ar_2I^+X^-$. Η διαφορά αυτή έγκειται στο ότι η ισχύς του δεσμού $C-S^+$ είναι μεγαλύτερη από αυτή του $C-I^+$. Ο ρόλος του ανιόντος γίνεται σημαντικός όταν τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου χρησιμεύουν ως φωτοεκκινητές κατιοντικών πολυμερισμών, όπου επηρεάζουν την καταλυτική δράση του φωτοπολυμερισμού. Συγκεκριμένα, η δραστηριότητα των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου με ανιόντα μετάλλου-αλογόνου αυξάνει όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του ανιόντος, γιατί έτσι η αλληλεπίδρασή του με το κατιόν είναι μικρότερης έκτασης, π.χ. αυξάνει κατά τη σειρά: $SbF_6^- > AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^-$ [3].



Σχήμα 3-1: Προϊόντα φωτοχημικών αντιδράσεων από απευθείας ακτινοβολήση αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου [4].

2. Κατά την αποδιείγερση της απλής διεγερμένης κατάστασης του αλάτος τριαρυλοσουλφονίου, ένα φαινύλιο αποκολλάται από το αρχικό κατιόν είτε ομολυτικά προς σχηματισμό μιας ρίζας φαινυλίου και μιας κατιοντικής ρίζας διφαινυλοσουλφινίου είτε ετερολυτικά προς σχηματισμό ενός φαινυλοκατιόντος και ενός διφαινυλοσουλφιδίου (προϊόν διαφυγής). Στη συνέχεια η ρίζα φαινυλίου

και η κατιοντική ρίζα αντιδρούν προς σχηματισμό άλλων προϊόντων (προϊόντα επανασύνδεσης), όπως διάφορα ισομερή φαινυλο-θειο-διφαινυλίων (Σχήμα 3-2), ενώ ένα όξινο πρωτόνιο (υδρογονοκατιόν, H⁺) προκύπτει από την αντίδραση της ρίζας διφαινυλοσουλφινίου ή του φαινυλοκατιόντος με το διαλύτη ή ακόμα και από την αντίδραση του φαινυλοκατιόντος με διφαινυλοσουλφίδιο ή μεταξύ των αντιστοιχών ριζών τους [4]. Η ομολυτική και η ετερολυτική σχάση συμβαίνουν ταυτόχρονα με την ετερολυτική να υπερέχει ελαφρώς.



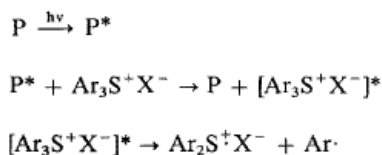
Σχήμα 3-2: Φωτόλυση αλάτων τριφαινυλοσουλφινίου και αποδιέγερση της απλής διεγερμένης κατάστασης με ομολυτική και ετερολυτική σχάση [5].

B) Φωτοευαισθητοποίηση

Η διάσπαση των αλάτων τριαρυλοσουλφινίου μπορεί να γίνει και με ακτινοβολήση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος όπου η ικανότητα απορρόφησής τους είναι πολύ μικρή. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση μιας επιπλέον ένωσης που ονομάζεται *φωτοευαισθητοποιητής (photosensitizer)*. Η ένωση αυτή απορροφά την ακτινοβολία, διεγείρεται και με μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου στο κατιόν αρυλοσουλφινίου μπορεί να προκαλέσει αντιδράσεις διάσπασης των κατιόντων αρυλοσουλφινίου. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί αναλύονται διεξοδικότερα παρακάτω [1]:

1. Μεταφορά ενέργειας

Η μεταφορά της ενέργειας γίνεται από την τριπλή κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή που βρίσκεται στη διεγερμένη κατάσταση (P*) στην αντίστοιχη τριπλή του άλατος τριαρυλοσουλφινίου. Το άλας διεγείρεται και ακολούθως αποδιεγείρεται με σχάση του δεσμού C-S, όπως ακριβώς περιγράφηκε προηγουμένως:

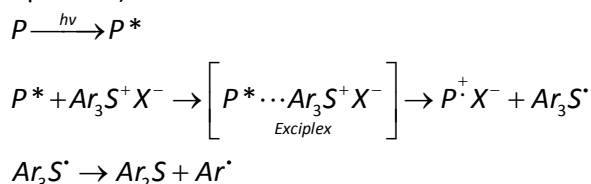


Προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι: (α) η ενέργεια της τριπλής κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή να είναι μεγαλύτερη από αυτήν του άλατος και (β) ο φωτοευαισθητοποιητής να έχει υψηλά δυναμικά οξειδωσης για να μην ανταγωνίζεται η μεταφορά ενέργειας την μεταφορά ηλεκτρονίου που θα αναλυθεί αμέσως μετά. Τέτοιες ενώσεις-φωτοευαισθητοποιητές των αλάτων τριαρυλοσουλφινίου είναι π.χ. η *ακετοφαινόνη* και η *ξανθόνη*. Παρ' όλα αυτά, η αποδοτικότητα αυτής της διεργασίας είναι στην πράξη πολύ μικρή, γιατί έχει παρατηρηθεί ότι η τριπλή κατάσταση των

αλάτων αυτών δεν επηρεάζει την διάρρηξη του δεσμού C-S. Παρ' όλα αυτά η ομάδα της IBM αναφέρει την ομολυτική σχάση αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου μέσω μεταφοράς ενέργειας από την τριπλή κατάσταση της *ακετόνης* σε αυτήν του τριφαινυλοσουλφονίου, η οποία διασπάται προς σχηματισμό φαινυλικής ρίζας και κατιοντικής ρίζας διφαινυλοσουλφινίου, αμφότερες σε τριπλή κατάσταση (triplet), αποδίδοντας τη μη δραστηκότητα των προαναφερθέντων ευαίσθητοποιητών στη χαμηλή τους ενέργεια τριπλής κατάστασης σε σχέση με αυτή του άλατος [4].

2. Μεταφορά ηλεκτρονίου

Στην περίπτωση αυτή, ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το διεγερμένο φωτοευαίσθητοποιητή στο άλας τριαρυλοσουλφονίου, ενδεχομένως μέσω του σχηματισμού ενός διεγερμένου συμπλόκου (excited complex, *exciplex*). Αυτό ισοδυναμεί με αντίδραση οξειδοαναγωγής, όπου ο φωτοευαίσθητοποιητής οξειδώνεται προς μια κατιοντική ρίζα, ενώ το άλας τριαρυλοσουλφονίου ανάγεται προς μια ρίζα, από την οποία ακολούθως προκύπτει ένα διαρυλοσουλφίδιο και μια ρίζα αρυλίου. Οι σχηματισθείσες ενδιάμεσες ρίζες τριαρυλοσουλφιδίου είναι οι ίδιες που προκύπτουν και από την ηλεκτρολυτική αναγωγή του άλατος (βλ. παρακάτω).



Η ενεργειακή προϋπόθεση για να ευνοηθεί η μεταφορά του ηλεκτρονίου με θερμοδυναμικούς όρους είναι $\Delta G < 0$ και μάλιστα:

$$\Delta G \leq -0.43 \text{ eV}$$

όπου, ΔG η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την μεταφορά ηλεκτρονίου με φωτοευαίσθητοποίηση και ορίζεται ως:

$$\Delta G = \left(E_{sens}^{ox} - E_{salt}^{red} \right) - E^* \quad (3.1)$$

όπου, E_{sens}^{ox} είναι η ενέργεια που απαιτείται για την οξείδωση του φωτοευαίσθητοποιητή, όπως καθορίζεται από το δυναμικό ημίσεως κύματος της οξείδωσης και αντιστοιχεί στην ενέργεια ιοντισμού (HOMO), E_{salt}^{red} είναι η ενέργεια που απαιτείται για την αναγωγή του άλατος τριαρυλοσουλφονίου, όπως καθορίζεται από το δυναμικό ημίσεως κύματος της αναγωγής και αντιστοιχεί στην ενέργεια ηλεκτρονιακής συγγένειας (LUMO), και E^* είναι η ενέργεια διέγερσης του φωτοευαίσθητοποιητή που θα μπορούσε να αντιστοιχιστεί χοντρικά με το ενεργειακό χάσμα του. Συνεπώς, η παραπάνω ενεργειακή προϋπόθεση θα μπορούσε να εκφραστεί ως εξής:

$$E_g(\text{sens}) \geq \text{HOMO}(\text{sens}) - \text{LUMO}(\text{salt}) + 0.43 \text{ eV} \quad (3.2)$$

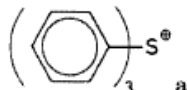
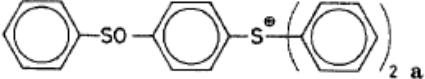
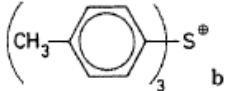
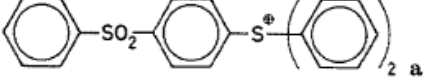
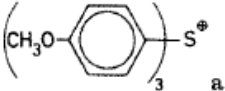
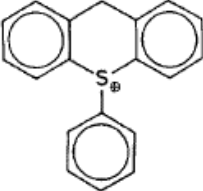
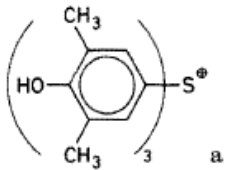
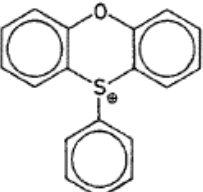
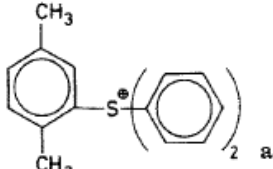
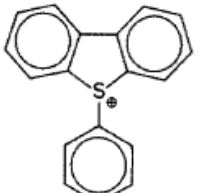
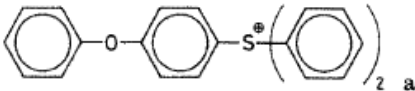
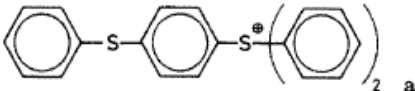
Σύμφωνα με τα παραπάνω και δεδομένου του ότι τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου έχουν σχετικά υψηλά δυναμικά οξείδωσης, οι υποψήφιοι φωτοευαίσθητοποιητές των αλάτων τριαρυλοσουλφονίου είναι ενώσεις με μεγάλη ενέργεια τριπλής κατάστασης και χαμηλό δυναμικό οξείδωσης, όπως π.χ. *ανθρακένιο, ρουμπρένιο, κορονένιο, περυλένιο και παράγωγα φαινοθειαζίνης*.

Τέλος, να σημειωθεί ότι, η ευαίσθητοποίηση των αλάτων τριαρυλοσουλφονίου μπορεί να γίνει και θερμικά με χρήση κατάλληλων αναγωγικών μέσων και εκκινητών ελευθέρων ριζών [6].

3.2.2 Φωτοφυσικά χαρακτηριστικά των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου

3.2.2.1 Τροποποίηση του φάσματος απορρόφησης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου

Τα μη υποκατεστημένα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου έχουν βασική κορυφή απορρόφησης κοντά στα 230 nm. Η προσάρτηση στα άλατα αυτά λειτουργικών ομάδων με τις οποίες μπορούν να αλληλεπιδράσουν επαγωγικά ή μέσω συντονισμού επιφέρει περαιτέρω απεντοπισμό του θετικού φορτίου στο θείο και δημιουργεί νέες ταινίες απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, οι οποίες είναι επίσης φωτοχημικά ενεργές [1]. Ένας άλλος τρόπος μετατόπισης των κορυφών απορρόφησης των αλάτων αυτών είναι η συνένωση των αρωματικών δακτυλίων μέσω μιας ομάδας, η οποία λειτουργεί ως γέφυρα. Μ' αυτόν τον τρόπο η αλληλεπίδραση συντονισμού των γειτονικών αρωματικών δακτυλίων ενισχύεται, καθώς γεφυρώνονται σε έναν πιο επίπεδο προσανατολισμό. Παραδείγματα τροποποίησης των φασματικών χαρακτηριστικών απορρόφησης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-3.

Cation	Wavelength (nm); (ε)	Cation	Wavelength (nm); (ε)
	230 (17,500)		230 (22,300) 300 (19,300)
	243 (24,700) 278 (4,900)		243 (25,200)
	225 (21,740) 280 (10,100)		227 (15,000) 232 (3,100)
	263 (25,200) 280 (22,400) 316 (7,700)		238 (19,900) 292 (5,000)
	275 (42,100) 287 (36,800) 307 (24,000)		225 (18,600) 260 (4,100) 318 (600)
	263 (14,000)		
	225 (23,400) 300 (19,500)		

^a AsF₆⁻ salt; ^b BF₄⁻ salt

Σχήμα 3-3: Μήκη κύματος κορυφών απορρόφησης και οι αντίστοιχοι συντελεστές απορροφητικότητας για τα διάφορα κατιόντα τριαρυλοσουλφωνίου [1].

3.2.2.2 Φθορισμός – φωσφορισμός των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου

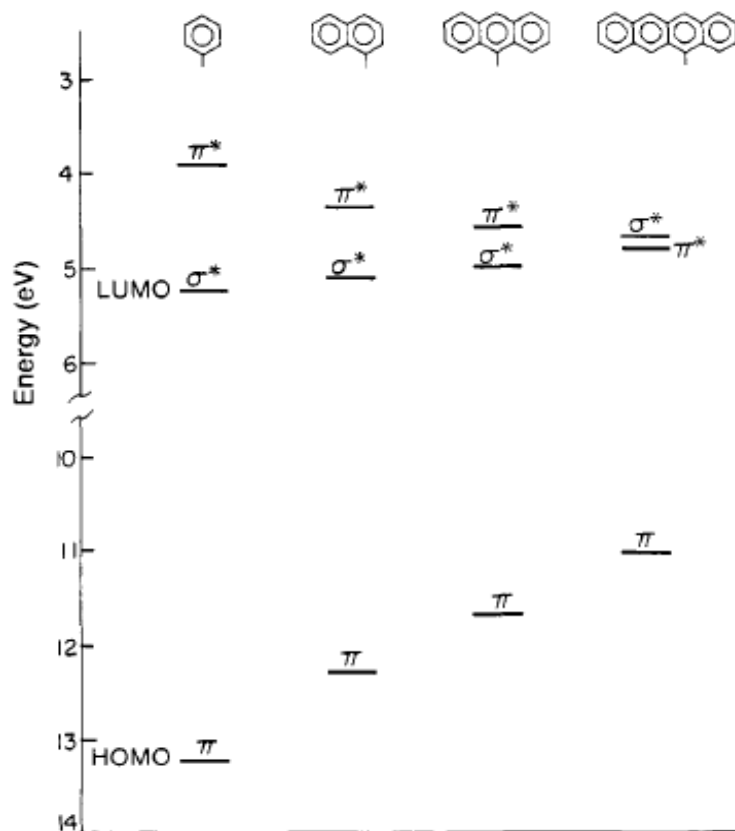
Από τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου έχει παρατηρηθεί ασθενής εκπομπή φθορισμού στα 315 nm, ενώ στους 77 K εκπέμπουν *φωσφορισμό* γύρω στα 430 nm, το φάσμα του οποίου δεν παρουσιάζει κάποια δομή και η κβαντική απόδοση εκπομπής είναι πολύ χαμηλή, υποδηλώνοντας μη αποδοτική ενδοσυστημική διασταύρωση [7]. Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης υπολογίστηκε από αυτά τα φάσματα φωσφορισμού μεταξύ 2.86-3.12 eV [1]. Επιπλέον, έχει βρεθεί, μετά από μελέτη με γνωστούς αποσβέστες τριπλών καταστάσεων (triplet quenchers), ότι η φωτολυτική δραστηριότητα των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου κατά την απευθείας ακτινοβολήση οφείλεται στις *διεγερμένες απλές καταστάσεις*, ενώ οι τριπλές καταστάσεις δε συμμετέχουν στην φωτοπαραγωγή των δραστικών κατιοντικών ριζών [8].

3.2.2.3 Τροποποίηση των μοριακών τροχιακών των αλάτων αρυλοσουλφωνίου

Η φωτοχημική και οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των αλάτων σουλφωνίου οφείλεται στο γεγονός ότι το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) αποτελείται από αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά τύπου σ^* και προκύπτει από την αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών C-S που συμμετέχουν στον εν λόγω δεσμό, ενώ το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό τύπου π^* που οφείλεται στα τροχιακά που απαρτίζουν το βενζολικό δακτύλιο χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ενέργεια [9]. Είναι γνωστό ότι ομάδες ισχυρών ηλεκτρονιοδεκτών, όπως π.χ. κυανομάδες και νιτρομάδες, όταν συνενώνονται απευθείας σε βενζολικούς δακτυλίους, έχουν την τάση να χαμηλώνουν την ενέργεια του επιπέδου LUMO της ένωσης και ταυτόχρονα να αυξάνουν την ενέργεια του επιπέδου HOMO. Οι ενώσεις σουλφωνίων τύπου 8-S-3 [10]², όπου το θείο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +4, αποτελούν ισχυρούς ηλεκτρονιοδέκτες και το θείο μπορεί να συνενωθεί τόσο με αλκυλ- όσο και με αρυλομάδες. Συνεπώς, τροποποιώντας κατάλληλα αυτούς τους υποκαταστάτες είναι εφικτή η σύνθεση ενώσεων με ενεργειακά επίπεδα διαφορετικών ενεργειών αλλά και διαφορετικού τύπου (σ^* ή π^*).

Συγκεκριμένα, η ομάδα του Saeva από τα εργαστήρια της Eastman Kodak συνδύασε θεωρητικούς υπολογισμούς με ηλεκτροχημικά και φασματοσκοπικά πειραματικά αποτελέσματα σε μια σειρά αλάτων αρυλομεθυλοσουλφωνίου και απέδειξε ότι αυξάνοντας το συζυγιακό μήκος της αρυλομάδας από φαινύλιο σε ναφθακένιο (τετρακένιο), όχι μόνο μεταβάλλονται οι ενέργειες των οριακών μοριακών τροχιακών (άρα και το ενεργειακό χάσμα και τα υπόλοιπα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά της ένωσης) αλλά σταδιακά γίνεται μια μετάβαση στο είδος του κατωτάτου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) από σ^* σε π^* , πράγμα το οποίο ενδεχομένως να επηρεάσει σημαντικά τις φωτοχημικές του ιδιότητες (Σχήμα 3-4) [11]. Έτσι, συνήθως η φωτοχημική δραστηριότητα συνδέεται με χαμηλές αποδόσεις φωτοφωταύγειας και πολύ μικρούς χρόνους ζωής της διεγερμένης κατάστασης, καθώς η φωτοχημικήσχάση του δεσμού που συμβαίνει μέσω απλής διεγερμένης κατάστασης, ανταγωνίζεται την αποδιέγερση στη θεμελιώδη κατάσταση.

² Ο συμβολισμός αυτός που εισήχθη από τους Perkins et al για την ονοματολογία και ταξινόμηση των ριζών και άλλων πολυηλεκτρονιακών ενώσεων (hypervalent) με δεσμούς μεταξύ πολλαπλών κέντρων (multicenter bonding) ερμηνεύεται εδώ ως: «8 ηλεκτρόνια σθένους σχετίζονται με το άτομο του θείου (S), στο οποίο είναι ενωμένοι τρεις (3) υποκαταστάτες».



Σχήμα 3-4: Μεταβολή των ενεργειών των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO αλλά και η μετάβαση του τύπου του τροχιακού που απαρτίζει το LUMO από σ^* σε π^* για άλατα αρυλομεθυλοσουλφωνίου με σταδιακή αύξηση της συζυγίας της αρυλομάδας [11].

3.2.3 Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των αλάτων αρυλοσουλφωνίου

Τα άλατα σουλφωνίου μπορούν να αναχθούν τόσο σε υδατικούς όσο και σε απρωτικούς διαλύτες. Η αναντίστροφη αναγωγική σχέση του σ δεσμού C-S των αλάτων σουλφωνίου έχει μελετηθεί με ηλεκτροχημικές τεχνικές και έχει ερμηνευθεί με βάση δύο μηχανισμούς, όπου ο ένας περιλαμβάνει μετακίνηση δύο ηλεκτρονίων και δημιουργία μιας ενδιάμεσης ιοντικής ρίζας 9-S-3, ενώ ο δεύτερος υποστηρίζει την ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίου και σχάση δεσμού [12]. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό [13], η μεταφορά του πρώτου ηλεκτρονίου συνδέεται με τη δημιουργία της κατιοντικής ρίζας, ενώ η σχάση του δεσμού C-S και ο σχηματισμός του δισουλφιδίου, βενζολίου κλπ. ολοκληρώνεται με τη μετακίνηση του δεύτερου ηλεκτρονίου. Εναλλακτικά έχει προταθεί η συμμετοχή ενός μόνο ηλεκτρονίου στην αναγωγή, καταλήγοντας στα ίδια προϊόντα μέσω σχηματισμού ενδιάμεσης κατιοντικής ρίζας. Αυτό μπορεί να γίνει είτε σε δύο διαδοχικά στάδια (stepwise) είτε ταυτόχρονα (concerted) [9].

Το δυναμικό ημίσεως κύματος της αναγωγής του βρωμιούχου τριφαινυλοσουλφωνίου έχει προσδιοριστεί από μετρήσεις πολαρογραφίας και κυκλικής βολταμετρίας σε ηλεκτρόδιο υδραργύρου: $E_c^{1/2} = 1.2 \text{ V (vs SCE)}$, ενώ το δυναμικό της καθοδικής κορυφής: $E_{c,p} = 1.6 \text{ V (vs SCE)}$ [13]. Σύμφωνα με μια άλλη αναφορά από μια ομάδα της Δανίας, το δυναμικό αναγωγής του τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα βρέθηκε ίσο με $E_{c,p} = 1.52 \text{ V (vs SCE)}$ [12].

3.3 Εφαρμογές

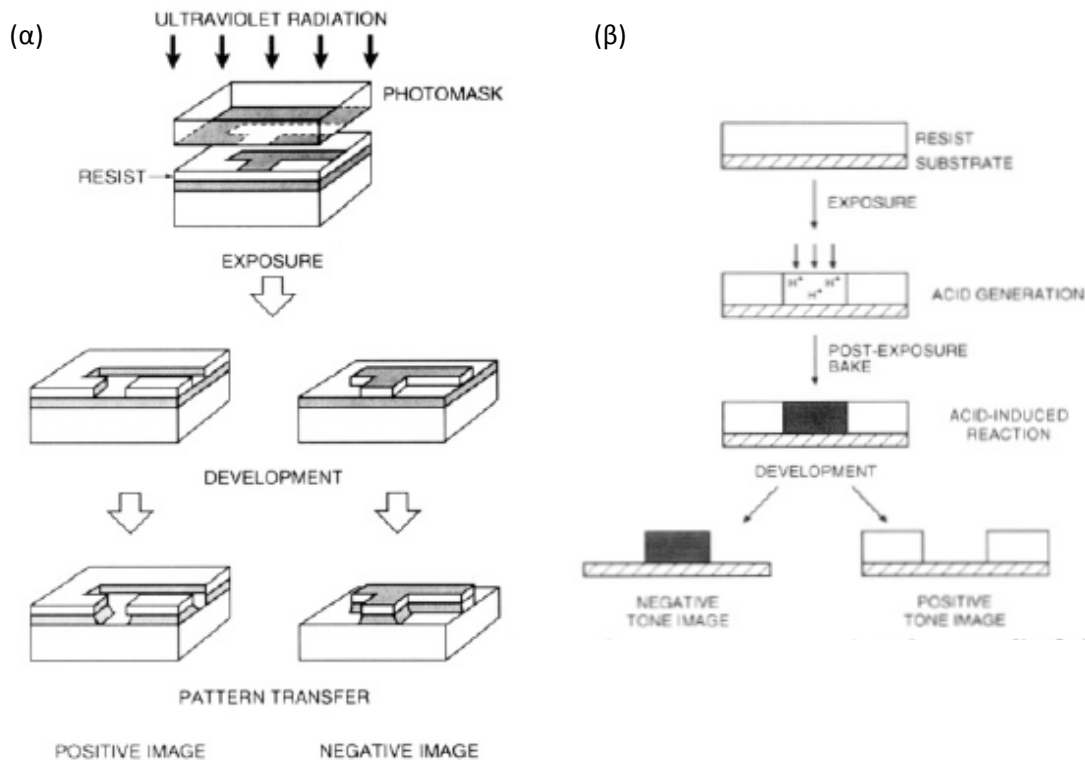
Τα βασικά προϊόντα της φωτοχημικής αντίδρασης είναι, όπως προαναφέρθηκε, κατιοντικές ρίζες, ελεύθερες ρίζες και οξέα Brønsted. Καθένα από αυτά τα προϊόντα μπορεί να επιτελέσει σημαντικό ρόλο σε άλλου τύπου αντιδράσεις και συνεπώς τα άλατα αρυλοσουλφωνίου βρίσκουν πολλές και διαφορετικές εφαρμογές. Δύο γενικές κατηγορίες αντιδράσεων-εφαρμογών αναφέρονται παρακάτω:

A) Φωτοεκκινητές αντιδράσεων πολυμερισμού

Τα άλατα αρυλοσουλφωνίου έγιναν αρχικά γνωστά ως η νέα γενιά εκκινητών κατιοντικού πολυμερισμού μετά τα άλατα διαρυλοϊωδωνίου [3]. Έτσι, βρίσκουν εφαρμογή σε πολυμερισμούς δημιουργίας σταυροδεσμών που είναι χρήσιμοι σε κόλλες, μελάνια και επιστρώσεις. Επίσης, λόγω του σχηματισμού τόσο κατιοντικών ριζών (διαρυλοσουλφίνια) όσο και ελευθέρων ριζών στα προϊόντα της φωτόλυσης των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου, οι ενώσεις αυτές μπορούν να χρησιμεύσουν ως εκκινητές όχι μόνο κατιοντικών αλλά και τυπικών ριζικών πολυμερισμών, όπως ο ταυτόχρονος πολυμερισμός εποξειδικών και ακρυλικών μονομερών, π.χ. ακτινοβόληση μίγματος οξειδίου 1,2 κυκλοεξενίου και μεθακρυλικού μεθυλίου με εξαφθοροαντιμονικό τριφαινυλοσουλφώνιο προκαλεί κατιοντικό πολυμερισμό του πρώτου μονομερούς και πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών του δεύτερου.

B) Φωτοπαραγωγοί οξέος (photoacid generators, PAGs)

Θεωρητικά μπορούν να εκκινήσουν οποιαδήποτε οξεοκαταλυόμενη αντίδραση, π.χ. πολυμερισμούς του τύπου συμπύκνωσης όπως αυτόν της φορμαλδεΐδης με φαινόλες και ουρία, και αυτοσυμπύκνωση φαινολών και ενώσεων μελαμίνης με ομάδες μεθυλόλης. Η βασική τους τεχνολογική εφαρμογή είναι στη μικροηλεκτρονική και ειδικότερα στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με την τεχνική της *φωτολιθογραφίας*. Αυτή συνίσταται στη σχηματοποίηση πολυμερικών υμενίων με έκθεση μέσω μάσκας συγκεκριμένων περιοχών του πολυμερούς σε υπεριώδη ακτινοβολία (Σχήμα 3-5α) [14]. Ειδικότερα, τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου χρησιμοποιούνται ως φωτοπαραγωγοί οξέος σε *χημικώς ενισχυόμενα λιθογραφικά συστήματα* (Σχήμα 3-5β) αυξάνοντας την ευαισθησία της λιθογραφικής διαδικασίας, καθώς το οξύ (H^+) που παράγεται φωτοχημικά τις περισσότερες φορές αναπαράγεται και είναι διαθέσιμο για την κατάλυση της επόμενης αντίδρασης. Στην καταλυτική αυτή δράση έγκειται η φύση της χημικής ενίσχυσης του συστήματος, αφού από ένα μόνο φωτόνιο μπορεί να προκληθούν μεγάλοι αριθμοί αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει μετρηθεί ότι ένα φωτόνιο μπορεί μέσω του μηχανισμού χημικής ενίσχυσης να προκαλέσει την αποπροστασία 800 έως και 1.200 ομάδων [14]. Για παράδειγμα, τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε οξεοκαταλυόμενες αντιδράσεις αλλαγής της διαλυτότητας χημικώς ενισχυόμενων υλικών, όπως η δημιουργία σταυροδεσμών εποξειδικών πολυμερών, ο αποπολυμερισμός πολυφθαλικών αλδεϋδών, η αποπροστασία προστατευμένων πλευρικών υδροξυλομάδων πολυμερών κλπ [15].



Σχήμα 3-5: Σχηματική αναπαράσταση (α) της διαδικασίας μεταφοράς ενός σχήματος στο πολυμερικό υπόστρωμα με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία μέσω μάσκας (φωτολιθογραφία) και (β) του μηχανισμού χημικής ενίσχυσης της φωτολιθογραφικής διαδικασίας [14].

Με παρόμοιο τρόπο μπορεί να επιτευχθεί *φωτοχημική νόθευση του πολυακετυλενίου* αλλάζοντας την αγωγιμότητα των εκτεθειμένων στην ακτινοβολία (μέσω μάσκας) περιοχών του πολυμερούς, ενώ η νόθευση της *πολυανιλίνης* με φωτοπαραγόμενο τριφλικό οξύ μεταβάλλει το έργο εξόδου της βρίσκοντας εφαρμογή σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [16,17].

Πιο εξειδικευμένες εφαρμογές περιλαμβάνουν ενδεικτικά:

1. Ηλεκτροχημική τροποποίηση επιφανειών υαλώδους άνθρακα

Οι ρίζες αρυλίου «επιτίθενται» στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και προσκολλώνται εκεί σχηματίζοντας δεσμούς C-C ή C-O μέχρι κάλυψης όλης της επιφάνειας με ένα αρυλικό υμένιο, το οποίο είναι ισχυρά χημορροφημένο και άρα χημικά και ηλεκτροχημικά σταθερό καθιστώντας το κατάλληλο για εφαρμογή σε ηλεκτρονικές επαφές, αναλυτικούς αισθητήρες κλπ [12].

2. Φωτοχημική σχηματοποίηση (photochemical patterning) επιφανειών και επιλεκτική ρόφηση χημικών ενώσεων ή βιομορίων από διαλύματα ή ατμούς

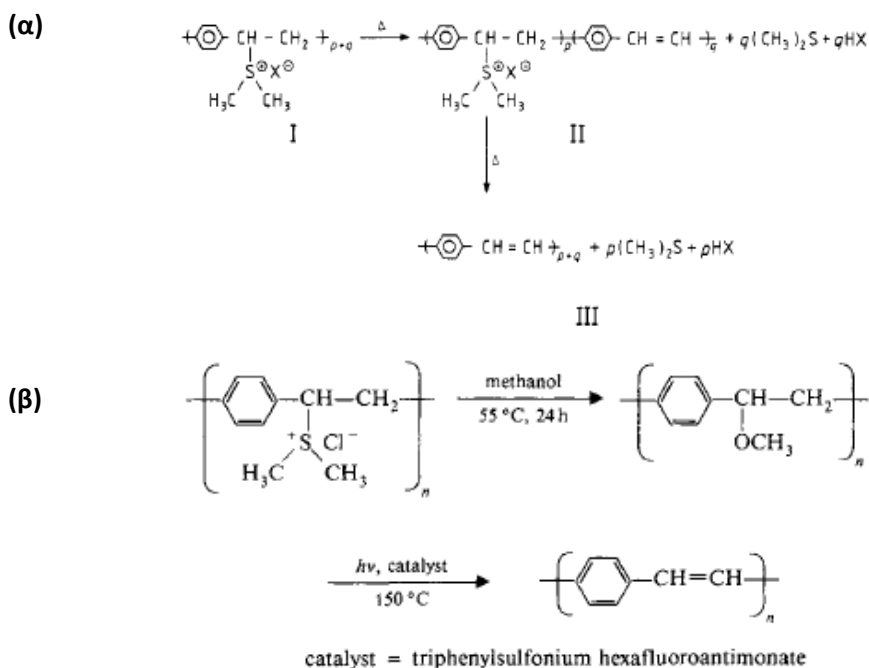
Τα στάδια των κλασικών μεθόδων λιθογραφίας που χρησιμοποιούνται για σχηματοποίηση επιφανειών μπορούν να μειωθούν εάν μετά την ακτινοβολήση το πολυμερές δε χρειάζεται να εισέλθει στο στάδιο της «εμφάνισης» και της «εγχάραξης» αλλά έχει ήδη αποκτήσει διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες που είναι είτε απευθείας χρήσιμες (π.χ. διαφορετικός δείκτης διάθλασης βρίσκει εφαρμογή στην κυματοδηγήση) είτε ιδιότητες που του επιτρέπουν την επιλεκτική ρόφηση ουσιών (ανοργάνων μετάλλων ή αλάτων, οργανικών μη γραμμικών οπτικών υλικών, χρωστικών, βιομορίων, ολιγομερών ή ακόμα και πολυμερών) στα σημεία που έχουν τροποποιηθεί φωτοχημικά. Για παράδειγμα, έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία και ακόλουθη θέρμανση του μίγματος πολυ(δι-τερτ-βουτυλοφουμαρατο-co-

στυρόλιο) [poly(di-tert-butyl fumarate-co-styrene)] με ένα σουλφωνικό άλας παρήγαγε εναλλασσόμενες περιοχές μη πολικών εστέρων και πολικών πολυμερικών αλυσίδων με όξινο/ανυδριτικό χαρακτήρα, με αποτέλεσμα να δύναται η επιλεκτική δέσμευση ενώσεων όπως φθορίζουσες χρωστικές ή αμίνες στις εκτεθειμένες ή ανέκθετες περιοχές ανάλογα με το είδος του διαλύτη και του χημικού είδους [18]. Συγκεκριμένα, η σχηματοποίηση χρωστικών σε επιφάνειες είναι πολύ σημαντική για εφαρμογές μη γραμμικής οπτικής (non-linear optics). Από την άλλη πλευρά, οι αμίνες μπορούν να σχηματίσουν ομοιοπολικούς, ιοντικούς ή δεσμούς υδρογόνου με τις ακυλομάδες και επειδή αμινομάδες περιέχονται συνήθως στα βιομόρια, βρίσκουν εφαρμογή σε εξαιρετικά μικρών διαστάσεων βιοχημικούς αναλυτές ή στη βιοχημική σύνθεση.

3. Σχηματοποίηση Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός

Η ομάδα του Meerholz πρωτοχρησιμοποίησε άλατα ιωδινίου για να σχηματοποιήσει τα τρία βασικά χρώματα σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός και για να κατασκευάσει πολυστρωματικές PLEDs [19,20]. Λεπτομερής αναφορά στη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε έγινε στο Κεφάλαιο 1 (§1.5.2.1 και §1.5.2.2). Μια εναλλακτική χρήση των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου παρουσιάστηκε πριν από μερικά χρόνια από την ομάδα του Δρ. Αργεΐτη στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και αφορούσε στη φωτοχημική τροποποίηση του χρώματος εκπομπής φθορίζουσών ουσιών διασπαρμένων σε πολυμερικά υμένα, καθώς και τις δυνατότητες σχηματοποίησής τους σε μονοστρωματικές PLEDs [21,22]. Η επέκταση αυτής της δουλειάς σε φωσφορίζοντες εκπομπούς, οι οποίοι χρησιμοποιούνται κατά κόρον τα τελευταία χρόνια σε εφαρμογές OLEDs λόγω του ότι τριπλασιάζουν την απόδοση, είναι ένα από τα αντικείμενα διερεύνησης της παρούσας διατριβής και τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης θα αναλυθούν εκτενώς στο Κεφάλαιο 11 (§11.3 και §11.4).

4. Σύνθεση του ημιαγωγικού πολυμερούς PPV



Σχήμα 3-6: (α) Θερμική μετατροπή του πρόδρομου πολυμερούς πολυηλεκτρολύτη σουλφονίου (I) στο πολυφαινυλενοβινυλένιο (III) [23], (β) Θερμική μετατροπή του πρόδρομου πολυηλεκτρολύτη σε ενδιάμεση ένωση και κατόπιν φωτοχημική μετατροπή του στο PPV με χρήση εξαφθοροαντιμονικού άλατος τριφαινυλοσουλφονίου ως καταλύτη [24].

Το πολυ(φαινυλενοβινυλένιο) είναι το πρώτο πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε σε πολυμερικές διόδους εκπομπής φωτός [25]. Καθώς το πολυμερές αυτό είναι αδιάλυτο σε οργανικούς και υδατικούς διαλύτες, για να γίνει η επίστρωσή του σε κάποιο υπόστρωμα ακολουθείται η λεγόμενη προσέγγιση της πρόδρομης ένωσης (*precursor approach*), όπου επιστρώνεται αρχικά μια διαλυτή πρόδρομη ένωση μονομερούς ή πολυμερούς, η οποία με κατάλληλη θερμική ή φωτοχημική τροποποίηση μετατρέπεται στο τελικό πολυμερές [23-25]. Στην προσέγγιση αυτή χρησιμοποιούνται συνήθως ενώσεις που περιέχουν ομάδες σουλφονίου. Δύο τρόποι μετατροπής των πρόδρομων αυτών ενώσεων στο PPV απεικονίζονται στο παραπάνω Σχήμα 3-6.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science* **62**, 1 (1984).
2. J. W. Knapczyk and W. E. McEwen, *Journal of Organic Chemistry* **35**, 2539 (1970).
3. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **17**, 1047 (1979).
4. J. L. Dektar and N. P. Hacker, *Journal of the American Chemical Society* **112**, 6004 (1990).
5. Y. Matsui, H. Sugawara, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa, and T. Itani, *Applied Physics Express* **1**, 36001 (2008).
6. F. A. M. Abdulrasoul, A. Ledwith, and Y. Yagci, *Polymer* **19**, 1219 (1978).
7. H. Kunkely and A. Vogler, *Inorganica Chimica Acta* **357**, 1292 (2004).
8. S. P. Pappas, L. R. Gatechair, and J. H. Jilek, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **22**, 77 (1984).
9. F. D. Saeva and B. P. Morgan, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4121 (1984).
10. C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria, and J. K. Kochi, *Journal of the American Chemical Society* **102**, 7753 (1980).
11. F. D. Saeva, D. T. Breslin, and P. A. Martic, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 1328 (1989).
12. K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, and K. Daasbjerg, *Langmuir* **24**, 182 (2008).
13. P. S. McKinney and S. Rosenthal, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **16**, 261 (1968).
14. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, and T. X. Neenan, *Chemistry of Materials* **3**, 394 (1991).
15. J. P. Everett, D. L. Schmidt, G. D. Rose, P. Argitis, C. J. Aidinis, and M. Hatzakis, *Polymer* **38**, 1719 (1997).
16. K. Potje-Kamloth, B. J. Polk, M. Josowicz, and J. Janata, *Advanced Materials* **13**, 1797 (2001).
17. K. Potje-Kamloth, B. J. Polk, M. Josowicz, and J. Janata, *Chemistry of Materials* **14**, 2782 (2002).
18. A. M. Vekselman, C. H. Zhang, and G. D. Darling, *Chemistry of Materials* **9**, 1942 (1997).
19. C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Fröhne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, *Nature* **421**, 829 (2003).
20. M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, and K. Meerholz, *Advanced Functional Materials* **17**, 191 (2007).
21. M. Vasilopoulou, D. Georgiadou, G. Pistolis, and P. Argitis, *Advanced Functional Materials* **17**, 3477 (2007).
22. D. G. Georgiadou, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, L. Palilis, D. Dimotikali, and P. Argitis, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* **205**, 2526 (2008).
23. D. D. C. Bradley and R. H. Friend, *Journal of Physics-Condensed Matter* **1**, 3671 (1989).
24. I. Cho, J. B. Kim, and S. H. Lee, *Macromolecular Rapid Communications* **16**, 851 (1995).
25. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ

4.1 Υποστρώματα

Η επιλογή των υποστρωμάτων στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έγινε με βάση την εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιούνται και συνοψίζονται στον Πίνακα 4-1. Το ITO, λόγω της αγωγιμότητάς του, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο. Στις εφαρμογές που απαιτείται λεία επιφάνεια χαμηλής τραχύτητας (AFM, SEM) προτιμάται το Πυρίτιο, ενώ στη φασματοσκοπία απορρόφησης ενδιαφέρει το υπόστρωμα να είναι διαφανές σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη περιοχή του φάσματος, γι' αυτό και προτιμάται ο χαλαζίας. Τέλος, σε ειδικές εφαρμογές, όπως στη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους ή ακτινών Χ, χρησιμοποιείται υπόστρωμα Πυριτίου, όπου έχει εναποτεθεί ένα λεπτό υμένιο Αλουμινίου (πάχους 150-200 nm).

Πίνακας 4-1: Τύποι υποστρωμάτων ανάλογα με την εφαρμογή

Υπόστρωμα	Εφαρμογή	Προμηθευτής
ITO	OLEDs, Κυκλική βολταμετρία	Aldrich
Γυαλί μικροσκοπίου	AFM, προφίλομετρία	
Χαλαζίας	Φασματοσκοπία απορρόφησης/φθορισμού	QSI
Πυρίτιο	AFM, SEM, φασματοσκοπία φθορισμού (PL)	IMHL
Πυρίτιο/Al	SEM, XPS/UPS, ελλειψομετρία	IMHL

4.2 Πολυμερή

Τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-2:

(α) συζευγμένα/ημιαγώγιμα πολυμερή: PEDOT:PSS, PVK, CN-PPP, PF2/6, F8BT

- Το **PEDOT:PSS** είναι ένα αγωγίμο πολυμερές που αποτελείται από το συζευγμένο πολυμερές πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίο) [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT] παράγωγο του πολυθειοφαινίου, νοθευμένο με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη πολυ(σουλφονικό στυρόλιο)

[(poly(styrenesulfonate), PSS]. Το PSS λειτουργεί ως το αντισταθμιστικό ιόν διατήρησης της ηλεκτροουδετερότητας (charge-balancing counterion) αλλά επίσης ευθύνεται για την υδατοδιαλυτή φύση του PEDOT:PSS. Το υμένιο του PEDOT:PSS αποτελείται από επιφάνειες πλούσιες σε όξινο PSSH, ενώ το κυρίως μέρος του υμενίου έχει τη μορφή κόκκων, όπου κάθε κόκκος αποτελείται από έναν πυρήνα με PEDOT νοθευμένο με PSS και όξινα τμήματα PSSH στο εξωτερικό κέλυφος. Χρησιμοποιήθηκε ως υμένιο έγχυσης και μεταφοράς οπών, το οποίο επιστρώθηκε πάνω στο γυαλί/ITO υπόστρωμα, έτσι ώστε να μειωθεί το έργο εξόδου (PEDOT:PSS $E_f \approx 5.2$ eV) και συνεπώς ο φραγμός δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και του επιπέδου HOMO του πολυμερούς που αποτελεί το ενεργό στρώμα εκπομπής, όπως επίσης και για να μειώσει την τραχύτητα της επιφάνειας του ITO, έτσι ώστε να μειωθεί το ρεύμα διαρροής [1].

Πίνακας 4-2: Πολυμερικά υλικά

Όνομα	Συντομογραφία	Χαρακτηριστικά	Προμηθευτής (Κωδικός)
Πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο): πολυ(σουλφονικό στυρόλιο) Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate)	PEDOT:PSS	2.8 κ.β. % διάλυμα σε H ₂ O προϊόν χαμηλής αγωγιμότητας (~10 ⁻⁵ S/cm) PEDOT:PSS ~ 1:18	Aldrich (560596)
Πολυ(9-βινυλική καρβαζόλη) Poly(9-vinylcarbazole)	PVK	MB: 25000-50000	Aldrich (368350)
Πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλεπτυλοξυ)-1,4-φαινυλένιο] Poly[2-(6-cyano-6-methylheptyloxy)-1,4-phenylene]	CN-PPP	MB: 20000 – 40000	American Dye Source Inc. (ADS120BE)
Πολυ[9,9-δι-(2-αιθυλεξυλ)-2,7-δυλοφλουορένιο] Poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl]	PF2/6	MB: 40000 – 120000	American Dye Source Inc. (ADS131BE)
Πολυ[(9,9-φλουορενο-2,7-δυλο)-co-(1,5-βενζο-{2,1',3}-θειαδιαζόλιο)] Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo{2,1',3}-thiadiazole)]	F8BT	MB: 20000 – 100000	American Dye Source Inc. (ADS233YE)
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) Poly(methyl methacrylate)	PMMA		Aldrich

- Τα ημιαγώγιμα πολυμερή **PVK**, **CN-PPP** και **PF2/6** χρησιμοποιήθηκαν λόγω του μεγάλου ενεργειακού τους χάσματος ως μήτρες, οι οποίες νοθέουνταν με κατάλληλες φωτοεκπομπούς ουσίες (φθορίζουσες ή φωσφορίζουσες) με σκοπό να μελετηθούν τα φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας στους εκάστοτε φωτοεκπομπούς (βλ. Κεφάλαιο 11).
- Το **CN-PPP** και το **F8BT** χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοεκπέμποντα πολυμερή και αποτελεσαν το στρώμα εκπομπής πολυμερικών οργανικών διόδων εκπομπής φωτός για να μελετηθούν ειδικά φαινόμενα μεταφοράς και έγχυσης φορέων (βλ. Κεφάλαια 7-10).

(β) μονωτικά πολυμερικά υλικά: PMMA

Το πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) [Poly(methyl methacrylate), PMMA)] χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα φθορίζουσών και φωσφορίζουσών εκπομπών σε ειδικές περιπτώσεις, όπου ήταν επιθυμητή η μελέτη των φασμάτων απορρόφησης των φωτοεκπομπών, και επιλέχθηκε λόγω του ότι είναι διαφανές στο ορατό και στο κοντινό υπεριώδες, έτσι το φάσμα του δεν επικαλύπτεται με αυτό των υπό μελέτη ουσιών.

4.3 Φωτοεκπομποί

Οι φωτοεκπομποί που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-3:

(α) Φθορίζοντα μόρια: DANS και DCM

Οι κόκκινοι φθορίζοντες φωτοεκπομποί χρησιμοποιήθηκαν σε διαλύματα διαφορετικών διαλυτών για να ληφθούν πειραματικά δεδομένα σχετικά με τις κορυφές απορρόφησης και εκπομπής στον κάθε διαλύτη, τα οποία συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα θεωρητικά αποτελέσματα των υπολογισμών DFT και TDDFT (βλ. Κεφάλαιο 11, § 11.2.2 και § 11.2.3).

(β) Φωσφορίζοντα μόρια: Ir(ppy)₃, Ir(btp)₂(acac), Ir(dbq)₂(acac) και PtL⁹Cl

Οι φωσφορίζοντες φωτοεκπομποί χρησιμοποιήθηκαν στην προσπάθεια φωτοχημικής τροποποίησης του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής τους κατόπιν πρωτονίωσης (βλ. Κεφάλαιο 11, § 11.3 και § 11.4).

Πίνακας 4-3: Φωτοεκπέμποντα Μόρια

Όνομα	Συντομογραφία	Μοριακό Βάρος	Προμηθευτής (Κωδικός)
4-διμεθυλαμινο-4'-νιτροστιλβένιο 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene	DANS	268.31 g/mol	Sigma-Aldrich (39255)
4-(δικυανομεθυλο)-2-μεθυλ-6-(4-διμεθυλαμινο στυρολο)-4Η-πυράνιο 4-(Dicyanomethylene)-2-	DCM	303.36 g/mol	Aldrich (410497)

methyl-6-(4-dimethylamino styryl)-4H-pyran				
Τρις(2-φαινυλοπυριδινό) Ιρίδιο (III)				
tris(2-phenylpyridine) iridium (III)	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	654.82 g/mol		American Dye Source Inc. (ADS060GE)
Ακετυλοακετονικό δι(διβενζο[f,h]-κινόξαλινο)ιρίδιο (III)				
Iridium (III) bis(dibenzo[f,h]-quinoxaline) (acetylacetonate)	$\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$	752.86 g/mol		American Dye Source Inc. (ADS075RE)
Ακετυλοακετονικό δι(2-(2'-βενζοθειενυλο)πυριδινάτο N,C3')ιρίδιο (III)				
Iridium (III) bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinatoN,C3') (acetylacetonate)	$\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$	711.87 g/mol		American Dye Source Inc. (ADS067RE)
[1,3-δι(2-πυριδύλο)βενζεν-5-[4-(διμεθυλαμινο)φαινυλο] χλωρολευκόχρυσος (II)				
Pt (II) [1,3-di(2-pyridyl)benzene-5-[4-(dimethylamino)phenyl] chloride	PtL^{9Cl}	581.1 g/mol		Ευγενική προσφορά του Prof. J. A. G. Williams (University of Durham, U.K.)

4.4 Φωτοπαραγωγοί Οξέος

Οι φωτοπαραγωγοί οξέος που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν άλατα του τριφαινυλοσουλφονίου, τα οποία διέφεραν ως προς το κατιόν (Πίνακας 4-4).

Πίνακας 4-4: Φωτοπαραγωγοί οξέος

Όνομα	Συντομογραφία	Μοριακός Τύπος	MB	Προμηθευτής (Κωδικός)
Τριφθορομεθυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου	TPS-OTf			
Triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate	(TPS-triflate)	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	412.45	Midori Kagaku Co. (TPS-105)

Εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate	TPS-SbF ₆	SbF ₆ S(C ₆ H ₅) ₃	499.12	Midori Kagaku Co. (TPS-103)
Εννιαφθοροβουτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου Triphenylsulfonium perfluoro-1- butanesulfonate	TPS-PFBS (TPS-nonaflate)	C ₄ F ₉ SO ₃ S(C ₆ H ₅) ₃	562.47	Midori Kagaku Co. (TPS-109)
Υπερφθοροοκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου Triphenylsulfonium perfluoro-1- octanesulfonate	TPS-PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ S(C ₆ H ₅) ₃	882.61	Midori Kagaku Co. (TPS-PFOS)

4.5 Διαλύτες

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω διαλύτες εμπορίου για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων και την παρασκευή των διαλυμάτων (Πίνακας 4-5):

Πίνακας 4-5: Διαλύτες

Όνομα	Χημικός τύπος	Συντομο- γραφία	Προμηθευτής	Βασική Εφαρμογή
Ακετόνη (Acetone)	CH ₃ COCH ₃	Ac	Aldrich	Καθαρισμός υποστρωμάτων
Ισοπροπανόλη (Isopropyl Alcohol)	CH ₃ CHOHCH ₃	IPA	Aldrich	Καθαρισμός υποστρωμάτων
Απιονισμένο νερό (DI water)	H ₂ O	DI H ₂ O	ΙΜΗΛ	Καθαρισμός υποστρωμάτων
Εμφανιστής AZ (AZ Developer): Υδατικό διάλυμα βάσης 0.26 N υδροξειδίου του τετραμεθυλαμμωνίου (Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)	[(CH ₃) ₄ N] ⁺ [OH] ⁻	AZ		Καθαρισμός υποστρωμάτων
Μέθυλο ισοβουτυλική κετόνη (Methyl Isobutyl Ketone)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	MIBK	Merck	Διαλύτης PMMA
Οξικός εστέρας της 1- μεθόξυ προπανόλης-2	CH ₃ COOCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃)	PGMEA	Aldrich	Διαλύτης PMMA

(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate)					
Χλωροφόρμιο (Chloroform)	CHCl ₃	CF	Aldrich	Διαλύτης πολυμερών	
Μεθανόλη (Methanol)	CH ₃ OH	MeOH	Aldrich	Ορθογώνιος Διαλύτης (TPS EIL)	
Γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl-2-hydroxypropanoate/ Ethyl lactate)	CH ₃ CH(OH)COOCH ₂ CH ₃	EL	Aldrich	Ορθογώνιος Διαλύτης (TPS EIL)	
Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile)	CH ₃ CN	ACN	Aldrich	Κυκλική βολταμετρία	
Αιθανόλη (Ethanol)	CH ₃ CH ₂ OH	EtOH	Aldrich	Διαλύτης DCM, DANS	
Τολουόλιο (Toluene)	C ₆ H ₅ CH ₃	TL	Aldrich	Διαλύτης DCM, DANS	
Διμέθυλο σουλφοξείδιο (Dimethyl sulfoxide)	(CH ₃) ₂ SO	DMSO	Aldrich	Διαλύτης DCM	

4.6 Άλλα υλικά

Διάφορα άλλα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-6:

Πίνακας 4-6: Άλλα υλικά

Όνομα	Χημικός τύπος	Συντομο- γραφία	MB	Προμηθευτής	Εφαρμογή
Τετραφθοροβορικό άλας τετραβουτυλαμμωνίου (Tetrabutylammonium tetrafluoroborate)	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N (BF ₄)	TBATFB	329.27	86896 FLUKA	Φέροντας ηλεκτρολύτης (Κυκλική βολταμετρία)
12-βολφραμο φωσφορικό οξύ (Dodecatungstophosphoric acid)	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	PWA / POM	2880.17		Στερεό οξύ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Gross, D. C. Müller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, and K. Meerholz, *Nature* **405**, 661 (2000).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΟΔΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ

Τα στάδια κατασκευής μιας οργανικής διόδου εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED) είναι τα εξής:

1. Καθαρισμός υποστρωμάτων οξειδίου Ινδίου-Κασσιτέρου (Indium-Tin Oxide, ITO)
2. Εναπόθεση με περιστροφή του στρώματος έγχυσης οπών (Hole Injecting Layer, HIL) PEDOT:PSS
3. Εναπόθεση με περιστροφή του στρώματος εκπομπής (EML)
4. Εναπόθεση με περιστροφή του στρώματος έγχυσης ηλεκτρονίων (Electron Injecting Layer, EIL) (όπου αναφέρεται) από ορθογώνιους διαλύτες
5. Εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου με θερμική εξάχνωση υπό κενό

Τα στάδια αυτά θα περιγραφούν λεπτομερώς παρακάτω:

5.1 Προετοιμασία – 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 υμένα. Συγκεκριμένα, είναι επιθυμητή η όσο το δυνατόν μικρότερη τραχύτητα της επιφάνειας, επειδή αυτή συνεπάγεται:

- καλύτερη πρόσφυση του πολυμερούς στο ITO
- ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο και αποφυγή βραχυκυκλωμάτων.

Η εγχάρξη των υποστρωμάτων ITO με πλάσμα οξυγόνου έχει βρεθεί ότι συμβάλλει στη βελτιστοποιημένη λειτουργία της διάταξης με τους εξής τρόπους [1-3]:

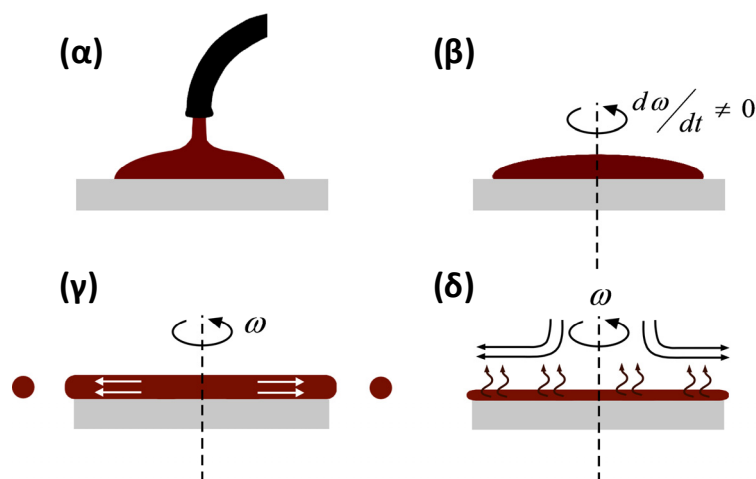
1. Αύξηση του έργου εξόδου από 4.5 σε 4.8 eV οφειλόμενη σε:
 - Απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων από την επιφάνεια (καθαρισμός).
 - Αλλαγή της χημικής σύστασης της επιφάνειας επειδή μειώνεται ο λόγος Sn:In στην επιφάνεια και αυξάνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου. Το αντίθετο επιτυγχάνεται με μηχανικό καθαρισμό π.χ. τρίψιμο με χαρτί, καθώς έτσι επιμολύνεται η επιφάνεια.
 - Προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια.
 - Μεταβολή των σχετικών ποσοτήτων κρυσταλλικής και άμορφης φάσης.
2. Μεγαλύτερη σκληρότητα επιφάνειας, η οποία επιφέρει παθητικοποίηση έναντι του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και της υγρής εγχάραξης με οξέα.
3. Μικρότερη αντίσταση (sheet resistance), η οποία συνεπάγεται μικρή πτώση της τάσης στην επιφάνεια.
4. Σχεδόν αμετάβλητη διαπερατότητα.
5. Μεγαλύτερη σταθερότητα στο χρόνο και αντοχή σε χημική εγχάραξη λόγω του ότι το οξείδιο του Ινδίου είναι πιο ανθεκτικό σε ξηρή εγχάραξη-πλάσμα, ενώ το οξείδιο του Κασσιτέρου στην υγρή εγχάραξη π.χ. με HCl, γι' αυτό μετά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου αυξάνεται η επιφανειακή συγκέντρωση του Ινδίου.

Το πρωτόκολλο καθαρισμού των υποστρωμάτων γυαλί/ITO που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή κατά την κατασκευή των διόδων ήταν:

1. Μηχανικός καθαρισμός σε υπερήχους κατά την ακόλουθη σειρά διαλυτών (για περίπου 10 λεπτά έκαστος):
 - Απιονισμένο νερό: βασικό διάλυμα εμφανιστή (developer) AZ σε αναλογία 10:1
 - Απιονισμένο νερό
 - Ακετόνη
 - Ισοπροπανόλη
2. Στέγνωμα με ροή αζώτου.
3. Στεγνός καθαρισμός με πλάσμα Οξυγόνου (10 λεπτά).

5.2 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 -με τη βοήθεια της φυγόκεντρου δύναμης- σχηματίζει ένα ομοιόμορφο λεπτό υμένιο (Σχήμα 5-1).



Σχήμα 5-1: Τα στάδια της επίστρωσης με περιστροφή: α) Τοποθέτηση του διαλύματος, β) Κυκλική επιτάχυνση, γ) Ομοιόμορφη κατανομή του υλικού λόγω της φυγόκεντρου δύναμης και δ) Εξάτμιση του διαλύτη [4].

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). Οι συνθήκες επίστρωσης των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή συνοψίζονται στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5-1: Συνήθεις συνθήκες επίστρωσης των πολυμερικών υμενίων

Πολυμερές	Συγκέντρωση	Διαλύτης	Ταχύτητα περιστροφής	PAB	Πάχος υμενίου
PEDOT:PSS	Εμπορική	Νερό	4500 rpm/40 sec	145°C/20min	40 nm
PVK	6 mg/ml	Χλωροφόρμιο ή 1,1,2,2 τετραχλωρο- αιθάνιο	2000 rpm/40 sec	80°C/10min	60 nm
F8BT	8 mg/ml	Χλωροφόρμιο	2000 rpm/40 sec	85°C/10min	90 nm
CN-PPP	6-8 mg/ml	Χλωροφόρμιο	2000 rpm/40 sec	70°C/10 min	60-80 nm
PF2/6	6-8 mg/ml	Χλωροφόρμιο	2000 rpm/40 sec	80°C/10 min	80 nm
PMMA	4 % κ.β.	MIBK ή PGMEA ή μίγμα τους	2000 rpm/40 sec	80°C/10 min	120 nm

Επίσης, σημειώνονται τα εξής:

- Το εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα του PEDOT:PSS διέρχεται από φίλτρο PVDF (Polyvinylidene fluoride, φθοριούχο πολυβινυλιδένιο) διαμέτρου πόρων 0.45 μm πριν την επίστρωσή του, γιατί έχει την τάση να διαχωρίζεται σε δύο φάσεις (μία πλούσια σε PEDOT και μία πλούσια σε PSS) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα που οδηγούν σε κακής ποιότητας υμένια.
- Τα πολυμερικά διαλύματα διέρχονται από φίλτρο PTFE (Polytetrafluoroethylene, πολυτετραφθοροαιθυλένιο) διαμέτρου πόρων 0.20 μm πριν την επίστρωσή τους για να αφαιρούνται τυχόν συσσωματώματα που ενδεχομένως να επηρεάσουν την ποιότητα του υμενίου και ακολούθως τις ιδιότητες μεταφοράς των φορέων.
- Τα μίγματα των διάφορων προσθέτων, όπως άλατα τριφαινυλοσουλφονίου, φθορίζοντες/φωσφορίζοντες φωτοεκπομποί, προστίθενται σε αναλογία % κ.β. του εκάστοτε πολυμερούς.
- Στις περιπτώσεις που οι δίοδοι περιλαμβάνουν EIL (βλ. Κεφάλαιο 10), η επίστρωση γίνεται με περιστροφή από ορθογώνιους διαλύτες (από μεθανόλη αν δεν αναφέρεται κάτι άλλο), έτσι ώστε να μη διαταράσσεται το υποκείμενο πολυμερικό υμένιο.
- Στα δείγματα που περιλαμβάνουν φωτοπαραγωγή οξέος (βλ. Κεφάλαιο 11), τα πολυμερικά υμένια εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία (συνήθως με χρήση φίλτρου στα 248 nm) πριν την τοποθέτησή τους στο θάλαμο κενού για την εναπόθεση της καθόδου.

5.3 Εναπόθεση Καθόδου

Η κατασκευή των διόδων ολοκληρώνεται με την εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου που γίνεται με θερμική εξάχνωση υπό κενό (Σχήμα 5-2). 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.



Σχήμα 5-2: Θερμικός εξαχνωτής, όπου γίνεται η εναπόθεση του Αλουμινίου.

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 $\sim 150 \text{ nm}$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Applied Physics Letters* **70**, 1348 (1997).
2. J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, *Journal of Applied Physics* **84**, 6859 (1998).
3. J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **74**, 3084 (1999).
4. <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

6.1 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Γενικά, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χαρακτηρισμού βασίζονται στην αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη μέσω της καταγραφής του φάσματος, δηλαδή της έντασης μιας απόκρισης (το είδος της ποικίλει ανάλογα με τη εκάστοτε τεχνική) συναρτήσεως του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, ανάλογα με τον τύπο της φασματοσκοπικής τεχνικής, η ένταση αυτή μπορεί να δίνει πληροφορίες για την απορροφητικότητα/διαπερατότητα του δείγματος, την εκπομπή φωτός κατά την αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης ή τον ενεργειακό χάρτη της ηλεκτρονιακής κατανομής του υλικού.

Η ενέργεια ενός φωτονίου E συνδέεται με τη συχνότητά του ν μέσω της σχέσης:

$$E = h\nu \quad (6.1)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck ($h = 6.64 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4.13 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$) και λ το μήκος κύματος, το οποίο συνδέεται με την ενέργεια E χρησιμοποιώντας τη σχέση $c = \nu\lambda$:

$$E = hc / \lambda \quad (6.2)$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ km/s}$). Το γινόμενο των σταθερών hc ισούται με περίπου 1240 eV/nm , οπότε μπορεί να γίνει εύκολα η μετατροπή των μονάδων ενέργειας σε μονάδες μήκους κύματος και αντίστροφα.

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές αρχές των φασματοσκοπικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

6.1.1 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 αμελητέο¹. Η ικανότητα απορρόφησης ή απορροφητικότητα (Absorbance, A) του υλικού σε κάθε μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

¹ Εκτός αν μελετάμε ανακλαστικά υλικά, π.χ. Αλουμίνιο, οπότε παίρνουμε το φάσμα ανάκλασης (reflectance) ακολουθώντας λίγο διαφορετική διαδικασία που δε θα αναλυθεί στην παρούσα διατριβή.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (6.3)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6.4)$$

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 δίδεται 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:

$$A = \varepsilon c l \quad (6.5)$$

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].

Στην παρούσα διατριβή, η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιήθηκε πρωτίστως για την παρακολούθηση της εξέλιξης των φωτοχημικών αντιδράσεων που έλαβαν χώρα μετά από έκθεση λεπτών πολυμερικών υμενίων που περιείχαν μια χρωστική και ένα φωτοπαραγωγό οξέος σε υπεριώδη ακτινοβολία, μέσω της παρακολούθησης της μεταβολής της έντασης και της μετακίνησης των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης. Επιπλέον, έγινε προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος των συζευγμένων πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, ελέγχθηκε η φωτοχημική τους σταθερότητα και τέλος, σε κάποιες περιπτώσεις, υπολογίστηκε το πάχος του υμενίου (σε συνδυασμό με μετρήσεις προφίλομετρίας ή/και ελλειψομετρίας).

Συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός του οπτικού ενεργειακού χάσματος έγινε από την τομή της ευθείας του υποβάθρου (που η απορρόφηση είναι μηδέν) με την εφαπτομένη της έναρξης απορρόφησης (δηλ. το “onset” στα χαμηλά μήκη κύματος). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το ενεργειακό χάσμα που υπολογίζεται από τις οπτικές μεταπτώσεις είναι, συνήθως, μικρότερο από π.χ. το ηλεκτροχημικά προσδιοριζόμενο ενεργειακό χάσμα (βλ. § 6.2.1), διότι η διεγερμένη κατάσταση των συζευγμένων πολυμερών δεν αποτελείται από ζεύγος ελεύθερων φορέων αλλά από το δεσμευμένο εξιτόνιο που χαρακτηρίζεται από μια δεσμική ενέργεια (βλ. και κεφάλαιο 2, § 2.2.2.3), η οποία και πρέπει να ληφθεί υπόψιν όταν μετράμε το οπτικό ενεργειακό χάσμα.

Το **φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού** (UltraViolet – 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.

6.1.2 Φασματοσκοπία Εκπομπής (Φωτοφωταύγειας)

Στη **φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας** (εκπομπής) (emission/photoluminescence spectroscopy, PL), μια ακτινοβολία μήκους κύματος που κυμαίνεται στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το οποίο μπορεί να είναι είτε διάλυμα τοποθετημένο σε κατάλληλη κυψελίδα, είτε στερεό υμένιο επιστρωμένο σε κάποιο υπόστρωμα (γυαλί, χαλαζίας, πυρίτιο κλπ.). Τα φωτόνια που απορροφώνται διεγείρουν τα μόρια του δείγματος, τα οποία αποδιεγειρόμενα εκπέμπουν φως. Η ενεργειακή κατανομή των εκπεμπόμενων από το δείγμα φωτονίων αποτελούν το φάσμα εκπομπής. Η φασματοσκοπία εκπομπής διακρίνεται σε στατική και χρονικά αναλυμένη. Οι εν λόγω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στο εργαστήριο του Δρ. Γιώργου Πιστόλη.

6.1.2.1 Στατική Φασματοσκοπία Εκπομπής

Στη **στατική φασματοσκοπία εκπομπής** (steady state photoluminescence spectroscopy), η πηγή φωτός εκπέμπει σταθερή ροή φωτονίων, δηλ. σταθερή ποσότητα φωτονίων στη μονάδα του χρόνου, για το εκάστοτε μήκος κύματος διέγερσης. Έτσι, για σταθερά φωτιζόμενο δείγμα, η συγκέντρωση των μορίων που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση παραμένει σταθερή και η διαφοροποίηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε κάθε μήκος κύματος δίνει το (στατικό) φάσμα εκπομπής, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε μοριακή ένωση. Να σημειωθεί ότι η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη των εκπεμπόμενων φωτονίων και των φωτονίων που απορροφήθηκαν στο συγκεκριμένο μήκος κύματος διέγερσης αλλά παρουσιάζεται ως αδιάστατο μέγεθος, καθώς εξαρτάται και από παραμέτρους που σχετίζονται με τη γεωμετρία των οπτικών τμημάτων του οργάνου, όπως η γωνία που είναι τοποθετημένος ο ανιχνευτής σε σχέση με το δείγμα, το εύρος των σχισμών του μονοχρωμάτορα κλπ.

Συνεπώς, το φάσμα εκπομπής δε δίνει άμεσα ποσοτικές πληροφορίες αλλά πληροφορίες σχετικά με το μήκος κύματος της εκπομπής ενός υλικού (χρώμα), δυνατότητα μελέτης μηχανισμών απόσβεσης της φωτοφωταύγειας και μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας μεταξύ μιγμάτων δύο ή περισσότερων υλικών. Τα υμένια που μετρήθηκαν ήταν συνήθως επιστρωμένα σε υπόστρωμα γυαλιού, χαλαζία, ΙΤΟ αλλά και σε κομμάτι από δισκίο πυριτίου (εδώ δε χρειάζεται να είναι διαφανές).

Στην *παρούσα διατριβή* οι μετρήσεις φασματοσκοπίας εκπομπής πραγματοποιήθηκαν με ένα **φασματοφωτόμετρο Edinburgh Instruments Model FS-900**. Η οργανολογία περιλαμβάνει μια πηγή συνεχούς φωτός λυχνίας Ξένου (Xe), μονοχρωμάτορα για την επιλογή του μήκους κύματος διέγερσης και ανιχνευτή του εκπεμπόμενου φωτός.

6.1.2.2 Χρονικά Αναλυμένη Φασματοσκοπία Εκπομπής (TRES)

Η **χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία εκπομπής** (Time-Resolved Emission Spectroscopy, TRES) βασίζεται στη μελέτη της δυναμικής εκπομπής φθορισμού των μορίων, δηλαδή την κατανομή του χρόνου μεταξύ της ηλεκτρονιακής διέγερσης της χρωμοφόρας ουσίας και της απόσβεσης της ακτινοβολίας του ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση με εκπομπή φωτός.

Η οργανολογία που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία φθορισμού ανάλυσης χρόνου είναι παρόμοια με αυτή της στατικής φασματοσκοπίας εκπομπής με βασική διαφορά μόνο την

αντικατάσταση της συνεχούς φωτεινής πηγής με παλμική και τη χρήση της χρονικά μεταβαλλόμενης ανίχνευσης εκπομπής φθορισμού. Μια ακτίνα διέγερσης συγκεκριμένου μήκους κύματος κατευθύνεται στο δείγμα, το οποίο εκπέμπει φθορισμό. Η ακτίνα της εκπομπής του φθορισμού συλλέγεται υπό γωνία 90° σε σχέση με την ακτινοβολία διέγερσης, για να εμποδίσει το φως από την πηγή διέγερσης να παρέμβει κατά την ανίχνευση του ασθενέστερου φθορισμού εκπομπής. Η συλλογή εκπομπής φθορισμού εισέρχεται σε φασματογράφο και ένας ανιχνευτής καταγράφει το φάσμα εκπομπής, με την ένταση να υπολογίζεται σε καθορισμένο χρονικό διάστημα μετά τον παλμό διέγερσης. Καταγράφοντας μια σειρά από φάσματα σε διαφορετικούς χρόνους μέτρησης, μπορεί να κατασκευαστεί μια χρονική κατανομή του συστήματος.

Η απόσβεση του φθορισμού ενός είδους, το οποίο κατά την αποδιέγερση δε συμμετέχει σε καμία άλλη διαδικασία, περιγράφεται από μία απλή εκθετική συνάρτηση, ενώ η παρουσία περισσότερων ειδών στη διεγερμένη κατάσταση, οδηγεί σε μια πολύπλοκη διπλή εκθετική συνάρτηση, καθώς και σε αλλαγή της κλίσης της καμπύλης αποδιέγερσης. Η εξίσωση που περιγράφει τη **χρονική απόσβεση του φθορισμού** είναι η εξής:

$$I(t) = I_0 e^{-kt} = I_0 e^{-t/\tau} \quad (6.6)$$

όπου $I(t)$ είναι η ποσότητα I στο χρόνο t , I_0 είναι η αρχική τιμή, δηλαδή σε χρόνο $t=0$, και τ είναι ο χρόνος ζωής. Όπως φαίνεται και από τη παραπάνω εξίσωση $k=1/\tau$, όπου k είναι το άθροισμα όλων των κινητικών σταθερών όλων των διαδικασιών που μπορεί να συμβούν κατά την αποδιέγερση του μορίου.

Ο στόχος των μετρήσεων αυτών είναι η εξαγωγή του χρόνου ζωής, τ , από τα δεδομένα διέγερσης και εκπομπής. Αν η διάρκεια ζωής του φθορισμού της ουσίας είναι πολύ μεγαλύτερη από τον παλμό διέγερσης, τότε αναπαριστώντας γραφικά το λογάριθμο της καμπύλης απόσβεσης συναρτήσει του χρόνου, υπολογίζεται η διάρκεια ζωής από την κλίση της γραμμής που προκύπτει. Αν η διάρκεια ζωής του φθορισμού της ουσίας είναι μικρότερη από τον παλμό διέγερσης, τότε η απόσβεση πρέπει να διορθωθεί από την συνεισφορά του παλμού διέγερσης. Σε αυτή την περίπτωση, με κατάλληλο πρόγραμμα αφαιρείται ο παλμός της πηγής από την ολική καμπύλη απόσβεσης φθορισμού (deconvolution). Με αυτό το τρόπο, η πραγματική καμπύλη απόσβεσης φθορισμού προσαρμόζεται με εκθετική απόσβεση ποικίλων χρόνων ζωής μέχρι να βρεθεί ο χρόνος που ταιριάζει καλύτερα με τα δεδομένα της εκπομπής.

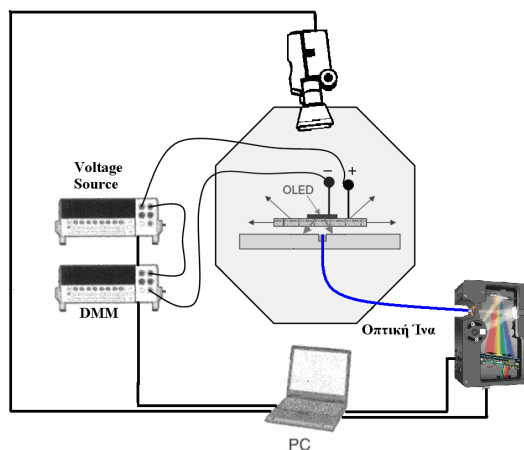
Για τις μετρήσεις **χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας εκπομπής** χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο *time-correlated single-photon counter* μοντέλο FL900 της *Edinburgh Instruments*, για χρόνους ζωής φθορισμού (lifetime) μέχρι 100 ps, ενώ η προετοιμασία των δειγμάτων ήταν ίδια με αυτή της στατικής φασματοσκοπίας.

6.1.3 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. Η διάταξη και η συνδεσμολογία των επιμέρους οργάνων που συνθέτουν το συνολικό σύστημα μετρήσεων παριστάνεται στο παρακάτω Σχήμα 6-1.

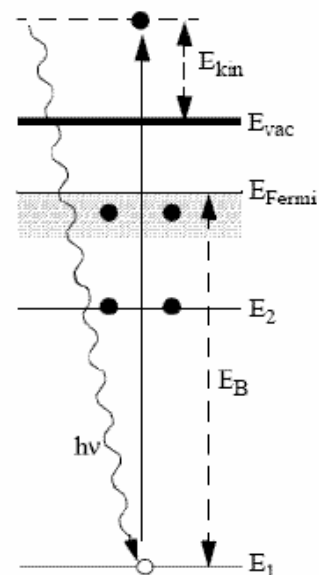


Σχήμα 6-1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ηλεκτροπτικού χαρακτηρισμού μιας OLED.

6.1.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

Η **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων** (photoelectron spectroscopy) στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο, όταν σε ένα υλικό προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, εκπέμπονται ηλεκτρόνια (Σχήμα 6-2). 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).

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές φωτοηλεκτρονίων χρησιμοποιούν ως πληροφορία την **κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων**, η οποία αντιπροσωπεύει την ενέργεια που είχαν τα ηλεκτρόνια τη στιγμή που δημιουργήθηκαν μέσα στο στερεό. Συνεπώς, η επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών αυτών εξαρτάται από την πιθανότητα που έχει το ηλεκτρόνιο να διανύσει την απόσταση από το άτομο που τα εκπέμπει μέχρι τον ανιχνευτή, χωρίς να χάσει ενέργεια λόγω ανελαστικών σκεδάσεων. Η διαδρομή αυτή του ηλεκτρονίου σε συνθήκες υπερυψηλού κενού (ultra-high vacuum, UHV), όπου οι συγκρούσεις στην αέρια φάση είναι αμελητέες,



Σχήμα 6-2: Διεργασίες φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων.

ισοδυναμεί με την απόσταση από το άτομο μέχρι την επιφάνεια.

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και υπεριώδους (Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy, UPS) ανιχνεύουν ηλεκτρόνια με ενέργειες 5 - 1500 eV και έχουν βάθος ανάλυσης μικρότερο των 10 nm, συνεπώς συλλέγουν πληροφορίες για τα πρώτα ατομικά στρώματα του στερεού.

Αναλυτικότερα, με την τεχνική **XPS** γίνεται χημικός ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η επιφάνεια. Τα φάσματα **UPS** 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. Οι πληροφορίες από τα φάσματα UPS σε συνδυασμό με την τιμή της ζώνης σθένους (Valence Band, VB) που προκύπτει από τα φάσματα XPS οδηγούν στον προσδιορισμό της ενέργειας ιοντισμού, E_{ion} του οργανικού ημιαγωγού και του φραγμού έγχυσης οπών, Φ_{bh} στη διεπιφάνεια με το μέταλλο, λαμβάνοντας υπόψιν την κάμψη των ζωνών στη διεπιφάνεια (band bending, BB)², σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$E_{ion} = E_F^{vac} + HOMO_{cut-off} \quad (6.7)$$

$$\Phi_{bh} = HOMO_{cut-off} - BB \quad (6.8)$$

Το διεπιφανειακό δίπολο (interfacial dipole, eD) προσδιορίζεται από τη μεταβολή του επιπέδου κενού από το μέταλλο προς τον οργανικό ημιαγωγό ($\Phi_m - E_F^{vac}$) και την κάμψη των ζωνών στη διεπιφάνεια σύμφωνα με τη σχέση:

$$eD = (\Phi_m - E_F^{vac}) - BB \quad (6.9)$$

Επιπλέον, εάν είναι γνωστή η τιμή του ενεργειακού χάσματος, E_g , του οργανικού ημιαγωγού, η οποία λαμβάνεται με οπτικές μετρήσεις ή με φασματοσκοπία αντίστροφης φωτοεκπομπής (Inverse Photoemission Spectroscopy, IPES), προσδιορίζεται και ο φραγμός έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια (Φ_{be}) από τη σχέση:

$$\Phi_{be} = E_g - \Phi_{bh} \quad (6.10)$$

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα XPS και UPS μπορεί να προσδιοριστεί η ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας και να σχεδιαστεί το διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων του μετάλλου και του οργανικού ημιαγωγού κατά τον σχηματισμό της.

Οι μετρήσεις **φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ και υπεριώδους** έγιναν στο Εργαστήριο Επιστήμης Επιφανειών (surface science lab) του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών από επιστημονικό προσωπικό που τελεί υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας

² Η κάμψη των ζωνών στη διεπιφάνεια συμβαίνει λόγω ανταλλαγής φορτίων μεταξύ των δύο υλικών κατά την ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi αυτών και μπορεί να μετρηθεί από τη χημική μετατόπιση των φωτοκορυφών XPS κατά τη διαδοχική εναπόθεση μονομοριακών στρωμάτων του υλικού. Στην παρούσα διατριβή δεν έγινε προσδιορισμός του μεγέθους της κάμψης των ζωνών (δηλ. θεωρήθηκε BB=0) με συνέπεια να είναι ελαφρώς υπερεκτιμημένος (υποεκτιμημένος) ο φραγμός δυναμικού για την έγχυση των οπών (ηλεκτρονίων), Φ_{bh} (Φ_{be}).

Στέλλας Κέννου.

Στην παρούσα διατριβή, οι τεχνικές φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων έδωσαν πληροφορίες για την ενέργεια HOMO και τη ζώνη σθένους των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου, ενώ διερευνήθηκε και η διεπιφάνεια των αλάτων με ένα ημιαγώγιμο συζευγμένο πολυμερές. Τα δείγματα είχαν επιστρωθεί σε υποστρώματα Πυριτίου πάνω στα οποία είχε εναποτεθεί λεπτό υμένιο Αλουμινίου. Παρακάτω γίνεται μια αναλυτικότερη παρουσίαση της κάθε τεχνικής.

6.1.4.1 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

Στην τεχνική της **φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X** (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [1] ως ακτινοβολία διέγερσης χρησιμοποιούνται μαλακές ακτίνες-X με ενέργειες μεταξύ 200 - 1500 eV και το βάθος ανάλυσης είναι μέχρι ~10 nm.

Η **πηγή των ακτίνων X** που χρησιμοποιήθηκε είναι διπλής ανόδου (Al και Mg) και παράγει ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, για τις μετρήσεις που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία K_{α} του Mg στα 1253.6 eV. Ο βομβαρδισμός του στόχου ανόδου Mg έγινε με ηλεκτρόνια ενέργειας 15 keV, ενώ το ρεύμα των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων ανόδου ήταν 20 mA. Το δείγμα όπως και όλα τα όργανα παραγωγής και ανίχνευσης των ηλεκτρονίων είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού.

Η ακτινοβολία που παράγεται, προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό ανάλυση δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από αυτό με χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες μέσα στο στερεό. Τα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια, που δεν έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας λόγω μη ελαστικών σκεδάσεων, φτάνουν στον **αναλυτή ηλεκτρονίων** (electron energy analyzer), μοντέλο Leybold EA-11 με κατώφλι ενέργειας τα 100 eV, όπου συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια εστιάζονται σε έναν **ανιχνευτή ηλεκτρονίων** (electron detector), ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια. Κατόπιν, το σήμα ενισχύεται, πολλαπλασιάζεται, μετατρέπεται σε ψηφιακό και καταγράφεται στην οθόνη υπολογιστή με τη μορφή φάσματος διακριτών φωτοκορυφών. Η **ανάλυση των φασμάτων** γίνεται με κατάλληλο λογισμικό (συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα XPS Peak Fit 4.1) και οι φωτοκορυφές αναλύονται σε μεικτές Gaussian-Lorentzian συναρτήσεις μετά την αφαίρεση του υποβάθρου με την μέθοδο Shirley.

Η κινητική ενέργεια μετράται με βάση το επίπεδο Fermi του αναλυτή. Το δείγμα και ο ενεργειακός αναλυτής βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή, έτσι ώστε τα επίπεδα Fermi να ευθυγραμμίζονται. Τα ηλεκτρόνια που βγαίνουν από την επιφάνεια του δείγματος έχουν ενέργεια που δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{KIN}} = h\nu - E_B - (E_{\text{vac}} - E_{\text{Fermi}}) \quad (6.11)$$

όπου $E_{\text{vac}} - E_{\text{Fermi}}$ είναι το έργο εξόδου ή εξαγωγής του δείγματος και συμβολίζεται ως $e\Phi$ [eV].

Το **έργο εξόδου** αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ενέργεια με την οποία ένα ηλεκτρόνιο κρατείται δέσμο σε ένα μέταλλο, είναι δηλαδή ίσο προς το απαιτούμενο έργο για την υπερνίκηση των δυνάμεων που συγκρατούν το ηλεκτρόνιο στο μέταλλο. Για να μπορούν τα ηλεκτρόνια να καταγραφούν θα πρέπει να ξεπεράσουν το δυναμικό επαφής δείγματος-αναλυτή που αντιστοιχεί στη διαφορά των έργων εξόδου των δύο υλικών, δηλαδή $(\Phi - \Phi^S)$, όπου Φ^S το έργο εξόδου του αναλυτή (spectrometer). Τότε, η κινητική ενέργεια που μετρά ο αναλυτής είναι:

$$E_{\text{KIN}} = h\nu - E_B - e\Phi^S \quad (6.12)$$

Εφαρμόζεται ένα δυναμικό στον αναλύτη, $V=\Phi^S$, οπότε η κινητική ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{KIN}} = h\nu - E_B \quad (6.13)$$

Έτσι, τελικά, από την κινητική ενέργεια που μετράται υπολογίζεται κατευθείαν η **ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο στερεό**.

Η κάθε κορυφή έχει τα εξής χαρακτηριστικά: ενέργεια σύνδεσης, ύψος, πλάτος στο μισό του ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) και εμβαδόν. Από το ύψος ή από το εμβαδόν μπορούν να ληφθούν ποσοτικές πληροφορίες μιας και το εμβαδόν είναι ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων, άρα ανάλογο του αριθμού των ατόμων στη μικρή περιοχή του δείγματος που ανιχνεύει η τεχνική. Από την ενέργεια σύνδεσης λαμβάνονται πληροφορίες για τη χημική κατάσταση του ατόμου (π.χ. είδος δεσμών), ενώ ποιοτικές πληροφορίες προκύπτουν και από το πλάτος που αφορούν κυρίως την ύπαρξη του ίδιου στοιχείου σε μία ή περισσότερες διαφορετικές καταστάσεις (π.χ. διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες).

Με τη φασματοσκοπία XPS μπορούν επίσης να ληφθούν πληροφορίες για τα ενεργειακά επίπεδα σθένους, τα οποία καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια με χαμηλή ενέργεια σύνδεσης ($E_B = 0-15$ eV) και τα οποία συμμετέχουν σε μη εντοπισμένα ή δεσμικά τροχιακά. Το φάσμα σε αυτή την περιοχή αποτελείται από πολλά και κοντινά ενεργειακά επίπεδα, σχηματίζοντας ενεργειακή ζώνη η οποία αποκαλείται συχνά ζώνη σθένους. Αυτή ήταν και η βασική πληροφορία που ελήφθη από τα φάσματα XPS σε δείγματα Si/Al/TPS-άλατα, αφού έγινε πρώτα στοιχειακή ανάλυση για να επιβεβαιωθεί η στοιχειομετρία και η καθαρότητα του κάθε δείγματος.

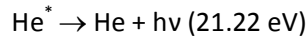
6.1.4.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS)

Στη **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους** (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) [2] ως πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συνήθως λάμπα εκκένωσης ευγενών αερίων (He, Ar, Ne) αλλά και μονοχρωματική ακτινοβολία από διατάξεις σύγχροτρον. Η φασματοσκοπία UPS βασίζεται στην ίδια αρχή λειτουργίας με αυτή της φασματοσκοπίας XPS, δηλαδή συμβαίνει και στην περίπτωση αυτή εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος, το οποίο τώρα διεγείρεται με υπεριώδη ακτινοβολία. 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 φασματοσκοπία UPS παρουσιάζει δυο βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την XPS στον προσδιορισμό της ζώνης σθένους. Αρχικά, οι πηγές ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο οδηγούν σε μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα (energy resolution), οπότε οι παραγόμενες κορυφές στη ζώνη σθένους θα έχουν μικρό πλάτος στο μισό του ύψους (FWHM). Επίσης, η ενεργός διατομή ιοντισμού (ionization cross-section), που εκφράζει την πιθανότητα που έχει το ηλεκτρόνιο του τροχιακού να εκπεμφθεί όταν προσπέσει πάνω του κατάλληλης ενέργειας ακτινοβολία, είναι πολύ μεγαλύτερη για τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία με ενέργεια στην περιοχή του υπεριώδους. Ωστόσο, πολλές φορές, κυρίως όταν το δείγμα είναι μονωτής, λαμβάνεται η

δομή της ζώνης σθένους με φασματοσκοπία XPS, καθώς στη φασματοσκοπία UPS παρουσιάζονται προβλήματα ηλεκτροστατικής φόρτισης εξαιτίας της μεγάλης έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

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 τη σχέση :



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 υπερυψηλού 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, $e\Phi$, της επιφάνειας του δείγματος. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόζεται συνήθως στο δείγμα κάποιο αρνητικό δυναμικό (bias), $V = -12.28 \text{ V}$, 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 σχέση:

$$E_F^{vac} = e\Phi = h\nu - (E_F - E_{B_cut-off}) \quad (6.14)$$

όπου η παρένθεση αντιστοιχεί στο εύρος του φάσματος UPS.

Στην παρούσα διατριβή από τα φάσματα UPS υπολογίστηκε τόσο η ενέργεια του HOMO όσο και το έργο εξόδου των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου σε δείγματα Si/Al/TPS-άλατα.

6.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

6.2.1 Κυκλική Βολταμετρία

Σε μια μέτρηση **κυκλικής βολταμετρίας** σαρώνεται το δυναμικό μεταξύ δύο ακραίων τιμών ενός ηλεκτροδίου. Το κελί στο οποίο γίνεται η μέτρηση αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα σ' ένα διάλυμα που περιέχει την προς μελέτη ένωση και τον φέροντα ηλεκτρολύτη.

Το **ηλεκτρόδιο εργασίας** είναι το ηλεκτρόδιο, όπου λαμβάνει χώρα η μεταφορά ηλεκτρονίων των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει από αρχική τιμή

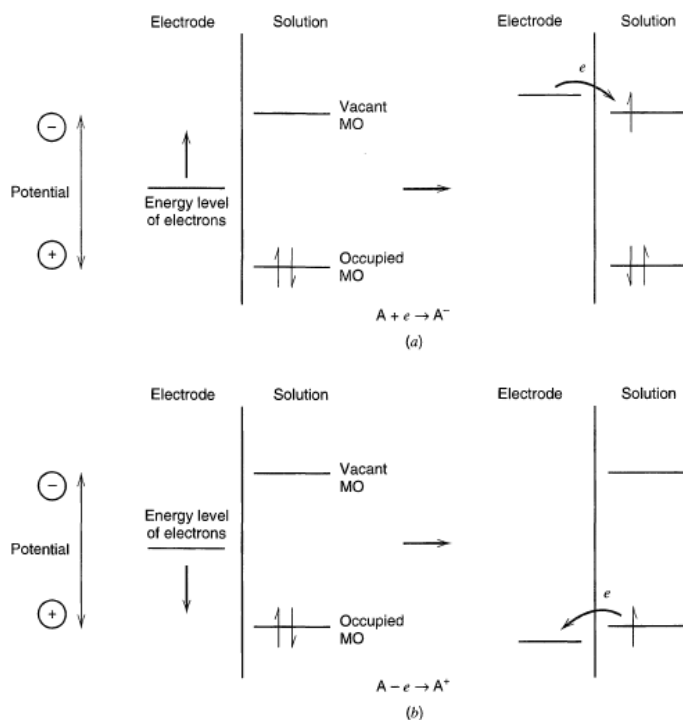
δυναμικού σε μία ανώτατη επιθυμητή και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά στην αρχική του τιμή. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση πραγματοποιείται στην περιοχή σάρωσης δυναμικών που έχει επιλεγθεί μεταξύ των δύο ακραίων τιμών.

Το **ηλεκτρόδιο αναφοράς** είναι ένα ηλεκτρόδιο, του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό στις συνθήκες του πειράματος. Έτσι, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μετράται ως η διαφορά δυναμικού του από το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Συνεπώς, μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας πραγματοποιείται ποτενσιομετρία, δηλαδή $I = 0$.

Για να εξασφαλιστεί ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς δε διαρρέεται από ρεύμα και άρα το δυναμικό του παραμένει σταθερό, χρησιμοποιείται και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το **αντίθετο ηλεκτρόδιο**, το οποίο κλείνει το ηλεκτρικό κύκλωμα με το ηλεκτρόδιο εργασίας. Μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αντίθετου ηλεκτροδίου πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση, δηλαδή $I \neq 0$. Τέλος, το αντίθετο ηλεκτρόδιο πρέπει να έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Σε κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο σημείο επαφής των δύο φάσεων, η μεταφορά μάζας των ηλεκτροενεργών ειδών στην κοινή επιφάνεια μπορεί να πραγματοποιείται με διάχυση ή μετανάστευση. Η μετανάστευση εμποδίζεται από τη χρήση του **φέροντα ηλεκτρολύτη**, ο οποίος καθιστά το διάλυμα καλό αγωγό ιόντων.

Η οργανολογία της κυκλικής βολταμετρίας περιλαμβάνει πηγή τάσης, ποτενσιοστάτη και πολυρογράφο. Η πηγή τάσης εφαρμόζει το δυναμικό που έχει καθοριστεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο δυναμικό ελέγχεται και καταγράφεται μέσω του ποτενσιοστάτη (πάντα σε σχέση με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς). Το ρεύμα μετράται ως πτώση τάσης ενός αντιστάτη συνδεδεμένου σε σειρά με τα ηλεκτρόδια αναφοράς και εργασίας, $I = V/R$. Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης του κυκλικού βολταμογραφήματος παρουσιάζεται σε αντίστοιχο διάγραμμα στην οθόνη του παλμογράφου.



Σχήμα 6-3: Σχηματική αναπαράσταση της (α) αναγωγής και (β) οξείδωσης μιας ουσίας A σε διάλυμα. Η στάθμη του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού αντιστοιχεί στο πρότυπο δυναμικό E_{A/A^-}^0 και η στάθμη του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού αντιστοιχεί στο πρότυπο δυναμικό $E_{A^+/A}^0$.

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό των ενεργειακών επιπέδων των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου και των ημιαγωγικών πολυμερών, καθώς αποτελεί μια πολύ διαδεδομένη τεχνική για τον υπολογισμό της ενέργειας του ανωτάτου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) και του κατωτάτου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) οργανικών μορίων, πολυμερών και οργανομεταλλικών συμπλόκων μέσω συσχέτισμού τους με τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής, αντίστοιχα (Σχήμα 6-3) [3].

Παρ' όλα αυτά, η ευθεία αντιστοίχιση του δυναμικού οξειδωσης (αναγωγής) με το δυναμικό ιοντισμού (ηλεκτρονιακή συγγένεια) δεν είναι απόλυτα ακριβής αν και αντιπροσωπεύουν και τα δύο την ενέργεια που απαιτείται για να αφαιρεθεί (προστεθεί) ένα ηλεκτρόνιο από το HOMO (στο LUMO) του εκάστοτε μορίου.

Συγκεκριμένα, ενώ π.χ. το **δυναμικό ιοντισμού** (ionisation potential, IP) όντως αναφέρεται στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το HOMO στο κενό και μπορεί να μετρηθεί απευθείας με φασματοσκοπικές τεχνικές φωτοηλεκτρονίων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το **δυναμικό οξειδωσης** που προκύπτει από ηλεκτροχημικές τεχνικές συμπεριλαμβάνει τη συνεισφορά τόσο του ηλεκτροδίου αναφοράς όσο και του μέσου διαλύτωσης, καθώς η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου γίνεται στην υγρή (και όχι στην αέρια) φάση, δηλ. μέσα στο διάλυμα και ισχύει η σχέση [4]:

$$E_{1/2}^{ox} = IP + \Delta F_s + E_{RE} \quad (6.15)$$

όπου $E_{1/2}^{ox}$ είναι το δυναμικό ημίσεως κύματος, το οποίο για αντιστρεπτές δράσεις ισούται με το πρότυπο δυναμικό της οξειδοαναγωγής, E^0 , IP είναι το δυναμικό ιοντισμού που αντιστοιχεί στην ενέργεια του HOMO, ΔF_s είναι η μεταβολή της ενέργειας διαλύτωσης και E_{RE} είναι η ενέργεια που απαιτείται για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο στο κενό από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιστοιχεί στο δυναμικό ιοντισμού του ηλεκτροδίου αναφοράς. Το τελευταίο αποτελεί «σκοτεινό» σημείο ακόμα και σήμερα, καθώς επικρατεί σύγχυση ως προς την επιλογή του μεταξύ των διαφόρων ερευνητικών εργαστηρίων, όπως αναλυτικά περιγράφει κι ένα πρόσφατο άρθρο στο περιοδικό *Advanced Materials* [5]. Αν θεωρηθεί το έργο εξόδου του NHE (Normal Hydrogen Electrode, κανονικό ηλεκτρόδιο Υδρογόνου) ίσο με 4.5 eV, τότε με βάση αυτήν την τιμή μπορεί να υπολογιστεί η «απόσταση από το επίπεδο κενού» οποιουδήποτε ηλεκτροδίου αναφοράς, καθώς είναι γνωστό το δυναμικό τους σε σχέση με το NHE. Έτσι, π.χ. για τον καλομέλανα (Standard Calomel Electrode, SCE) θα είναι [3]:

$$E_{SCE} = E_{NHE} + 0.24 \text{ V και άρα } \Phi_{SCE} = 4.5 + 0.24 = 4.74 \text{ eV δηλ. } \Phi_{SCE} \approx 4.8 \text{ eV}$$

Βέβαια, πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι η χρήση υδατικών ηλεκτροδίων αναφοράς σε μη υδατικά διαλύματα (όπως εδώ ο καλομέλανας σε διάλυμα ακετονιτριλίου) επιφέρουν επιπρόσθετες επιπλοκές στη μέτρηση, όπως: τη δημιουργία αγνώστου δυναμικού στη διεπιφάνεια των δύο υγρών σε επαφή κοντά στο ηλεκτρόδιο αναφοράς, την πιθανή διακοπή επικοινωνίας μεταξύ των δύο με «στόμωση» της διεπιφάνειας ή τη μόλυνση του διαλύματος με μεταφορά σε αυτό μορίων νερού ή ιόντων από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Για το λόγο αυτό, όταν πραγματοποιούνται μετρήσεις σε μη υδατικά διαλύματα, όπως αυτά των περισσότερων συζευγμένων πολυμερών ή άλλων οργανικών μορίων, η IUPAC συστήνει τη χρήση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους φεροκένιο/κατιόν φεροκενίου (ferrocene/ferrocenium, Fc/Fc^+) ως «εσωτερική» αναφορά. Το φεροκένιο επιλέχθηκε ως αναφορά για τη μετατροπή σε απόλυτα δυναμικά, γιατί το δυναμικό οξειδοαναγωγής του είναι σχετικά σταθερό λόγω του ότι το κεντρικό ιόν Σιδήρου είναι σε μεγάλο βαθμό θωρακισμένο από το περιβάλλον μέσω των δύο

υποκαταστατών κυκλοπενταδιενυλίου που το περιβάλλουν³. Σε κάθε περίπτωση πρέπει κανείς να προσέχει τις ακριβείς συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε κάποια μέτρηση πριν χρησιμοποιήσει αυτήν την τιμή ως αναφορά, γιατί οι τιμές στη βιβλιογραφία ποικίλουν [6]. Έτσι, μετά τις μετρήσεις της εκάστοτε ουσίας, είθισται να προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα φεροκενίου και να λαμβάνεται το κυκλικό βολταμογράφημα. Η διαφορά του μετρούμενου δυναμικού οξειδοαναγωγής του φεροκενίου από την τιμή της βιβλιογραφίας λαμβάνεται υπόψιν στην τελική παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί, επίσης, ότι στην περίπτωση των συζευγμένων πολυμερών, τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που μετρούνται στο διάλυμα δεν είναι απαραίτητως τα ίδια με αυτά στο υμένιο, καθώς η ηλεκτροχημική νόθευση των πολυμερικών υμενίων περιλαμβάνει τις παρακάτω φυσικοχημικές διεργασίες [7]:

1. Εισαγωγή του διαλύτη και διόγκωση του πολυμερούς
2. Η μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου/πολυμερούς
3. Εισροή αντίθετων ιόντων στον κυρίως όγκο του πολυμερούς
4. Αλλαγές στη διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας
5. Αλλαγή αγωγιμότητας

Συνεπώς, η αντίδραση «εκνόθευσης» (οξειδωση) δεν μπορεί να νοηθεί ως η αντίστροφη διαδικασία της νόθευσης (αναγωγή) και για το λόγο αυτό τα συζευγμένα πολυμερή παρουσιάζουν ασύμμετρες ανοδικές και καθοδικές κορυφές, άρα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής δεν μπορεί να προσδιοριστεί από το μέσο όρο των δύο κορυφών, όπως γίνεται εν γένει στα αντιστρεπτά ηλεκτροχημικά ζεύγη. Σωστότερο είναι να λαμβάνεται το δυναμικό που ξεκινάει να γίνεται η αναγωγή ή η οξείδωση (onset του κύματος αναγωγής και οξείδωσης), γιατί αυτό το δυναμικό αναπαριστά ακριβέστερα την έναρξη της έγχυσης οπών ή ηλεκτρονίων στο ουδέτερο πολυμερικό υμένιο. Αυτό είναι σημαντικό, καθώς με τη φόρτιση του πολυμερούς κατά τη νόθευση λαμβάνει χώρα χωρική ανακατανομή των αλυσίδων και κατά συνέπεια μεταβάλλονται τα ενεργειακά επίπεδα.

Οι μετρήσεις **κυκλικής βολταμετρίας** που παρουσιάζονται στην *παρούσα διατριβή* έγιναν στο Εργαστήριο Ηλεκτροχημείας του Λέκτορα Αντώνη Καραντώνη, στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. χρησιμοποιώντας τον *ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Model 263A EG&G του οίκου Princeton Applied Research (PAR)* ή/και τον *παλμογράφο DL708E της εταιρείας YOKOGAWA*. Το ηλεκτρόδιο εργασίας, στην περίπτωση που η υπό μελέτη ουσία ήταν σε μορφή διαλύματος, ήταν συνήθως ένα σύρμα Λευκοχρύσου διαμέτρου 1 mm εγκιβωτισμένο σε πλαστικό μονωτικό περίβλημα. Στην περίπτωση της μελέτης πολυμερικού υμενίου, το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν ΙΤΟ σε γυαλί, πάνω στο οποίο είχε επιστρωθεί το πολυμερικό υμένιο από διάλυμα συγκέντρωσης 10mg/ml σε χλωροφόρμιο. Ως αντίθετα (βοηθητικά) ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν φύλλο Λευκοχρύσου ή ράβδος άνθρακα, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν καλομέλανας (Standard Calomel Electrode, SCE) εμβαπτισμένος σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα χλωριούχου Καλίου (KCl). Η ταχύτητα σάρωσης κυμαινόταν στα 20-100 mV/sec. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις ήταν ακετονιτρίλιο και ο φέροντας

³ Πειραματικά έχει βρεθεί ότι η σταθερότητά του σε αλλαγές περιβάλλοντος είναι αμφισβητήσιμη. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φεροκενίου έχει μετρηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες και έχει βρεθεί να κυμαίνεται: $E_{Fc/Fc^+} = 0.190-0.480$ V vs SCE, όπως αναφέρεται στο συγκεντρωτικό Πίνακα 3 της βιβλιογραφικής αναφοράς [6] (V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta* **298**, 97, 2000). Η συνήθης τιμή που αναφέρεται για διάλυμα ακετονιτρίλιου με ηλεκτρολύτη $Bu_4N^+PF_6^-$ είναι $E_{Fc/Fc^+} = 0.40$ V vs SCE.

ηλεκτρολύτης τετραφθοροβορικό άλας τετραβουτυλαμμωνίου (tetrabutylammonium tetrafluoroborate, TBATFB, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$) σε συγκέντρωση 10^{-1} M. Τα διαλύματα των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου είχαν συγκέντρωση 10^{-3} M. Σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε βαθμονόμηση (calibration) του ηλεκτροδίου αναφοράς με βάση το αντιστρεπτό οξειδοαναγωγικό ζεύγος φεροκενίου (Fc/Fc^+). Ο υπολογισμός της ενέργειας του HOMO και του LUMO έγιναν με βάση τις σχέσεις [4]:

$$\begin{aligned} E_{\text{HOMO}} &= -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} \text{ (vs SCE)} + 4.8) \text{ eV} \\ E_{\text{LUMO}} &= -(E_{\text{onset}}^{\text{red}} \text{ (vs SCE)} + 4.8) \text{ eV} \end{aligned} \quad (6.16)$$

Στην περίπτωση των συζευγμένων πολυμερών οι υπολογισμοί έγιναν με βάση το E_{onset} , όπως αναλύθηκε και παραπάνω, ενώ σε αυτή των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου έγινε με βάση το δυναμικό στην κορυφή της αναγωγής ($E_{\text{p}}^{\text{red}}$), καθώς αυτή ήταν πλήρως αναντίστρεπτη.

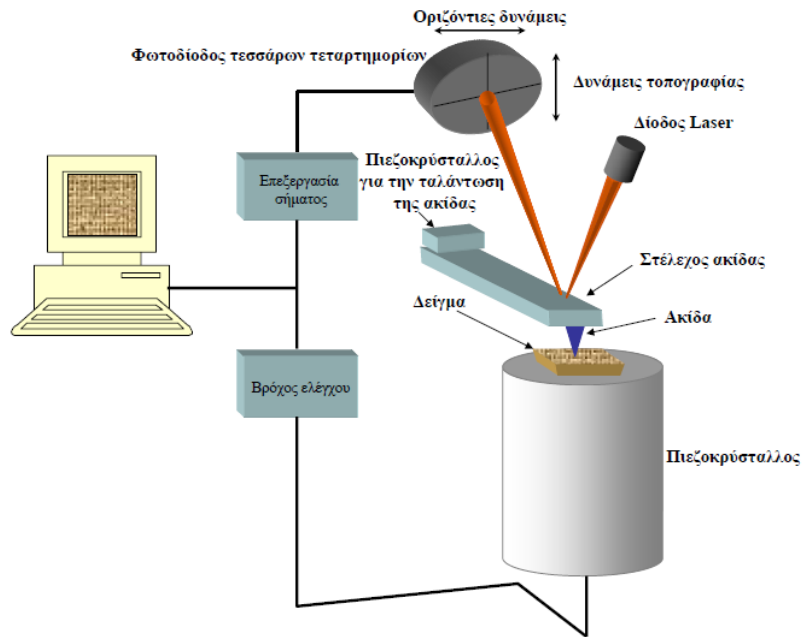
6.3 Τεχνικές Μικροσκοπίας

Οι παρακάτω τεχνικές μικροσκοπίας χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό της μορφολογίας της επιφάνειας διαφόρων πολυμερικών υμενίων που κατασκευάστηκαν, έτσι ώστε να εκτιμηθεί η ποιότητα του εκάστοτε υμενίου. Η **Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης** δίνει πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας και την τραχύτητά της, καθώς και για τυχόν ανομοιομορφίες του υλικού, π.χ. διαχωρισμός φάσεων, ενώ η **Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης** δίνει μια εικόνα της επιφάνειας σε πολύ μικρές διαστάσεις, από την οποία εξάγονται πληροφορίες για τον τρόπο που επικάθονται τα υλικά στα διάφορα υποστρώματα και τους ιδιαίτερους σχηματισμούς που μπορεί να δημιουργούνται. Δεδομένου ότι η μορφολογία του πολυμερικού υμενίου παίζει καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία των διατάξεων, οι μετρήσεις αυτές παρέχουν πολύ σημαντικές πληροφορίες για τα σύνθετα οργανικά υμένια.

6.3.1 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η **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 (Σχήμα 6-4) 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 φωτοδιόδων, οι οποίες ανιχνεύουν και καταγράφουν την παρέκκλιση ως αλλαγή τάσης. Συνεπώς, η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδίοδο.



Σχήμα 6-4: Σχηματική απεικόνιση ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

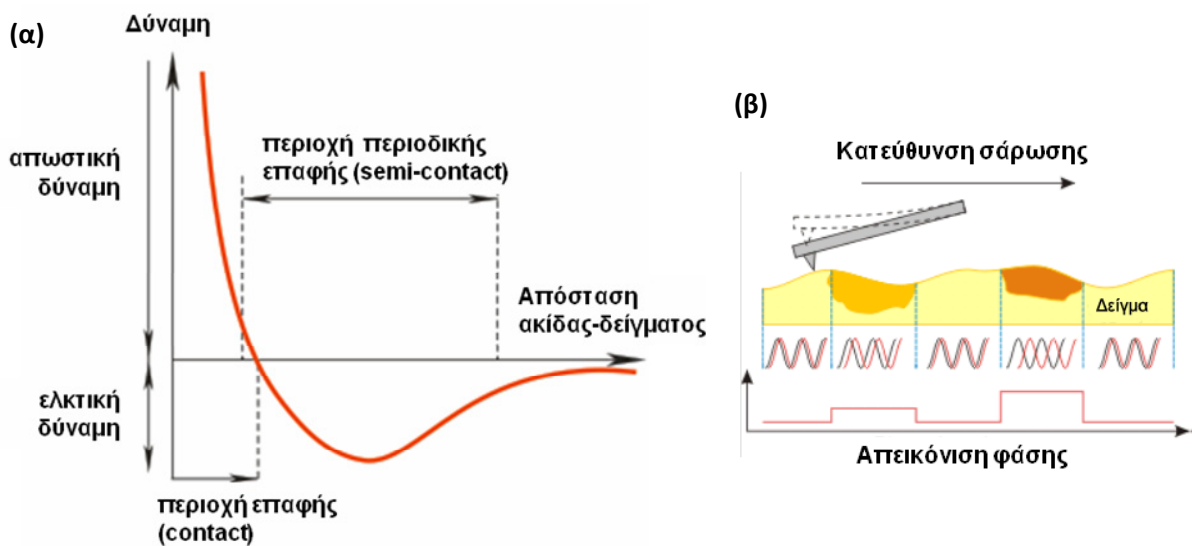
Αρχικά, προεπιλέγεται μια τάση (setpoint) της οποίας η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά την διάρκεια της σάρωσης. Η τοπογραφία της επιφάνειας λαμβάνεται με την απαίτηση η τάση, άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος-ακίδας, να διατηρείται σταθερή. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός Η/Υ 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 πιεζοκρύσταλλος “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 Η/Υ 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).

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε 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) και σε ορισμένες περιπτώσεις καταγράφηκε ταυτόχρονα η απεικόνιση του σφάλματος (semicontact error) και της φάσης (phase imaging). Για το λόγο αυτό θα αναλυθούν διεξοδικότερα αυτές οι μέθοδοι:

- **Μέθοδος της περιοδικής επαφής (Tapping mode)**

Η μέθοδος της περιοδικής επαφής, κατά την οποία η ακίδα πάλλεται περιοδικά, χρησιμοποιείται κυρίως σε μαλακά και εύθραυστα δείγματα (πολυμερή, gels κλπ). Οι ακίδες σε αυτή την περίπτωση είναι φτιαγμένες συνήθως από Πυρίτιο, Si, που εμφανίζει η-ημιαγωγιμότητα λόγω της πρόσμιξης Φωσφόρου, P, με ακτίνα καμπυλότητας <10nm. Η διαδικασία κατά την οποία λαμβάνεται η τοπογραφία έχει ως εξής:

Ο στύλος ταλαντώνεται αρχικά ελεύθερα και καθώς η ακίδα πλησιάζει στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης χτυπάει ελαφρά (Tapping) το δείγμα και το πλάτος ελαττώνεται. Αυτό το πλάτος ταλάντωσης προσπαθεί το όργανο να το διατηρεί σταθερό (setpoint), ενώ η συχνότητα ταλάντωσης διατηρείται σταθερή. Αλλαγή του πλάτους ταλάντωσης του στύλου, και επομένως αλλαγή της δύναμης μεταξύ ακίδας-δείγματος, λόγω ανωμαλίας της επιφάνειας ανιχνεύεται μέσω της δέσμης του Laser που ανακλάται από το στύλο στη φωτοδιόδο. Ο πιεζοκρύσταλλος “αντιλαμβάνεται” την μεταβολή πλάτους ταλάντωσης της δέσμης του Laser στη φωτοδιόδο (μέσω του κυκλώματος ανάδρασης) και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει το πλάτος ταλάντωσης του στύλου στην τιμή που έχει καθοριστεί από το setpoint. Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος και με αυτόν τον τρόπο παράγεται εικόνα που αντικατοπτρίζει την τοπογραφία της επιφάνειας.



Σχήμα 6-5: (α) Εξάρτηση του είδους των ασκούμενων δυνάμεων από την απόσταση της ακίδας από το δείγμα και (β) σχηματική απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο η μεταβολή της φάσης μπορεί να εμφανίσει κρυμμένες ιδιότητες του υμενίου που παραβλέπονται στην απλή τοπογραφική εικόνα.

- **Μέθοδος της απεικόνισης φάσης (Phase Imaging mode)**

Η περιοδική επαφή της ακίδας με το δείγμα μπορεί να επηρεάσει τόσο το πλάτος όσο και τη φάση της ταλάντωσης λόγω των ασκούμενων απωστικών, ελκτικών, τριχοειδών και άλλων δυνάμεων. Εάν η επιφάνεια του δείγματος αποτελείται από υλικά με διαφορετικές ιδιότητες, αυτό θα επηρεάσει τη φάση της ταλάντωσης (Σχήμα 6-5β). Έτσι, η διασπορά των μεταβολών φάσης κατά τη σάρωση της επιφάνειας του δείγματος αντικατοπτρίζει τη διασπορά των διαφορετικών ιδιοτήτων των υλικών που απαρτίζουν το δείγμα. Η απεικόνιση των μεταβολών φάσης γίνεται ταυτόχρονα με την καταγραφή της τοπογραφίας και παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες των υλικών, οι οποίες δε φαίνονται πάντοτε στην τοπογραφική εικόνα.

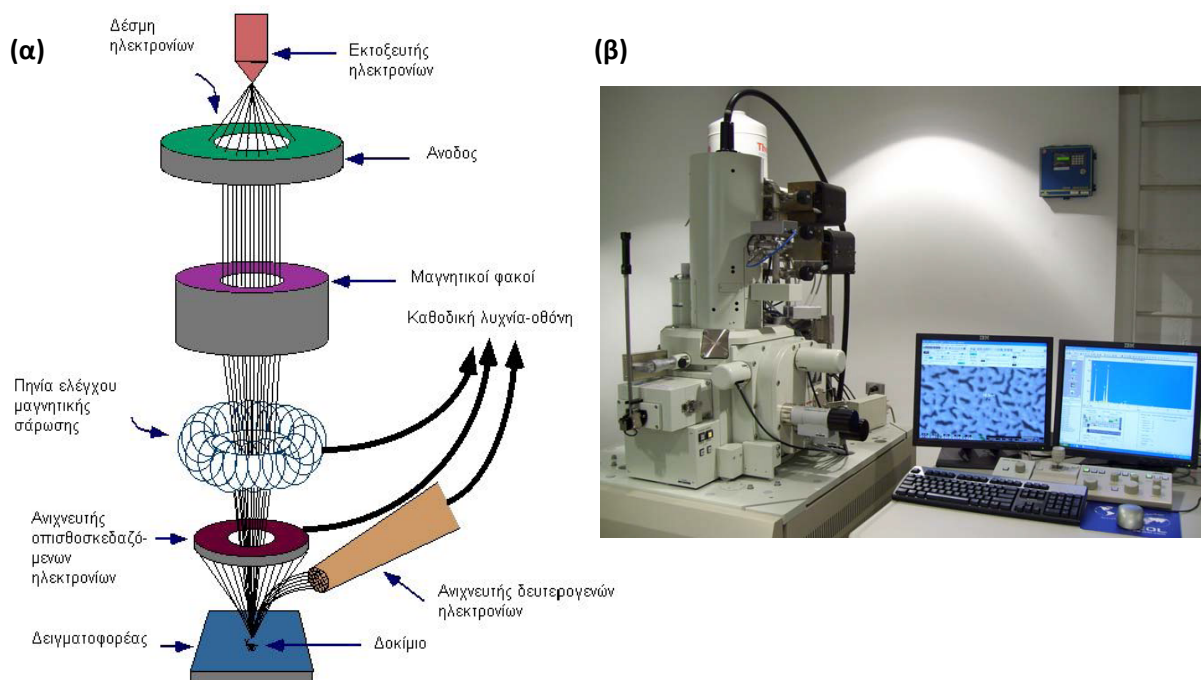
- **Μέθοδος σφάλματος περιοδικής επαφής (Semicontact Error mode)**

Όταν μια επιφάνεια σαρώνεται με τη μέθοδο της περιοδικής επαφής το κύκλωμα ανάδρασης προσπαθεί να διατηρήσει το προκαθορισμένο πλάτος της ταλάντωσης. Η διαδικασία αυτή δε γίνεται αστραπιαία αλλά περιλαμβάνει μια χρονική καθυστέρηση. Η ακριβής τιμή του σήματος που σχετίζεται με το πλάτος ταλάντωσης αποτελεί το σήμα αυτού του σφάλματος του κυκλώματος ανάδρασης. Η απεικόνιση της τοπογραφίας μέσω του σήματος που προέρχεται από το σφάλμα καλείται μέθοδος σφάλματος περιοδικής επαφής. Ειδικότερα, κατά τη σάρωση πολύ λείων επιφανειών, η αντίθεση της

προκύπτουσας εικόνες μεγιστοποιείται για απότομες υψομετρικές αλλαγές, ενώ είναι μικρή για ομαλές και μεγάλες σε έκταση δομές. Συνεπώς, η μέθοδος αυτή χρησιμεύει στην αποτύπωση μικρών δομών σε λείες επιφάνειες με μικρές υψομετρικές διαφορές.

6.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης** (Scanning Electron Microscope, SEM) είναι ένα μικροσκόπιο στο οποίο η ανίχνευση των δομών γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, μια δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται αρχικά σε ένα σημείο του προς παρατήρηση δείγματος και στη συνέχεια, με την επίδραση κατάλληλων πεδίων, σαρώνει όλο το αντικείμενο από αριστερά προς δεξιά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-6α. Όταν η δέσμη φτάσει στο δεξιό άκρο του αντικειμένου επανέρχεται αριστερά, αλλά κατά μία βαθμίδα χαμηλότερα, και συνεχίζεται η σάρωση σε σειρές.



Σχήμα 6-6: (α) Βασικά μέρη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. (β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Τα βασικά μέρη που αποτελούν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι:

- Η “κολώνα” της δέσμης των ηλεκτρονίων, όπου παράγεται η δέσμη ηλεκτρονίων και εστιάζεται πάνω στο δείγμα.
- Το θερμαινόμενο νήμα, δηλαδή η “πηγή” των ηλεκτρονίων, είναι συνήθως κατασκευασμένο από Βολφράμιο, εκτός κι αν απαιτείται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, οπότε χρησιμοποιείται εξαβοριούχο Λανθάνιο, LaB_6 .
- Ο θάλαμος του δείγματος, στην πόρτα του οποίου βρίσκεται η ειδική βάση στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Υπάρχουν τρεις δυνατότητες κίνησης του δείγματος: μετακίνηση στους τρεις άξονες συντεταγμένων (x,y,z), επίπεδη περιστροφή κατά γωνία θ (μέχρι 360°) και κλίση μέχρι 90° .
- Ο έλεγχος των κινήσεων του δείγματος γίνεται από χειριστήριο (joystick), που βρίσκεται έξω από το θάλαμο του δείγματος και με ειδικό λογισμικό (software).

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εξαρτώνται από το βαθμό του υψηλού κενού το οποίο επιτυγχάνεται, που ανέρχεται σε 10^{-4} - 10^{-6} Torr, ενώ μπορεί να μειωθεί όταν χρησιμοποιείται νήμα LaB₆. Το κενό επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας αντλίας turbo και μιας μηχανικής, που υποστηρίζει την turbo.

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου έχει ως εξής: Εφαρμόζοντας ρεύμα στο νήμα Βολφραμίου, αυτό θερμαίνεται και έτσι επιτυγχάνεται η θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην άνοδο και για να κινηθούν προς τα κάτω στην κολώνα, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού, με τυπικές τιμές στην περιοχή 20-100 kV (τάση επιτάχυνσης), μεταξύ του νήματος Βολφραμίου (κάθοδος) και της ανόδου. Η τάση επιτάχυνσης καθορίζει την ενέργεια και το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων της δέσμης. Τα ηλεκτρόνια μετά την άνοδο προχωρούν μέσα στο οπτικό σύστημα της κολώνας, όπου η δέσμη τους απομεγεθύνεται και εστιάζεται ως μικρό στίγμα στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών που βρίσκονται στην κολώνα του μικροσκοπίου. Οι δύο λοιπόν από τους φακούς ελέγχουν το ρεύμα της δέσμης (αριθμό ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο δείγμα) και το τελικό μέγεθος (διάμετρο) του στίγματος της δέσμης (spot size) που θα φωτίσει το δείγμα. Ο τρίτος φακός (τελικός) εστιάζει τη δέσμη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος. Ο τελικός φακός συνήθως περιέχει πηνία εκτροπής και σιγματισμού της δέσμης. Τα πηνία εκτροπής χρησιμοποιούνται ώστε να μετακινούν το στίγμα ηλεκτρονίων μπρος και πίσω κατά μήκος του δείγματος. Τα πηνία σιγματισμού χρησιμοποιούνται για να διορθώνουν ανωμαλίες (παρεκκλίσεις) της δέσμης. Εάν το στίγμα της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα δεν είναι διορθωμένο π.χ. είναι ελλειπτικό και όχι στρογγυλό έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη ανάλυση των εικόνων που λαμβάνονται.

Στη συνέχεια, τα πρωταρχικά αυτά ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην υπό παρατήρηση επιφάνεια με ενέργεια 0.5–30 keV και παράγουν μικρής ενέργειας δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από την επιφανειακή τοπογραφία του δείγματος. Η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος δημιουργείται μετρώντας την ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων συναρτήσει της θέσης της αρχικής ηλεκτρονικής δέσμης σάρωσης. Υψηλή χωρική ανάλυση είναι δυνατή γιατί η πρωταρχική ηλεκτρονική δέσμη μπορεί να εστιαστεί σε ένα πολύ μικρό στίγμα (στίγμα~10 nm). Υψηλή ευαισθησία στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά επιτυγχάνεται στην εξωτερική επιφάνεια όταν η πρωταρχική δέσμη ηλεκτρονίων έχει ενέργεια ~1 keV. Εκτός των χαμηλής ενέργειας δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορούν να παραχθούν από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης και ακτίνες-Χ. Η ένταση των ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης μπορεί να συνδεθεί με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που υπάρχουν στον όγκο του δείγματος. Έτσι, μπορούν να ληφθούν ποιοτικές πληροφορίες για τα στοιχεία, ενώ η ανάλυση των χαρακτηριστικών ακτινών Χ που εκπέμπονται από το δείγμα δίνει και ποσοτικές πληροφορίες.

Το **Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης** που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή (Σχήμα 6-6β) ήταν το μοντέλο υψηλής ανάλυσης JSM 7401F FESEM της εταιρείας JEOL, το οποίο περιλαμβάνει πηγή ηλεκτρονίων εκπομπής πεδίου (field-emission gun) και αντικειμενικούς φακούς ισχυρά διεγερμένου μαγνητικού πεδίου με χαμηλά σφάλματα φακών (aberration). Το όργανο μπορεί να λειτουργήσει με τους παρακάτω τρόπους δημιουργίας εικόνας (operational modes):

1. Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electron, SE).
2. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered electron, BSE) σε υψηλό κενό.
3. «Απαλή» ακτίνα (Gentle beam, GB) για ελαχιστοποίηση καταστροφών στο δείγμα.

6.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Διατάξεων

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* (βλ. και Σχήμα 6-1, § 6.1.3). 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 MultiMeter, 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 δίοδο για κάθε τιμή πόλωσης.
- Ο H/Y 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.

6.5 Μέτρηση Πάχους Λεπτών Υμενίων

Η μέτρηση του πάχους των πολυμερικών υμενίων έγινε κατά κανόνα με προφίλομετρία και σε ορισμένες περιπτώσεις με ελλειψομετρία.

6.5.1 Προφίλομετρία

Το προφιλόμετρο ακίδας αποτελείται από δύο τμήματα: το χώρο του δείγματος και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο χώρος του δείγματος, ο οποίος βρίσκεται σε κλειστό θάλαμο επιτρέποντας την εφαρμογή κενού (όταν είναι επιθυμητή), περιλαμβάνει:

α) Ακίδα από διαμάντι ώστε η επαφή με την επιφάνεια του φωτοπολυμερικού υμενίου να είναι όσο το δυνατόν ανεπαίσθητη και να μη χαράζει το υμένιο. Επιπλέον όσο πιο λεπτή είναι η κεφαλή της ακίδας τόσο πιο ακριβής είναι η μέτρηση.

β) Επιφάνεια τοποθέτησης του δείγματος, η οποία μετακινείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή παρέχοντας τη δυνατότητα μέτρησης του πάχους σε οποιοδήποτε σημείο του πολυμερικού υμενίου. Οι

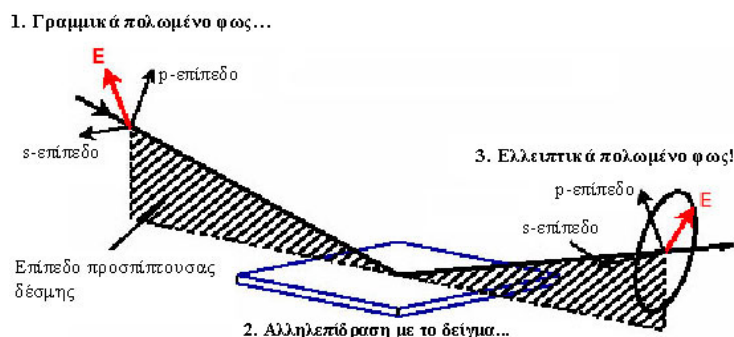
ρυθμίσεις που γίνονται στο χώρο του δείγματος αφορούν κυρίως τη ρύθμιση της κλίσης της επιφάνειας τοποθέτησης του δείγματος. Οι ρυθμίσεις που γίνονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή αφορούν: το είδος του «βήματος», το μήκος και την ταχύτητα σάρωσης της επιφάνειας από την ακίδα και την πίεση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του υμενίου. Με τον υπολογιστή δίνεται η εντολή σάρωσης του δείγματος και τελικά μετριέται το πάχος από την υψομετρική διαφορά ανάμεσα στο σημείο αναφοράς και στο σημείο που γίνεται η μέτρηση.

Ειδικά για τα πολυμερικά υμένα δημιουργείται μια χαραγή στην επιφάνειά τους. Η ακίδα του οργάνου σαρώνει το υμένο σε ευθεία κάθετη ως προς τη χαραγή. Πριν τη μέτρηση του πάχους είναι απαραίτητη η επιλογή του κατάλληλου «βήματος» (step). Το προφیلόμετρο κινεί την ακίδα κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος που περιλαμβάνει το «βήμα». Καθώς η ακίδα συναντά το «βήμα» προκαλείται αλλαγή στο σήμα επαγωγικού χαρακτήρα, που είναι ενδεικτική του ύψους του βήματος.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το **προφιλόμετρο XP-2 της Ambios Technology**, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα μετρήσεων υψηλής ανάλυσης της επιφανειακής τοπογραφίας ποικίλου εύρους δειγμάτων.

6.5.2 Ελλειψομετρία

Η **φασματοσκοπική ελλειψομετρία** (spectroscopic ellipsometry, SE) [8] αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μεθοδολογία για τη μελέτη λεπτών υμενίων. Βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός η οποία αλληλεπιδρά με το προς ανάλυση υλικό. Με την ελλειψομετρία η μέτρηση του πάχους και των οπτικών ιδιοτήτων ενός υμενίου δεν είναι άμεση.



Σχήμα 6-7: Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με μια μονοστρωματική ή πολυστρωματική επιφάνεια. Το αρχικά γραμμικά πολωμένο φως αλληλεπιδρά με το δείγμα και μετατρέπεται σε ελλειπτικά πολωμένο φως. Η αλλαγή της κατάστασης πόλωσης αναλύεται και από αυτήν εξάγονται τα αποτελέσματα.

Ο μαθηματικός φορμαλισμός της ελλειψομετρικής ανάλυσης βασίζεται στις εξισώσεις Fresnel, που περιγράφουν την ανάκλαση και διάθλαση μιας δέσμης πολωμένου φωτός σε ένα επίπεδο πολυστρωματικό υλικό (Σχήμα 6-7). Αυτές οι εξισώσεις προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων Maxwell. Η ελλειψομετρική μέτρηση εκφράζεται μέσω δυο παραμέτρων, του Ψ και του Δ , οι οποίες καλούνται ελλειψομετρικές γωνίες. Συγκεκριμένα, το Δ ονομάζεται *σχετική καθυστέρηση* (relative retardation) και το Ψ ονομάζεται *εξαρτώμενη από την πόλωση γωνία απωλειών* (polarization dependent loss angle). Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (6.17)$$

όπου τα r_p και r_s είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την p - και s - συνιστώσα του πολωμένου φωτός.

Η διαδικασία της μέτρησης έχει ως εξής:

1. Τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του ελλειψομέτρου, έτσι ώστε η δέσμη φωτός να προσπίπτει μόνο στο προς ανάλυση δείγμα, και πραγματοποιείται ευθυγράμμιση και μεγιστοποίηση του σήματος που φθάνει στον ανιχνευτή.
2. Πραγματοποιείται η μέτρηση (λαμβάνονται τα δεδομένα Ψ και Δ), η οποία δεν διαρκεί περισσότερο από 2 sec. Ο χρόνος αυτός αυξάνει αν επιλεχθεί να γίνουν περισσότερες επαναλήψεις (λήψεις Ψ και Δ) για τη μείωση του θορύβου.
3. Επιλέγεται το μοντέλο για την προσομοίωση του δείγματος και πραγματοποιείται η διαδικασία προσομοίωσης. Στη διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου απαιτείται να οριστούν τα υμένια του δείγματος (stacking sequence) καθώς και οι οπτικές τους ιδιότητες. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση δεδομένων από π.χ. τη βιβλιογραφία (tabulated), είτε με τη χρήση κατάλληλων συναρτήσεων για τη πρόρρηση των οπτικών ιδιοτήτων του κάθε υμενίου (dispersion functions, relationships), οι παράμετροι των οποίων μπορούν κατόπιν να προσαρμοστούν στα πειραματικά δεδομένα.
4. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ελέγχονται και εάν δε συμφωνούν επαρκώς με τα πειραματικά (Ψ και Δ), επαναλαμβάνεται η ανάλυση με νέες αρχικές τιμές ή επιλέγεται νέο μοντέλο.

Η πιο απλή συνάρτηση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολυμερή είναι αυτή του Cauchy:

$$n = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (6.18)$$

όπου το λ είναι το μήκος κύματος (εδώ σε μm) και οι A_n , B_n και C_n οι λεγόμενες παράμετροι του Cauchy. Προφανώς η τιμή του n καθορίζεται κυρίως από το A_n .

Ο συντελεστής k (extinction coefficient) αποτελεί το φανταστικό μέρος του μιγαδικού δείκτη διάθλασης, συνδέεται με τον συντελεστή απορρόφησης α (absorption coefficient) μέσω της σχέσης:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (6.19)$$

και δίνεται από τη σχέση του Urbach:

$$k(E) = A_k \cdot e^{B_k \cdot (E - E_0)} \quad (6.20)$$

όπου A_k και B_k οι παράμετροι του μοντέλου.

Οι μετρήσεις ελλειψομετρίας που παρουσιάζονται σε αυτήν τη διατριβή πραγματοποιήθηκαν με το **ελλειψόμετρο M2000 (EC400)** του οίκου *J.A. Woollam*. Πρόκειται για ένα ελλειψόμετρο με περιστρεφόμενο αντισταθμιστή φάσης (Rotating Compensator Ellipsometer-RCE), στο οποίο τόσο ο πολωτής όσο και ο αναλυτής παραμένουν σταθερά, ενώ ο αντισταθμιστής φάσης περιστρέφεται συνεχώς. Με το συγκεκριμένο μοντέλο είναι δυνατόν να καταγραφούν και να αναλυθούν 479 μήκη κύματος, από 245.18 nm έως και 998.86 nm, με ανάλυση 1.57 nm. Χρησιμοποιείται λυχνία Ξένου, Xe, της Hamamatsu Photonics K.K., μοντέλο L-2194-01. Τα πρωτογενή δεδομένα των μετρήσεων ελλειψομετρίας αναλύθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος *WVASE* του ίδιου οίκου (*J.A. Woollam*). Τα δείγματα ήταν συνήθως επιστρωμένα σε κομμάτι δισκίου Πυριτίου ή οξειδίου του Πυριτίου ή Πυριτίου/Αλουμινίου.

6.6 Άλλα Όργανα - Τεχνικές

6.6.1 Έκθεση με λάμπα υπεριώδους - Ακτινομετρία

Για την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία των υμενίων που περιείχαν φωτοπαραγωγό οξέος χρησιμοποιήθηκε **λυχνία εκκένωσης Υδραργύρου-Ξένου (Hg-Xe)**. Η συσκευή αποτελείται από το τροφοδοτικό της λάμπας Υδραργύρου, το ρυθμιστή της έντασης ακτινοβολίας, τον ανιχνευτή της έντασης της ακτινοβολίας και τη λυχνία με το σύστημα καθρεπτών και το διάφραγμα.

Η διαδικασία έκθεσης έχει ως εξής: Αρχικά ρυθμίζεται ο χρόνος της έκθεσης μέσω καταλλήλου ρυθμιστή, έπειτα τοποθετείται το υπόστρωμα, η μάσκα και το φίλτρο. Στη συνέχεια, το υπόστρωμα εκτίθεται σε ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος που εξαρτάται από το φίλτρο που χρησιμοποιείται. Η έκθεση παύει αυτόματα μετά το τέλος της προκαθορισμένης χρονικής περιόδου. Υπάρχει επίσης η δυνατότητα απεριορίστης έκθεσης με παράκαμψη του ρυθμιστή χρόνου και τερματισμό της μέσω του διακόπτη τερματισμού. Η ισχύς λειτουργίας της λυχνίας επιλέγεται να είναι 350 W.

Με την πάροδο του χρόνου η συνεχής λειτουργία της λυχνίας οδηγεί σε μείωση της έντασής της και είναι απαραίτητη η **ακτινομετρία** για την ακριβή γνώση της ενέργειας της ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτό, το όλο σύστημα περιλαμβάνει ειδική συσκευή που περιέχει αισθητήρες και φίλτρα και εφαρμόζεται για τη μέτρηση της ισχύος της λάμπας ανά μονάδα επιφάνειας σε W/cm^2 . Με τη χρήση επιπρόσθετων φίλτρων αποκόπονται οι επιθυμητές φασματικές περιοχές της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και η μέτρηση γίνεται με ακρίβεια στο συγκεκριμένο μήκος κύματος (π.χ. 248 nm, 254 nm). Η ενέργεια της ακτινοβολίας σε J/cm^2 προκύπτει πολλαπλασιάζοντας τη μετρούμενη ισχύ με το χρόνο έκθεσης, δηλαδή ισχύει η σχέση :

$$E = P \cdot \Delta t \quad (6.21)$$

όπου:

E (mJ/cm^2) η ενέργεια της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας, P (mW/cm^2) η ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας και Δt (sec) ο χρόνος ακτινοβολίας.

Στην παρούσα διατριβή η έκθεση έγινε με χρήση μιας **λάμπας Hg-Xe της Oriol** μέγιστης ισχύος 500 Watt, ενώ η προσπίπτουσα ισχύς μετρήθηκε με ένα **ραδιόμετρο μοντέλο IL 1700 της International Light** και βρέθηκε ίση με 0.21 ± 0.02 mJ/s.

6.6.2 Εγχάραξη σε αντιδραστήρα πλάσματος αερίων

Ο αντιδραστήρας εγχάραξης με πλάσμα Οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό και την τροποποίηση των υποστρωμάτων ΙΤΟ, έτσι ώστε να μειωθεί το έργο εξόδου τους και να βελτιωθούν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες για βέλτιστη απόδοση ως άνοδος οργανικών διόδων εκπομπής φωτός [9-11].

Ο αντιδραστήρας εγχάραξης με πλάσμα αερίων, που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, είναι τύπου επαγωγικής σύζευξης (Inductively Coupled, ICP) και υψηλής πυκνότητας πλάσματος (High Density Plasma, HDP). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο θαλάμους, προθάλαμο και κυρίως θάλαμο, και σειρά ηλεκτρονικών οργάνων ελέγχου. Στον προθάλαμο γίνεται η φόρτωση των δισκίων, ενώ στον κυρίως θάλαμο η πραγματοποίηση της διαδικασίας. Τα δισκία μεταφέρονται στον κυρίως θάλαμο με τη βοήθεια βραχίονα και μέσω ειδικής βαλβίδας η οποία ανοίγει και κλείνει αυτόματα. Ο

κυρίως θάλαμος βρίσκεται μονίμως σε κενό (πίεση της τάξης των 10^{-5} mTorr), το οποίο εξασφαλίζεται από δύο αντλίες, μία μηχανική και μία τουρμπομοριακή. Το σύστημα άντλησης βρίσκεται συνεχώς σε λειτουργία. Μόνο ο προθάλαμος έρχεται σε ατμοσφαιρική πίεση κατά την εισαγωγή του δείγματος, με αυτόν τον τρόπο περιορίζεται στο ελάχιστο η επαφή του κυρίως θαλάμου με το περιβάλλον.

Ο κυρίως θάλαμος είναι ο χώρος στον οποίο συμβαίνουν οι διεργασίες πλάσματος. Η απαραίτητη ισχύς για την εκκένωση που δημιουργεί το πλάσμα, εξασφαλίζεται με τη βοήθεια δύο γεννητριών: τη γεννήτρια παροχής ισχύος, P_{top} , που δίνει την ισχύ στο πλάσμα (μέχρι 2 KW) και καθορίζει την πυκνότητά του, και τη γεννήτρια δημιουργίας πόλωσης, V_{bias} , η οποία δημιουργεί μία αρνητική τάση πόλωσης στο ηλεκτρόδιο, στο οποίο είναι τοποθετημένο το προς κατεργασία δείγμα. Η τάση πόλωσης είναι υπεύθυνη για την ενέργεια των ιόντων του πλάσματος και τον προσανατολισμό τους. Στα τοιχώματα του κυρίως θαλάμου, υπάρχουν επιπλέον, περιοδικά τοποθετημένοι μαγνήτες. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργούν, αποτρέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων προς τα τοιχώματα. Με αυτόν τον τρόπο περιορίζονται οι απώλειες ισχύος και επιτυγχάνεται υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων στην κεντρική περιοχή του θαλάμου.

Οι παράμετροι λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι οι ακόλουθες:

- Ισχύς πλάσματος: 800 W
- Τάση πόλωσης: 0 V
- Θερμοκρασία ηλεκτροδίου: 20 °C
- Πίεση θαλάμου: 1.33 Pa
- Ροή O_2 : 100 sccm (standard cubic centimeters per minute, cm^3/min)
- Χρόνος έκθεσης στο πλάσμα: 5-10 min

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Λ. Σύγγελου, *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών (2005).
2. Φ. Πετράκη, *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών (2008).
3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, 2001).
4. R. O. Loutfy, I. W. J. Still, M. Thompson, and T. S. Leong, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **57**, 638 (1979).
5. C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, and G. C. Bazan, *Advanced Materials* **23**, 2367 (2011).
6. V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta* **298**, 97 (2000).
7. T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Journal of Materials Chemistry* **13**, 1316 (2003).
8. Ν. Βούρδας, *Διδακτορική Διατριβή*, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2007).
9. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Applied Physics Letters* **70**, 1348 (1997).
10. J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **74**, 3084 (1999).
11. I. Irfan, S. Graber, F. So, and Y. Gao, *Organic Electronics* **13**, 2028 (2012).

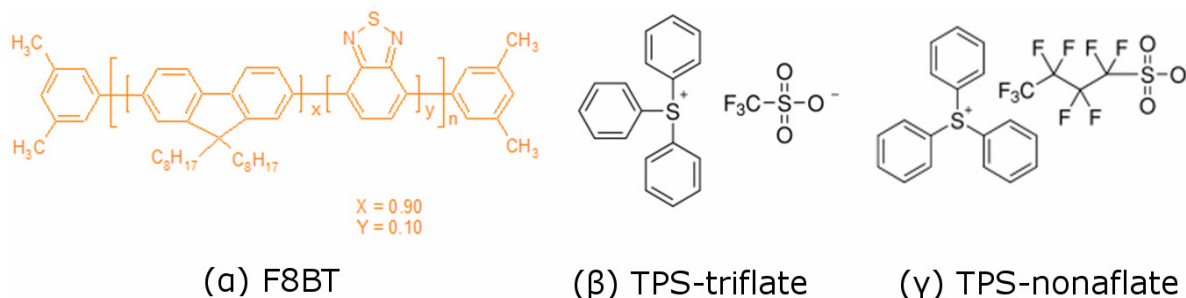
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:
ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ
ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΠΡΑΣΙΝΟ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΕΣ F8BT

7.1 Εισαγωγή

Ιοντικοί φωτοπαραγωγοί οξέος, όπως π.χ. άλατα ιωδινίου, έχουν χρησιμοποιηθεί για να επιτευχθεί σχηματοποίηση των τριών βασικών χρωμάτων σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός και για να κατασκευαστούν έτσι πολύχρωμες πολυστρωματικές PLEDs [1,2]. Επίσης, άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοχημική τροποποίηση του χρώματος εκπομπής και τη σχηματοποίησή τους σε μονοστρωματικές PLEDs (βλ. και Κεφάλαιο 11) [3]. Παράλληλα, έχει αποδειχτεί ότι η παρουσία ιόντων στο ενεργό υμένιο επηρεάζει ποικιλοτρόπως την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων, ηλεκτρονίων-οπών, αλλά και την εκπομπή του φωτός (βλ. Κεφάλαιο 1, § 1.5.2.3). Συνεπώς, η συστηματική μελέτη της προσθήκης ιοντικών φωτοπαραγωγών οξέος στο ενεργό υμένιο των πολυμερικών διόδων εκπομπής φωτός παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Στην παρούσα εργασία εισάγονται τα άλατα του τριφαινυλοσουλφωνίου ως μια κατηγορία ιοντικών ενώσεων με ελκυστικά χαρακτηριστικά που βελτιώνουν την έγχυση των φορέων από τα ηλεκτρόδια σε πολυμερικές διατάξεις εκπομπής φωτός. Αρχικά, χρησιμοποιείται το άλας τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου λόγω του ότι αποτελείται από ένα σχετικά ευκίνητο ανιόν και επειδή έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε αντιστοιχού τύπου διατάξεις [3].



Σχήμα 7-1: Συντακτικοί τύποι (α) του συμπολυμερούς F8BT και των αλάτων (β) TPS-triflate και (γ) TPS-nonaflate.

Το συμπολυμερές πολυ(9,9-διοκτυλ-φλουορενο-2,7-διωλο-co-1,4-βενζο-2,1',3-θειαδιαζόλιο), (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)]), F8BT επιλέχθηκε γιατί έχει βρεθεί ότι έχει πολύ καλές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου με παρόμοιες ευκινήσιες ηλεκτρονίων και οπών ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [4], καθώς και υψηλή απόδοση φωτοφωταύγειας (>70 %) [5] και γι' αυτό αποτελεί ένα από τα κατά κόρον χρησιμοποιούμενα υλικά για κατασκευή πολυμερικών OLEDs. Πρόσφατα, παρουσιάστηκαν από την ομάδα του Richard Friend στο Πανεπιστήμιο του Cambridge PLEDs εξαιρετικά υψηλών αποδόσεων βασισμένες σε αυτό το συμπολυμερές [6,7]. Η μοριακή δομή του F8BT παριστάνεται στο Σχήμα 7-1α, όπου φαίνεται ότι για κάθε εννέα μόρια φλουορενίου ακολουθεί ένα μόριο βενζοθειαδιαζολίου στην αλυσίδα του συμπολυμερούς. Να σημειωθεί ότι, αρχικά η μελέτη

ξεκίνησε από το πολυμερές πολυ(βινυλική καρβαζόλη), καθώς αυτό είχε χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν ως ενεργό υμένιο OLED που περιείχε άλατα τριαρυλοσουλφωνίου. Το γεγονός όμως ότι, απουσία φωτοεκπομπών, ο εγγενής φθορισμός του είναι πολύ χαμηλός, το κατέστησε ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη μελέτη.

Αρχικά μελετάται η μορφολογία των υμενίων που σχηματίστηκαν από ανάμιξη του τριφθορομεθυλοσουλφονικού άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου (triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, TPS-triflate) (Σχήμα 7-1β) στο F8BT με μικροσκοπία ατομικής δύναμης. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο οπτικός χαρακτηρισμός των υμενίων με χρήση φασματοσκοπίας απορρόφησης, φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας και στατικής και χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας εκπομπής. Τέλος, παρατίθενται τα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά διόδων που κατασκευάστηκαν με βάση αυτά τα μίγματα και προτείνεται ένας μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο μπορεί να εξηγηθεί ικανοποιητικά η βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας των συγκεκριμένων διατάξεων εκπομπής φωτός. Προκύπτει ότι οι διατάξεις αυτές έχουν χαμηλότερη τάση ανοίγματος και λειτουργίας, βελτιωμένη απόδοση φωτεινότητας και μεγαλύτερες τιμές φωτεινότητας. Τα αποτελέσματα αυτά αποδίδονται στη συσσώρευση ανιόντων στην πλευρά της ανόδου και στον ακόλουθο σχηματισμό φορτίου χώρου στη συγκεκριμένη διεπιφάνεια, το οποίο διευκολύνει την έγχυση των οπών και οδηγεί σε ισορροπία φορέων στο ενεργό στρώμα της διάταξης. Επιπλέον, η σύγκριση των αποτελεσμάτων του TPS-triflate με αυτά του εννιαφθοροβουτυλοσουλφονικού άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου (triphenylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate, TPS-nonafate), στο οποίο το ανιόν είναι μεγαλύτερο (Σχήμα 7-1γ), μαρτυρά ότι το ανιόν παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία της διάταξης OLED.

Συμπερασματικά, η προσεκτική επιλογή του φωτοεκπέμποντος πολυμερούς και του κατάλληλου άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου με βάση την σχετική θέση των ενεργειακών τους επιπέδων, την αναμιξιμότητά τους, την ηλεκτροχημική σταθερότητα του άλατος και τη θερμοδυναμική σταθερότητα της μορφολογίας του μίγματος είναι πολύ σημαντικά για την επίτευξη διατάξεων υψηλής απόδοσης χωρίς πολύπλοκες και ακριβές διαδικασίες κατασκευής¹.

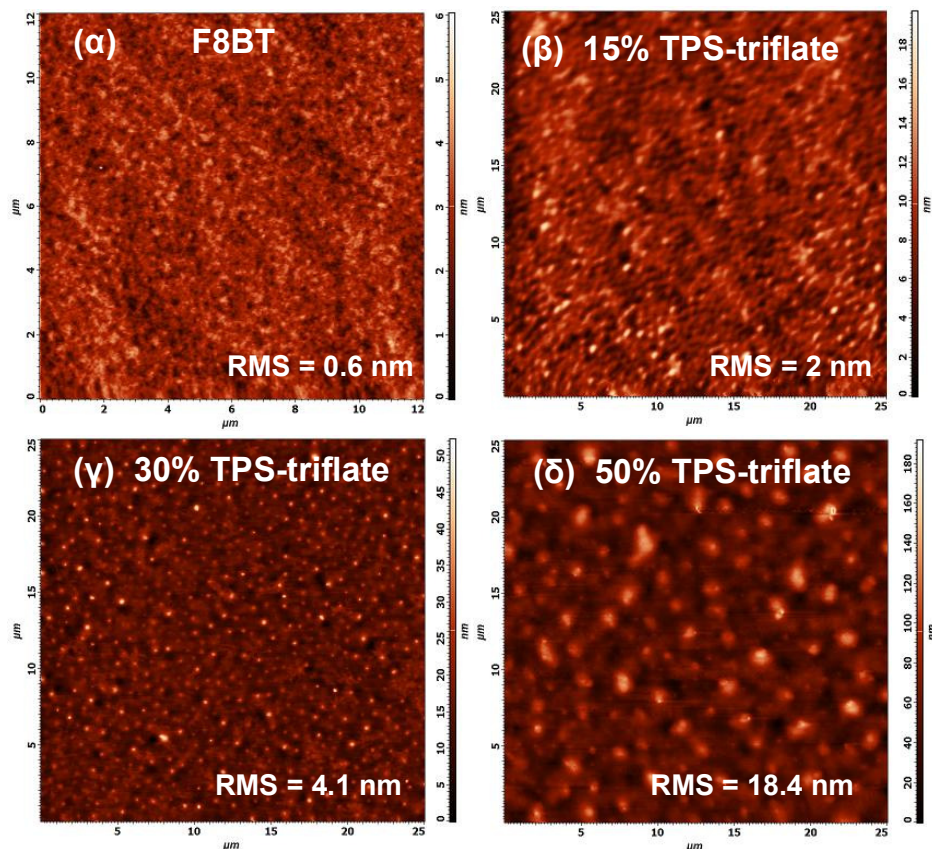
7.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

7.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με μικροσκοπία ατομικής δύναμης υμενίων μιγμάτων F8BT:TPS-triflate

Ο ρόλος της μορφολογίας των υμενίων στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων διερευνήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Οι εικόνες της τοπογραφίας της επιφάνειας των υμενίων F8BT που περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις του άλατος TPS-triflate παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-2. Το υμένιο του σκέτου F8BT (Σχήμα 7-2α) είναι πολύ λείο με πολύ χαμηλή επιφανειακή τραχύτητα (Root Mean Square, RMS=0.6 nm). Με προσθήκη 15 % κ.β. TPS-triflate στο F8BT (Σχήμα 7-2β), το υμένιο γίνεται λιγότερο λείο και κάπως πιο τραχύ (RMS=2 nm) αλλά δεν παρουσιάζει κάποιο μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσης. Αντίθετα, δημιουργείται ένα πεπλεγμένο δίκτυο F8BT-μορίων TPS, μέσω του οποίου διευκολύνεται τόσο η μεταφορά ιόντων όσο και η μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων. Με το διπλασιασμό της συγκέντρωσης του άλατος TPS-triflate σε 30 % κ.β. (Σχήμα 7-2γ) όμως,

¹ Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σε αυτό το Κεφάλαιο έχουν δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό *Journal of Materials Chemistry*, 21, 9296 (2011).

λαμβάνει χώρα εκτενής διαχωρισμός φάσης, καθώς σχηματίζονται συσσωματώματα μορίων TPS και η RMS τραχύτητα αυξάνεται περαιτέρω στα 4.1 nm. Τέλος, όταν η συγκέντρωση του TPS-triflate φτάσει το 50% κ.β. (Σχήμα 7-2δ), τα συσσωματώματα μεγαλώνουν ακόμα περισσότερο και η RMS τραχύτητα φτάνει στα 18 nm, ενώ η υψομετρική διαφορά στα 180 nm (μια τιμή που ξεπερνάει την ονομαστική τιμή του πάχους του υμενίου).



Σχήμα 7-2: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) (α) σκέτου F8BT υμενίου και υμενίων που περιέχουν (β) 15 % TPS- triflate, (γ) 30 % TPS-triflate και (δ) 50 % TPS-triflate. Για κάθε εικόνα έχει υπολογιστεί η τραχύτητα (RMS) της επιφάνειας.

7.2.2 Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων μιγμάτων F8BT:TPS-triflate

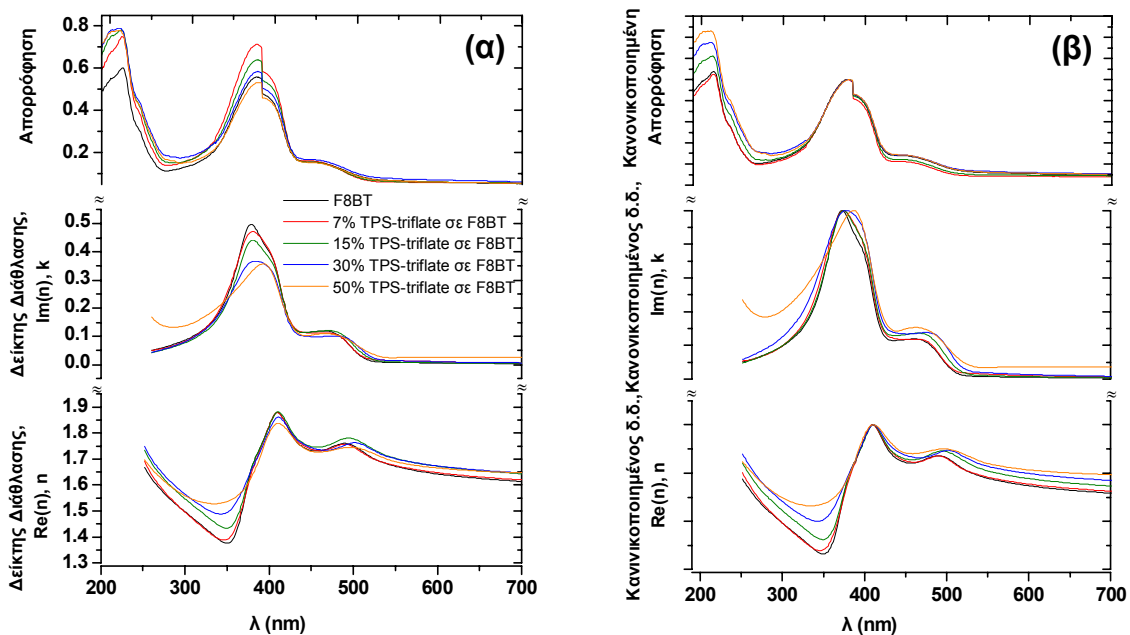
Στο Σχήμα 7-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του οπτικού χαρακτηρισμού με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και με φασματοσκοπική ελλειψομετρία. Τα φάσματα απορρόφησης είναι όλα χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς F8BT με τη βασική κορυφή απορρόφησης στα 380 nm να αποδίδεται στο πολυφλουορένιο και την κορυφή χαμηλότερης ενέργειας στα 460 nm στο βενζοθειαδιαζόλιο. Το σχήμα του φάσματος είναι ίδιο στην περιοχή του ορατού, υποδεικνύοντας ότι δε λαμβάνει χώρα κάποια χημική μεταβολή του πολυμερούς με την ανάμιξή του με το TPS-triflate. Η διαφορά στην ένταση της απορρόφησης αποδίδεται, εν μέρει στο λίγο διαφορετικό πάχος (Σχήμα 7-4), αλλά κυρίως στη διαφορετική μορφολογία του υμενίου με αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος που αυτόματα συνεπάγεται και μείωση της περιεκτικότητας σε F8BT στο μίγμα.

Στο αντίστοιχο κανονικοποιημένο φάσμα (Σχήμα 7-3β), αποκαλύπτεται μια αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους, εκεί δηλαδή που απορροφά το τριφαινυλοσουλφώνιο,

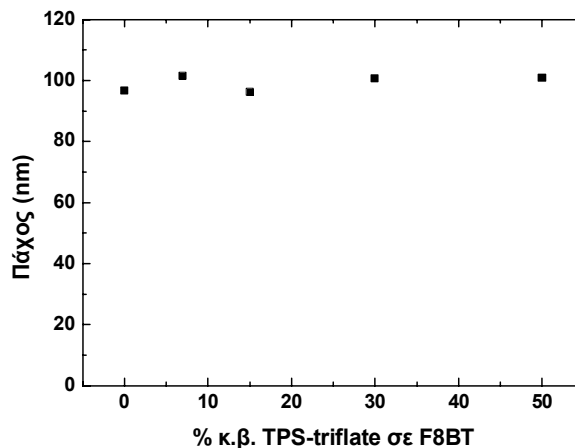
με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Επιπρόσθετα, το φάσμα του συντελεστή k (φανταστικό μέρος, Im , του μιγαδικού δείκτη διάθλασης) που εξήχθη από τα δεδομένα της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, όπως αναμενόταν, είναι αρκετά παρόμοιο με το φάσμα απορρόφησης, καθώς ισχύει η σχέση (6.19) (βλ. Κεφάλαιο 6, § 6.5.2):

$$a = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Τέλος, ο δείκτης διάθλασης (πραγματικό μέρος, Re) των υμενίων κυμαίνεται από 1.4-1.9 στα μήκη κύματος του ορατού φάσματος, με τη μεγαλύτερη μεταβολή να παρατηρείται στα 350 nm (αύξηση του n με αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος). Γενικά, συμπεραίνεται ότι τα οπτικά χαρακτηριστικά των υμενίων των μιγμάτων δεν αλλοιώνονται καθόλου ποιοτικά και μεταβάλλονται ελάχιστα ποσοτικά σε σχέση με το υμένιο του σκέτου συμπολυμερούς.

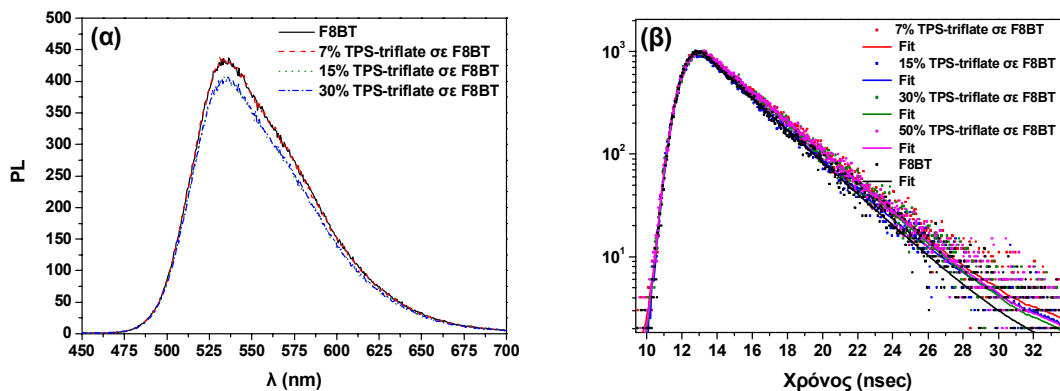


Σχήμα 7-3: (α) Συγκεντρωτικά διαγράμματα οπτικής απορρόφησης και δείκτη διάθλασης (φανταστικό, $Im(n)=k$, και πραγματικό, $Re(n)=n$, μέρος του μιγαδικού δείκτη διάθλασης όπως μετρήθηκαν με φασματοσκοπική ελλειψομετρία) των υμενίων F8BT με 0 %, 7 %, 15 %, 30 % και 50 % κ.β. του άλατος TPS-triflate συναρτήσει του μήκους κύματος. (β) Τα ίδια διαγράμματα κανονικοποιημένα ως προς το μέγιστο.



Σχήμα 7-4: Πάχη υμενίων F8BT:TPS-triflate συναρτήσει της συγκέντρωσης του άλατος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-5, τα φάσματα φωτοφωταύγειας του F8BT δεν επηρεάζονται σχεδόν καθόλου από την προσθήκη του άλατος TPS-triflate και -ακόμα και σε συγκεντρώσεις άλατος 30 % κ.β.- η ένταση του φθορισμού μειώνεται οριακά μόνο κατά περίπου 6 % σε σχέση με το αρχικό. Αυτό ενδέχεται να οφείλεται σε συσσωμάτωση των μορίων του άλατος, όπως φάνηκε από τις εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, που μπορεί να επηρεάζει την αποδιέγερση του πολυμερούς στις περιοχές κοντά στα συσσωματώματα. Επιπλέον, η χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία εκπομπής (Time-Resolved Emission Spectroscopy, TRES) κατέδειξε ότι ο χρόνος ζωής της βασικής διεγερμένης κατάστασης δεν αλλάζει με την προσθήκη του άλατος τριφαίνυλοσουλφωνίου (2.5 ns για τα υμένια του σκέτου F8BT και 2.8 ns για τα υμένια που περιείχαν διάφορες συγκεντρώσεις του TPS-triflate), συνεπώς δεν υπάρχουν στοιχεία για κάποια αρνητική αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και εξιτονίων εις βάρος των τελευταίων, όπως έχει αναφερθεί, για παράδειγμα, στην περίπτωση που συζευγμένοι πολυηλεκτρολύτες με ιοντικές ομάδες στην αλυσίδα τους αναμίχθηκαν με το F8BT [8].



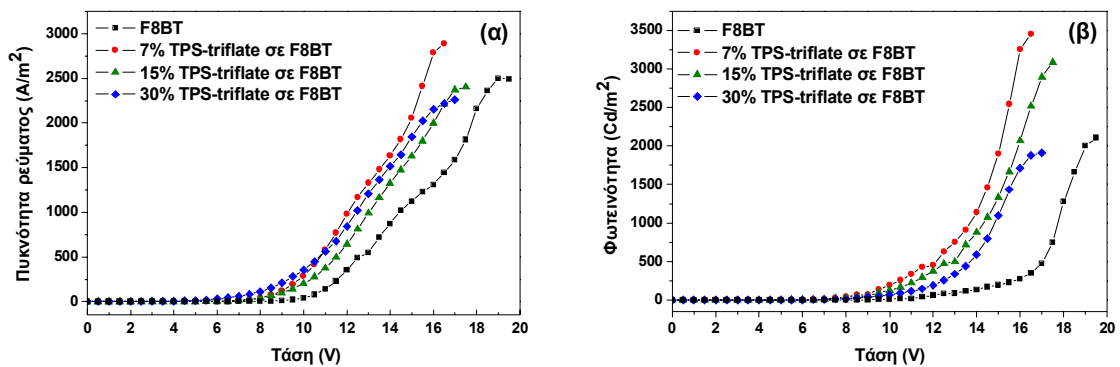
Σχήμα 7-5: (α) Φάσματα φωτοφωταύγειας και (β) χρονική αποδιέγερση της εκπομπής για τα υμένια F8BT με 0 %, 7 %, 15 %, 30 % και 50 % κ.β. του άλατος TPS-triflate. Η διέγερση έγινε στα 380 nm και η αποδιέγερση καταγράφηκε για εκπομπή στα 530 nm. Οι ευθείες γραμμές αναπαριστούν την προσαρμογή της καμπύλης (fitting) στα πειραματικά δεδομένα.

7.2.3 Ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά διόδων

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν OLEDs με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/X % TPS-triflate στο F8BT/Al, όπου X = 0 % (σκέτο F8BT, δείγμα αναφοράς), 7 %, 15 %, 30 % κ.β TPS-triflate στο πολυμερές F8BT και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-6. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και φωτεινότητας-τάσης (L-V) αποκαλύπτουν ότι η λειτουργία των διατάξεων βελτιώθηκε με την προσθήκη του άλατος, ακόμα και για την OLED με τη μικρότερη περιεκτικότητα (7 % κ.β.) σε σχέση με την OLED αναφοράς. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα ρεύματος για τη διάταξη με 7 % TPS-triflate στα 16 V είναι πάνω από το διπλάσιο της διάταξης με το σκέτο F8BT (2787 A/m² έναντι 1310 A/m²), ενώ στη φωτεινότητα παρατηρείται μια δωδεκαπλάσια αύξηση (3253 Cd/m² έναντι 277 Cd/m²). Γενικά, στις OLEDs που βασίζονται στα μίγματα TPS-triflate:F8BT, το ρεύμα και ειδικά η φωτεινότητα αυξάνουν πιο γρήγορα απ' ό,τι στην OLED με το σκέτο F8BT, υποδηλώνοντας υψηλότερη αγωγιμότητα. Επιπρόσθετα, η τάση ανοίγματος της φωτεινότητας (εδώ ορίζεται ως η τάση για L=1 cd/m²) μειώνεται από τα 7.5 V για τη διάταξη αναφοράς στα 4.5 V για αυτή με το άλας 7 % TPS-triflate (βλ. και Πίνακα 7-1). Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στην ενίσχυση του ρυθμού έγχυσης οπών, πιθανότατα λόγω της μείωσης του ενεργειακού φραγμού στη διεπιφάνεια ανόδου-πολυμερούς.

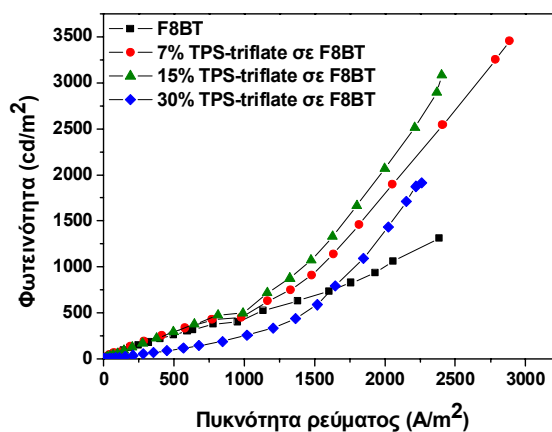
Πίνακας 7-1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας διόδων με δομή Γυαλί/ITO/TPS-triflate σε F8BT/AI για διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος.

Συγκέντρωση TPS-triflate (w/w)	$V_{turn-on}$ (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]
0 %	7.5	2500 [19 V]	2107 [19.5 V]	0.84 [2107 Cd/m ²]	0.13 [2107 Cd/m ²]
7 %	4.5	2886 [16.5 V]	3451 [16.5 V]	1.19 [3451 Cd/m ²]	0.23 [3253 Cd/m ²]
15 %	5	2403 [17.5 V]	3084 [17.5 V]	1.31 [2911 Cd/m ²]	0.24 [3084 Cd/m ²]
30 %	5	2260 [17 V]	1912 [17 V]	0.88 [1794 Cd/m ²]	0.16 [1876 Cd/m ²]



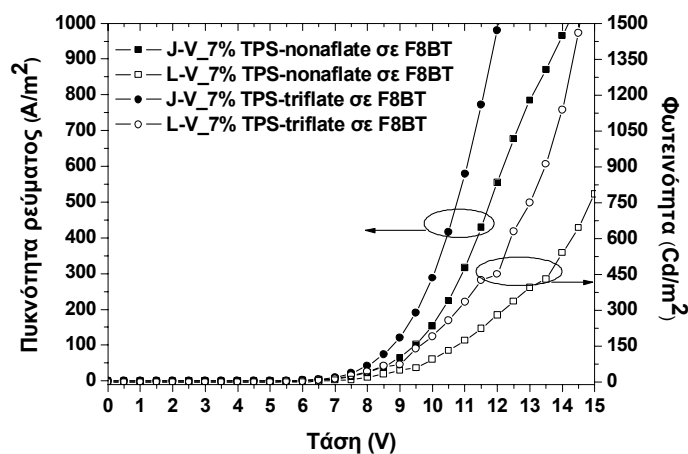
Σχήμα 7-6: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας- τάσης από OLEDs όπου το ενεργό στρώμα είναι σκέτο F8BT, 7 %, 15 % και 30 % κ.β. TPS-triflate στο F8BT.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του TPS-triflate, η φωτεινότητα μειώνεται, ενώ η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σχετικά σταθερή και αυτό έχει ως άμεση συνέπεια τη μείωση της απόδοσης φωτεινότητας που παριστάνεται στο διάγραμμα L-J στο Σχήμα 7-7. Ειδικότερα, η απόδοση φωτεινότητας και ισχύος στα 16 V αυξάνει από 0.2 cd/A και 0.04 lm/W που είναι οι τιμές για τη διάταξη αναφοράς σε 1.16 cd/A και 0.23 lm/W για τη διάταξη με 7 % κ.β. TPS-triflate, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές μειώνονται ελαφρώς, καθώς η συγκέντρωση του TPS-triflate αυξάνεται, αλλά και πάλι παραμένουν υψηλότερες από αυτές της OLED αναφοράς (1.03 cd/A και 0.21 lm/W για 15 % κ.β. και 0.84 cd/A και 0.16 lm/W για 30 % κ.β. TPS-triflate, αντίστοιχα). Η ίδια τάση ακολουθείται και από τις μέγιστες τιμές των αποδόσεων (Πίνακας 7-1).



Σχήμα 7-7: Χαρακτηριστικές καμπύλες φωτεινότητας-πυκνότητας ρεύματος των OLEDs με ενεργό στρώμα F8BT, 7 %, 15 % και 30 % κ.β. TPS-triflate στο F8BT. Η κλίση της κάθε καμπύλης αντιστοιχεί στη απόδοση φωτεινότητας.

Στο Σχήμα 7-8 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης (J-V-L) διατάξεων βασιζόμενων στο F8BT αναμεμιγμένο με 7 % κ.β. TPS-triflate και 7 % κ.β. TPS-nonaflate, αντίστοιχα. Από τη μοριακή δομή του TPS-nonaflate είναι εμφανές ότι το μέγεθος του ανιόντος nonaflate είναι μεγαλύτερο από του triflate. Το γεγονός ότι τόσο η πυκνότητα ρεύματος όσο και η φωτεινότητα αυξάνουν γρηγορότερα για τη διάταξη που περιέχει το άλας με το μικρότερο ανιόν (triflate) ενισχύει την υπόθεση που έγινε σχετικά με τη σημασία του μεγέθους του ανιόντος στη λειτουργία των OLEDs (βλ. § 7.1). Εκτενέστερη ανάλυση του ρόλου του ανιόντος σε πολυμερικά συστήματα με άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου θα παρουσιαστεί στα επόμενα κεφάλαια (π.χ. βλ. Κεφάλαιο 8, § 8.2.4). Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου που παρουσιάστηκαν στην παρούσα εργασία δεν υποβλήθηκαν σε κανενός είδους θερμική ή ηλεκτρική προεργασία με σκοπό την «ενεργοποίηση» των ιόντων, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία από άλλες ερευνητικές ομάδες, με σκοπό την αύξηση της ιοντικής τους αγωγιμότητας [9,10].

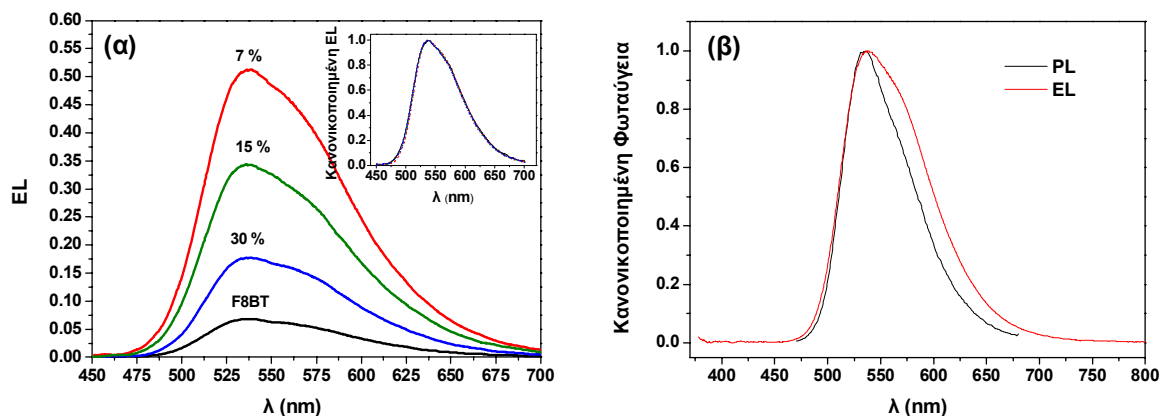


Σχήμα 7-8: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (γεμάτα σύμβολα) και φωτεινότητας-τάσης (ανοιχτά σύμβολα) από OLEDs όπου το ενεργό στρώμα είναι 7 % κ.β. TPS-triflate (κύκλοι) και 7 % κ.β. TPS-nonaflate (τετράγωνα) στο F8BT.

Όσον αφορά στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των OLEDs με διαφορετικές συγκεντρώσεις TPS-triflate, αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-9 για τάση 15 V. Τα κανονικοποιημένα φάσματα στο ένθετο υποδεικνύουν ότι η ηλεκτροφωταύγεια δεν επηρεάζεται από το προστιθέμενο άλας και η διεγερμένη κατάσταση παραμένει η ίδια, δηλαδή αυτή που αποδίδεται στο σκέτο F8BT. Πράγματι, από τη σύγκριση των φασμάτων φωτο- και ηλεκτροφωταύγειας του F8BT διακρίνεται ότι η εκπομπή στα 537 nm και ο μικρός «ώμος» στα 563 nm οφείλονται στην αποδιέγερση του βενζοθειαδιαζολίου που προκύπτει από τη μεταφορά της ενέργειας του πολυφλουορενίου με μηχανισμό αλληλεπίδρασης διπόλου κατά Förster. Το φάσμα ηλεκτροφωταύγειας είναι ελαφρώς διευρυμένο σε σχέση με αυτό της φωτοφωταύγειας. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε οπτικά φαινόμενα λόγω της ανακλαστικής επιφάνειας του Αλουμινίου που χρησιμοποιείται ως κάθοδος και της θέσης της ζώνης επανασύνδεσης πλησίον της καθόδου.

Επιπλέον, η μειωμένη φωτεινότητα - και η επακόλουθη μείωση της απόδοσης που αναφέρθηκε νωρίτερα - με την αύξηση της ποσότητας του άλατος θα μπορούσε να αποδοθεί σε αύξηση της μη ακτινοβόλου επανασύνδεσης πλησίον των μορίων του άλατος, ακριβώς όπως προτάθηκε και στην περίπτωση των φασμάτων φωτοφωταύγειας, ή και σε αυξημένες αλληλεπιδράσεις ιόντων-εξιτονίων που διευκολύνουν την απόσβεση φθορισμού του εξιτονίου [11]. Ειδικά στις υψηλές συγκεντρώσεις, η

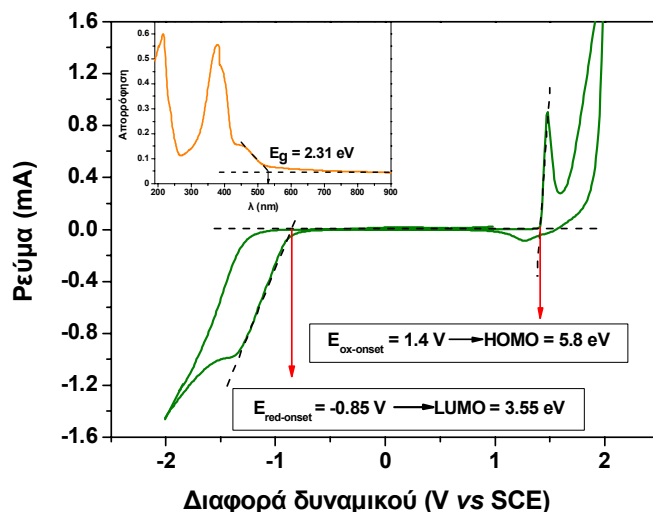
τάση των μορίων TPS-triflate προς δημιουργία συσσωματωμάτων ενδέχεται να παρέχει μία δίοδο στα φορτία για απευθείας μεταφορά τους μεταξύ των ηλεκτροδίων χωρίς να λαμβάνει χώρα επανασύνδεσή τους στο πολυμερές. Μια ισχυρή ένδειξη για τα όσα αναφέρθηκαν αποτελεί το γεγονός ότι η διάταξη με 50 % κ.β. TPS-triflate έχει αρκετά υψηλή πυκνότητα ρεύματος αλλά χαμηλή φωτεινότητα, καταλήγοντας σε μικρή απόδοση φωτεινότητας.



Σχήμα 7-9: (α) Φάσματα ηλεκτροφωταύγειας OLEDs βασισμένες στο σκέτο F8BT και σε μίγματα με 7 %, 15 % και 30 % κ.β. TPS-triflate σε τάση 15 V. Ένθετο: Τα αντίστοιχα κανονικοποιημένα φάσματα. (β) Σύγκριση φάσματος φωτο- και ηλεκτροφωταύγειας του F8BT.

7.2.4 Ενεργειακό διάγραμμα – Μηχανισμός

Τα ενεργειακά επίπεδα του πολυμερούς και του TPS υπολογίστηκαν με συνδυασμό μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (Σχήμα 7-10).

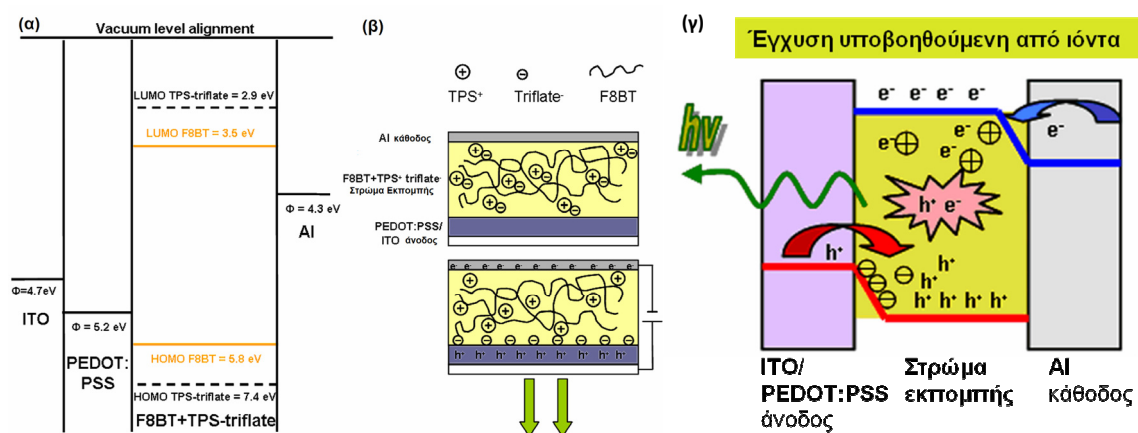


Σχήμα 7-10: Κυκλικό βολταμογράφημα, όπου φαίνεται ο υπολογισμός της ενέργειας του HOMO και του LUMO από τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής του F8BT. Οι τιμές της διαφοράς δυναμικού δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα (SCE). Στο ένθετο παρίσταται το φάσμα απορρόφησης του F8BT, απ' όπου προκύπτει η τιμή του οπτικού ενεργειακού χάσματος.

Η ενέργεια του LUMO του F8BT (3.5 ± 0.1 eV) υπολογίστηκε από το δυναμικό αναγωγής του υμενίου F8BT που είχε επιστρωθεί σε υπόστρωμα γυαλί/ITO σαρώνοντας καθοδικά. Η κορυφή της αναγωγής δε διακρίνεται καθαρά λόγω της ακόλουθης αναγωγής του υποστρώματος ITO αλλά μπορεί

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΠΡΑΣΙΝΟ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΕΣ F8BT

παρ' όλα αυτά να υπολογιστεί με ασφάλεια ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6, § 6.2.1. Αντίστοιχα, υπολογίστηκε η ενέργεια του HOMO (5.8 ± 0.1 eV) από το δυναμικό οξειδωσης κατά τη θετική σάρωση των δυναμικών. Η οξειδωση του F8BT είναι οιονεί-αντιστρεπτή, όπως προκύπτει από τη σύγκριση των ρευμάτων ($i_{pc}=0.085$ mA, $i_{pa}=0.877$ mA) και των δυναμικών ($E_{pc}=1.28$ V, $E_{pa}=1.471$ V) της ανοδικής και της καθοδικής σάρωσης στην περιοχή των θετικών δυναμικών. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος που προκύπτει ηλεκτροχημικά συμπίπτει με αυτό που προκύπτει από το φάσμα απορρόφησης που παρατίθεται στο ένθετο γράφημα (Σχήμα 7-10) ($E_g \sim 2.3$ eV) και συμφωνεί με τις τιμές της βιβλιογραφίας [12]. Το LUMO του TPS-triflate υπολογίστηκε από μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας στα περίπου 3 eV [13,14] (βλ. και Κεφάλαιο 10, § 10.3.3). Το Σχήμα 7-11α αναπαριστά το ενεργειακό διάγραμμα της OLED δομής ITO/PEDOT:PSS/F8BT:TPS-triflate(nonaflate)/Al, κάνοντας την υπόθεση ότι γίνεται ευθυγράμμιση του επιπέδου του κενού σε όλες τις διεπιφάνειες.



Σχήμα 7-11: (α) Ενεργειακό διάγραμμα των OLEDs βασισμένων στα μίγματα F8BT:TPS-triflate (nonaflate). Απλοποιημένα σχηματικά διαγράμματα που περιγράφουν τον προτεινόμενο μηχανισμό: (β) για τη διευθέτηση των ιόντων πριν και μετά την εφαρμογή τάσης και (γ) για την εκπομπή φωτός των διατάξεων OLED.

Η σχετική αυτή διαμόρφωση των ενεργειακών επιπέδων των δύο υλικών που απαρτίζουν το μίγμα, σε συνδυασμό με το μεγάλο ενεργειακό φάσμα του τριφαινυλοσουλφονίου, το οποίο υπολογίζεται ίσο με περίπου 4.4 eV από το φάσμα απορρόφησης (βλ. βιβλιογραφική αναφορά [15] και Κεφάλαιο 10, § 10.3.3), έχει ως άμεση συνέπεια ότι δεν αναμένεται να συμβεί μεταφορά ηλεκτρονίου από το F8BT στα μόρια του TPS-triflate, σε αντίθεση με προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές σε παρόμοια πολυμερικά μίγματα [16], επιτρέποντας έτσι ο σχηματισμός του εξιτονίου να λάβει χώρα επιτυχώς στο F8BT (Σχήμα 7-11α και γ).

Έτσι, με την εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού, τα τριφλικά ανιόντα μετακινούνται λόγω της δύναμης που τους ασκεί το πεδίο προς την άνοδο, όπου συσσωρεύονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φορτίου χώρου. Αυτό αντιστοιχεί σε νόθευση p-τύπου του F8BT κοντά στην διεπιφάνεια της ανόδου. Η ηλεκτροουδετερότητα διατηρείται με εξουδετέρωση των ανιόντων από τις εγχεόμενες οπές. Από την άλλη πλευρά, τα κατιόντα τριφαινυλοσουλφονίου, για τα οποία θα μπορούσε κανείς, επίσης, να υποθέσει ότι κινούνται προς την πλευρά της καθόδου, θεωρούνται ότι είναι πολύ βραδύτερα λόγω του μεγέθους τους ή ακόμα και ότι παραμένουν εντελώς ακίνητα (βλ. σχηματική αναπαράσταση στο Σχήμα 7-11β) και έτσι δε σχηματίζεται διακριτή επαφή p-n. Εάν συνέβαινε κάτι τέτοιο, τότε:

- 1) και τα δύο ηλεκτρόδια θα έπρεπε να συμπεριφέρονται σαν ωμικές επαφές, συνεπαγόμενες μια τάση ανοίγματος για τη φωτεινότητα συγκρίσιμη με το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς (δηλ. περίπου 2.3 V),
- 2) η διάταξη θα έπρεπε να εκπέμπει φως τόσο στην ορθή όσο και στην ανάστροφη πόλωση και μάλιστα συμμετρικά,
- 3) θα έπρεπε να παρατηρείται μια καθυστέρηση κατά την έναρξη λειτουργίας της διάταξης και
- 4) μια διαφορά μεταξύ πρώτης και δεύτερης σάρωσης των δυναμικών.

Τίποτα από αυτά δεν έγινε αντιληπτό στις διατάξεις που μελετήθηκαν και συνεπώς, η βελτιωμένη λειτουργία αποδίδεται στη γρήγορη κίνηση των ανιόντων και στην επακόλουθη συσσώρευσή τους στην πλευρά της ανόδου, τα οποία συνεπάγονται μείωση του ενεργειακού φραγμού για την έγχυση των οπών.

Επίσης, μια πιο προσεκτική εξέταση της εξάρτησης της συγκέντρωσης του άλατος TPS-triflate στα χαρακτηριστικά λειτουργία των OLEDs αποκαλύπτει ότι η καμπύλη πυκνότητας ρεύματος-τάσης, καθώς και η τάση ανοίγματος της καμπύλης φωτισμού δεν εξαρτώνται σημαντικά από την συγκέντρωση του άλατος. Αυτό υποδηλώνει ότι η μεταφορά του φορτίου γίνεται σχεδόν αποκλειστικά μέσω της πολυμερικής φάσης του F8BT. Ο ρόλος των μορίων του TPS-triflate περιορίζεται στη βελτίωση της έγχυσης των οπών και τη μεταφορά τους στο F8BT, όπως αναμένεται από τη σχετική θέση των ενεργειακών επιπέδων του πολυμερούς F8BT και του TPS-triflate (βλ. Σχήμα 7-11α).

7.3 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε βελτιστοποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών μονοστρωματικών πολυμερικών διόδων εκπομπής φωτός βασισμένων στο συμπολυμερές F8BT με προσθήκη στο ενεργό στρώμα κατάλληλης ποσότητας αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου. Η ανάμιξη του άλατος TPS-triflate με το F8BT οδηγεί σε βελτιωμένα χαρακτηριστικά που αποδίδονται σε ενίσχυση της έγχυσης οπών από την άνοδο, ως αποτέλεσμα της κίνησης των ανιόντων του άλατος προς την πλευρά της ανόδου, όπου συσσωρεύονται και δημιουργούν ένα φορτίο χώρου. Αυτό συνεπάγεται τη μείωση της τάσης ανοίγματος και λειτουργίας της διόδου, δηλαδή τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας. Επιπλέον, βελτιώνεται η ισορροπία του αριθμού των φορέων στη διάταξη και διευκολύνεται η αποδοτική επανασύνδεσή τους στο πολυμερές, όπως αποδείχθηκε από την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων που περιείχαν τα άλατα αυτά. Υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του άλατος, για την οποία η απόδοση φωτεινότητας μεγιστοποιείται, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα μόρια του TPS-triflate αρχίζουν να συσσωματώνονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, από τη μία πλευρά την αυξημένη μεταφορά των φορτίων δια μέσου των συσσωματωμάτων του άλατος, από την άλλη όμως τους παρατηρούμενους μειωμένους ρυθμούς επανασύνδεσης. Επίσης, τα αποτελέσματα με το άλας TPS-nonafate τονίζουν τη σημασία του μεγέθους του ανιόντος. Σε όλες τις διατάξεις που μελετήθηκαν δεν παρατηρήθηκε χρονική καθυστέρηση κατά τη λειτουργία τους, ενώ δεν υπέστησαν καμία ηλεκτρική ή θερμική προεργασία όπως είθισται στις διατάξεις που περιέχουν ιόντα (π.χ. PLECs).

Τα αποτελέσματα αυτά αναδεικνύουν τις δυνατότητες που προσφέρονται από τα οργανικά άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου για βελτίωση των ιδιοτήτων των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Fröhne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, *Nature* **421**, 829 (2003).
2. M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, and K. Meerholz, *Advanced Functional Materials* **17**, 191 (2007).
3. M. Vasilopoulou, D. Georgiadou, G. Pistolis, and P. Argitis, *Advanced Functional Materials* **17**, 3477 (2007).
4. Y. Kim, S. Cook, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, and D. D. C. Bradley, *Chemistry of Materials* **16**, 4812 (2004).
5. N. Corcoran, A. C. Arias, J. S. Kim, J. D. MacKenzie, and R. H. Friend, *Applied Physics Letters* **82**, 299 (2003).
6. D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Advanced Materials* **22**, 3194 (2010).
7. K. H. Yim, W. J. Doherty, W. R. Salaneck, C. E. Murphy, R. H. Friend, and J. S. Kim, *Nano Letters* **10**, 385 (2010).
8. J. M. Hodgkiss, G. L. Tu, S. Albert-Seifried, W. T. S. Huck, and R. H. Friend, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 8913 (2009).
9. S. S. Oh, J. H. Park, S. W. Kim, and B. C. Park, *Journal of Applied Physics* **102**, 74503 (2007).
10. Y. Shao, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Advanced Materials* **19**, 365 (2007).
11. J. F. Fang, P. Matyba, and L. Edman, *Advanced Functional Materials* **19**, 2671 (2009).
12. A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and H. Antoniadis, *Applied Physics Letters* **79**, 2133 (2001).
13. F. D. Saeva and B. P. Morgan, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4121 (1984).
14. F. D. Saeva, D. T. Breslin, and P. A. Martic, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 1328 (1989).
15. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, and T. X. Neenan, *Chemistry of Materials* **3**, 394 (1991).
16. S. Fung, S. C. Moratti, S. C. Graham, and R. H. Friend, *Synthetic Metals* **102**, 1167 (1999).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:

ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΜΠΛΕ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CN-PPP

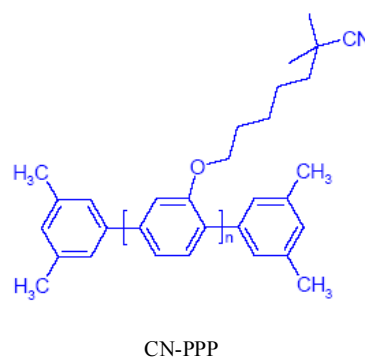
8.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο 7 αποδείχτηκε ότι η προσθήκη τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου στο συζευγμένο συμπολυμερές πράσινης εκπομπής F8BT αυξάνει τη φωτεινότητα και μειώνει την τάση ανοίγματος και λειτουργίας οδηγώντας σε σημαντικά βελτιωμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά χωρίς οι διατάξεις να υπόκεινται προηγουμένως σε θερμική ή ηλεκτρική προεργασία, όπως συνηθίζεται στα συστήματα που περιέχουν ιόντα. Αυτό αποδόθηκε στην ενισχυμένη έγχυση οπών από την άνοδο λόγω του φορτίου χώρου που δημιουργείται στη διεπιφάνεια ανόδου/πολυμερούς από την συσσώρευση των ανιόντων του άλατος που μετακινούνται προς τα εκεί ανταποκρινόμενα στην εφαρμογή τάσης.

Τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα έδωσαν το έναυσμα για να διερευνηθεί η επίδραση της προσθήκης τεσσάρων αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου, τα οποία έχουν διαφορετικό ανιόν, σε μια πολυμερική μήτρα μεγάλου ενεργειακού χάσματος. Γενικά, οι OLEDs που βασίζονται σε τέτοια πολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλές αποδόσεις και υψηλές τάσεις λειτουργίας, γιατί είναι δύσκολο να επιτευχθεί ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων του πολυμερούς με τα συνήθη ηλεκτρόδια ITO και Αλουμινίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων ενεργειακών φραγμών στις αντίστοιχες διεπιφάνειες και αναποτελεσματική έγχυση φορέων.

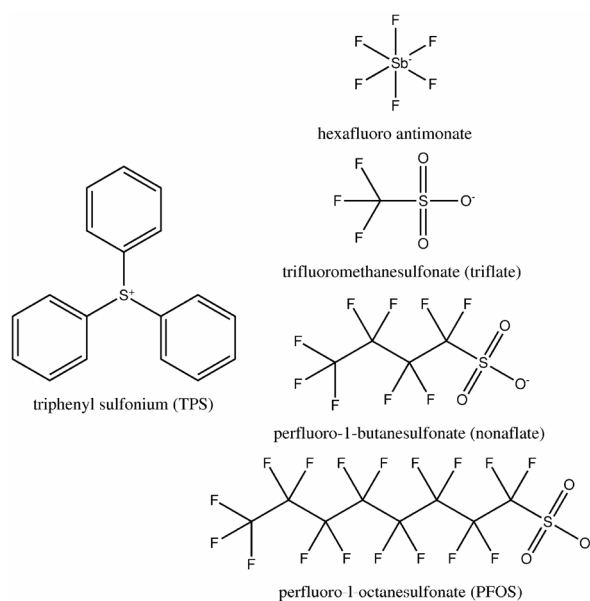
Το ημιαγωγικό πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την περίπτωση είναι ένα παράγωγο της οικογένειας των πολυ(παρα-φαινυλενίων), συγκεκριμένα το πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλ-επτυλοξυ)-1,4-φαινυλενιο], (poly[2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene], CN-PPP) (Σχήμα 8-1). Το πολυμερές αυτό έχει ενδιαφέρον για την τεχνολογία των OLEDs, καθώς, λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος και των ευνοϊκών ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου, χρησιμοποιείται ευρέως ως μήτρα η οποία ντοπάρεται με κατάλληλες ποσότητες φθοριζουσών [1,2] ή φωσφοριζουσών ουσιών [3] για κατασκευή οργανικών διόδων υψηλής απόδοσης ηλεκτροφωταύγειας. Το ίδιο το πολυμερές έχει σχετικά μεγάλη απόδοση φωτοφωταύγειας [4], πράγμα που είναι μια αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη υψηλής κβαντικής απόδοσης σε διατάξεις OLEDs, όπως έχει ήδη αναλυθεί στο Κεφάλαιο 1, § 1.2.

Αρχικά, μελετάται η μορφολογία των υμενίων που προκύπτουν από ανάμιξη των αλάτων με το πολυμερές σε διάφορες συγκεντρώσεις. Οι εικόνες που λαμβάνονται από τις μετρήσεις με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) επιτρέπουν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη διαλυτότητα του εκάστοτε άλατος με την πολυμερική μήτρα και να συσχετισθούν με τον τύπο του ανιόντος. Στη συνέχεια,



Σχήμα 8-1: Συντακτικός τύπος του πολυμερούς CN-PPP.

λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, γίνεται εκτενής ανάλυση των ηλεκτροπτικών χαρακτηριστικών των διόδων που κατασκευάστηκαν από τα αντίστοιχα μίγματα. Εξετάζεται η επίδραση πρώτα της συγκέντρωσης του άλατος TPS-triflate και κατόπιν του τύπου του ανιόντος (Σχήμα 8-2) στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Στο παρόν σύστημα παρατηρήθηκε, εκτός από το φαινόμενο της βελτιωμένης έγχυσης των οπών, λόγω της τροποποίησης της διεπιφάνειας ανόδου/πολυμερούς μέσω της μετακίνησης του ανιόντος, όπως αναμενόταν από την εμπειρία που αποκτήθηκε με το F8BT, επιπλέον ενίσχυση της έγχυσης και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 8-2: Συντακτικοί τύποι των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου με τα αντίστοιχα ανιόντα.

Αυτό προέκυψε από τη σχετική διευθέτηση των κατωτάτων μη κατελιγμένων μοριακών τροχιακών του πολυμερούς και του τριφαινυλοσουλφονίου, πράγμα που επέτρεψε στα μόρια του TPS να συνεισφέρουν στην έγχυση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο και τη μεταφορά τους στο πολυμερές. Το γεγονός ότι στο τριφαινυλοσουλφόνιο το άτομο του θείου συνδέεται με τρεις φαινολικούς δακτυλίους, δημιουργεί ένα νέφος απεντοπισμένων ηλεκτρονίων στο μόριό του που χρησιμεύει ως οδός μετακίνησης των εγχεόμενων ηλεκτρονίων. Συνεπώς, οι δίοδοι που περιέχουν TPS άλατα στο ενεργό στρώμα εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες τάσεις ανοίγματος και λειτουργίας και βελτιωμένες αποδόσεις απ' ό,τι οι δίοδοι με το σκέτο CN-PPP¹.

Συμπερασματικά, τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών που όχι μόνο διαθέτουν κάποια από τα χαρακτηριστικά των κοινών ιόντων που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις εκπομπής φωτός για τη βελτίωση της έγχυσης φορέων από τα ηλεκτρόδια, αλλά επιπρόσθετα επεκτείνουν τη λειτουργικότητά τους με την εύστοχη αξιοποίηση των ηλεκτρικών και φυσικών τους ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, ο συνδυασμός των ενεργειακών επιπέδων και των δυνατοτήτων που παρέχουν για μεταφορά φορτίων με την ελεγχόμενη διαλυτότητά τους σε διάφορες πολυμερικές μήτρες με επιλογή του κατάλληλου τύπου ανιόντος, καθιστούν τα υλικά αυτά πολύ ελκυστικά για την τεχνολογία των OLEDs.

8.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

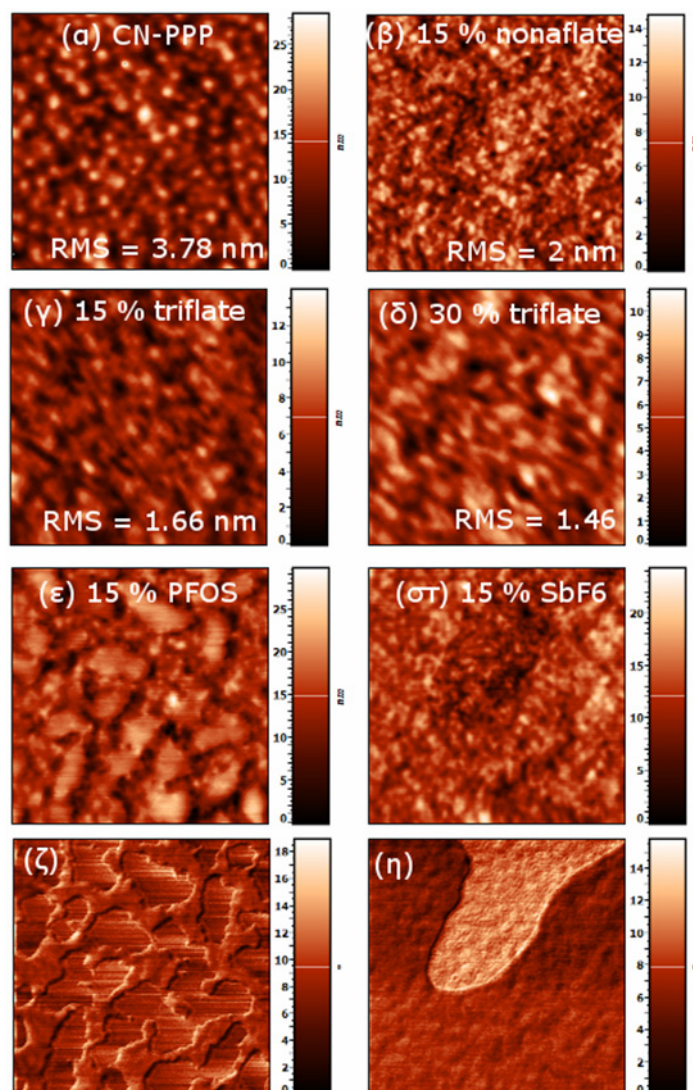
8.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) υμενίων του πολυμερούς CN-PPP παρουσία αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου

Η μορφολογία της επιφάνειας των λεπτών υμενίων μιγμάτων πολυμερούς-αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου μελετήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και τα αποτελέσματα

¹ Μέρος των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται σε αυτό το Κεφάλαιο (§ 8.2.1 και 8.2.2) έχουν δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό *RSC Advances* 2, 11786 (2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΜΠΛΕ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CN-PPP

παρουσιάζονται στο Σχήμα 8-3. Το υμένιο του σκέτου CN-PPP (Σχήμα 8-3α) απαρτίζεται από κόκκους στρογγυλού σχήματος που είναι ομοιογενώς διασπαρμένοι στην επιφάνεια με το μέγιστο ύψος (peak-to-valley height) τους να φτάνει τα 28.3 nm και τη μέση τραχύτητα (RMS roughness) να υπολογίζεται στα περίπου 3 nm, αναδεικνύοντας την τάση του πολυμερούς προς σχηματισμό συσσωματωμάτων. Με προσθήκη στο πολυμερές 15 % κ.β. του άλατος TPS-nonaflate (Σχήμα 8-3β), οι κόκκοι μικραίνουν σε μέγεθος και η τραχύτητα μειώνεται στα 2 nm, λόγω της καλής αναμιξιμότητας του συγκεκριμένου άλατος με το πολυμερές. Αυτό τονίζεται ακόμα περισσότερο με την προσθήκη στο CN-PPP ποσότητας 15 % και 30 % κ.β. του άλατος TPS-triflate (Σχήμα 8-3γ και 8-3δ αντίστοιχα), όπου παρατηρείται ότι η επιφάνεια του υμενίου γίνεται ακόμα πιο ομαλή χωρίς ιδιαίτερους σχηματισμούς (χαρακτηριστικό των άμορφων υμενίων), πράγμα το οποίο υποδηλώνει ότι το άλας αυτό αναμιγνύεται ικανοποιητικά στην εν λόγω πολυμερική μήτρα ακόμα και σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 8-3: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) που παριστάνουν την τοπογραφία (α) σκέτου CN-PPP υμενίου και υμενίων που περιέχουν: (β) 15 % TPS-nonaflate, (γ) 15 % TPS-triflate, (δ) 30 % TPS-triflate, (ε) 15 % TPS-PFOS και (ζ) η αντίστοιχη εικόνα φάσης και (στ) 15 % TPS-SbF₆ και (η) η αντίστοιχη εικόνα φάσης.

Σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου, η ανάμιξη των αλάτων TPS-PFOS και TPS-SbF₆ (και τα δύο σε συγκέντρωση 15 % κ.β.) με το CN-PPP (Σχήμα 8-3ε-η) δεν ευνοείται ιδιαίτερα, καθώς η επιφάνειες των εν λόγω υμενίων είναι αρκετά διαφορετικές από αυτές των υμενίων που συζητήθηκαν προηγουμένως. Στην περίπτωση αυτή καταγράφηκε εκτός από την υψομετρική διαφορά και η μεταβολή της φάσης ταλάντωσης της ακίδας του οργάνου. Η τελευταία σχετίζεται, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 6, § 6.3.1, εκτός από τη μορφολογία της επιφάνειας και με τη χημική σύσταση ή τις μηχανικές ιδιότητες του δείγματος. Έτσι, η εικόνα υψομετρικής διαφοράς του υμενίου 15 % TPS-PFOS στο CN-PPP (Σχήμα 8-3ε) φανερώνει μια τραχεία (RMS τραχύτητα = 4 nm) και μάλλον τυχαία δομημένη επιφάνεια. Συγκεκριμένα, διακρίνονται κάποιες συνδεδεμένες μεταξύ τους «νησίδες» στην επιφάνεια, τα όρια των οποίων γίνονται αισθητά πιο διακριτά στην εικόνα που σχηματίστηκε από την καταγραφή της μεταβολής της φάσης (Σχήμα 8-3ζ). Η τάση που έχει το PFOS, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα του, να συγκεντρώνεται στην επιφάνεια των πολυμερικών υμενίων έχει παρατηρηθεί και με ανάμιξη του TPS-PFOS σε άλλες πολυμερικές μήτρες [5-7]. Τέλος, αν και η επιφάνεια του υμενίου 15 % TPS-SbF₆ στο CN-PPP (Σχήμα 8-3στ), αρχικά, φαίνεται λεία (RMS τραχύτητα = 2.8 nm), η εικόνα της μεταβολής της φάσης (Σχήμα 8-3η) παρέχει επιπλέον πληροφορίες. Εφόσον η φάση της ταλάντωσης της ακίδας εξαρτάται και από τη χημική σύσταση του υλικού και δεδομένου ότι το ανόργανο εξαφθοροαντιμονικό ανιόν περιέχει στη σύνθεσή του το στοιχείο Αντιμόνιο, το οποίο αναμένεται να παρουσιάζει ισχυρότερη αλληλεπίδραση με την ακίδα από ότι το οργανικό τμήμα του μίγματος, αποκαλύπτεται μια τελείως διαφορετική εικόνα στην επιφάνεια του υμενίου.

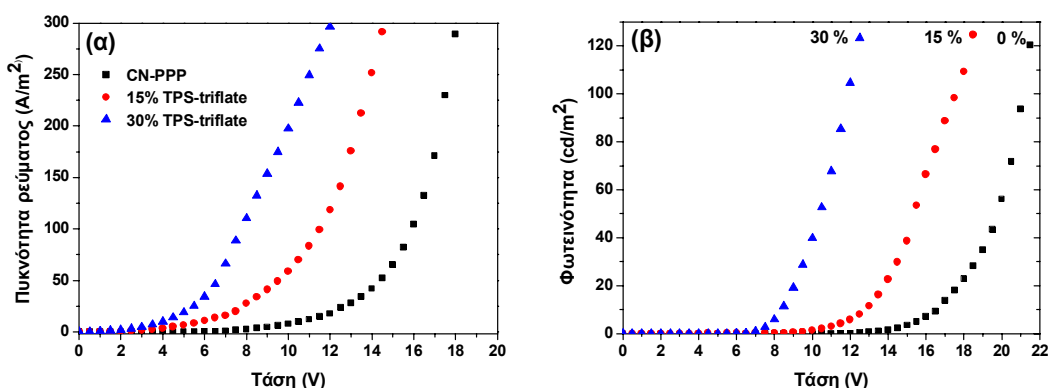
Συμπερασματικά, προκύπτει από την παραπάνω μελέτη ότι η μορφολογία των υμενίων των μιγμάτων έχει άμεση εξάρτηση από τον τύπο του ανιόντος και συγκεκριμένα το βαθμό φθορίωσης αυτού, καταλήγοντας έτσι σε διαφορετικό βαθμό διαλυτότητας του κάθε άλατος στο συγκεκριμένο πολυμερές.

8.2.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων

Τα χαρακτηριστικά γραφήματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και φωτεινότητας-τάσης (L-V) των διόδων που κατασκευάστηκαν με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/X % TPS-triflate στο CN-PPP/Al, όπου X = 0 % (σκέτο CN-PPP, δείγμα αναφοράς), 15 % και 30 % κ.β. του πολυμερούς παρουσιάζονται στο Σχήμα 8-4. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του άλατος, η καμπύλη J-V μετατοπίζεται προς τα αριστερά, προς χαμηλότερες δηλαδή τάσεις, πράγμα που σημαίνει ότι για την ίδια τιμή έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου (δεδομένου ότι όλα τα υμένια έχουν το ίδιο πάχος) το ρεύμα που διαρρέει τη δίοδο είναι περισσότερο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει αποδοτικότερη έγχυση από τα ηλεκτρόδια και ενισχυμένη μεταφορά των φορέων στον κύριο όγκο του υμενίου.

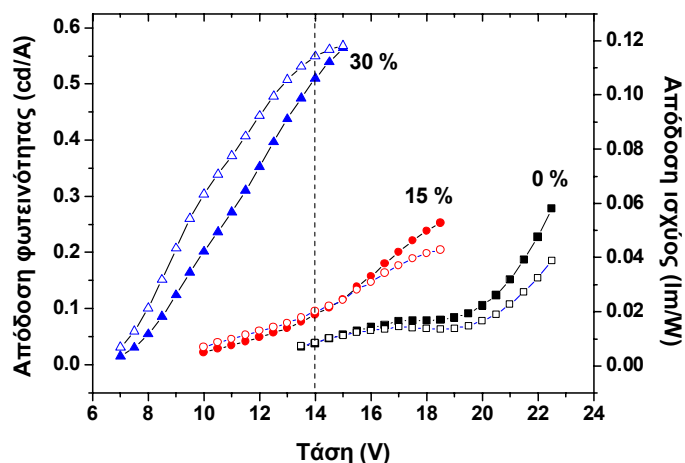
Παράλληλα, στο Σχήμα 8-4β παρατηρείται ότι η τάση ανοίγματος της καμπύλης φωτεινότητας των διόδων (δηλαδή η τιμή τάσης για την οποία η φωτεινότητα γίνεται ίση με 1 cd m⁻²) μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του TPS-triflate στο μίγμα. Συγκεκριμένα, από τα 13.5 V που είναι στο δείγμα αναφοράς μειώνεται στα 10 V και 7 V για δείγματα με 15 % και 30 % κ.β. TPS-triflate, αντίστοιχα, δηλαδή περίπου στο μισό της αρχικής τιμής. Ομοίως, μειώνεται και η τάση λειτουργίας (δηλαδή η τιμή τάσης για την οποία η φωτεινότητα γίνεται ίση με 100 cd m⁻²) από τα 21.5 V στο δείγμα αναφοράς, στα 17.5 V και 12 V για δείγματα με προσθήκη 15 % και 30 % κ.β. TPS-triflate αντίστοιχα στο CN-PPP.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΓΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΑΤΩΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΣΤΟ ΜΠΛΕ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CN-PPP



Σχήμα 8-4: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας- τάσης από OLEDs όπου το ενεργό στρώμα είναι σέκτο CN-PPP, 15 % κ.β. TPS-triflate και 30 % κ.β. TPS-triflate στο CN-PPP.

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι, στις διατάξεις που βασίστηκαν στο συμπολυμερές F8BT και συζητήθηκαν στο προηγούμενο Κεφάλαιο 7 δεν παρατηρήθηκε τέτοιου είδους εξάρτηση της τάσης ανοίγματος της καμπύλης φωτεινότητας και πυκνότητας ρεύματος από τη συγκέντρωση του άλατος, αλλά αντίθετα σε εκείνη την περίπτωση, η διαφορά εντοπίστηκε μόνο στη σύγκριση με τις τιμές της διάταξης αναφοράς και όχι μεταξύ των διατάξεων με διαφορετική συγκέντρωση του TPS-triflate. Αυτή η διαφοροποίηση του συστήματος CN-PPP:TPS-triflate από το F8BT:TPS-triflate αναδεικνύει ότι τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου μπορούν να συνεισφέρουν στην έγχυση και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων αν αυτό είναι ενεργειακά εφικτό, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.



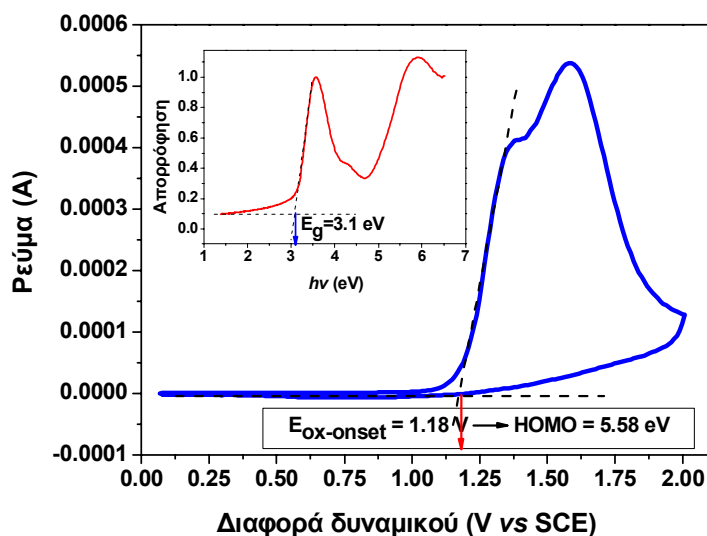
Σχήμα 8-5: Καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας (γεμάτα σύμβολα) και απόδοσης ισχύος (ανοιχτά σύμβολα) των OLEDs με ενεργό στρώμα 0 %, 15 % και 30 % κ.β. TPS-triflate στο CN-PPP.

Άμεσο αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων στις διατάξεις που περιέχουν τα άλατα TPS σε σχέση με την OLED αναφοράς (Σχήμα 8-5). Κατ' αρχήν, είναι εμφανές, ότι σε όλη την περιοχή τάσεων οι αποδόσεις είναι μεγαλύτερες παρουσία του άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου. Η βελτίωση γίνεται πιο ξεκάθαρη αν, για παράδειγμα, εστιάσουμε σε μία τάση λειτουργίας, π.χ. τα 14 V, και συγκρίνουμε τις αποδόσεις φωτεινότητας και ισχύος για τις τρεις διαφορετικές διατάξεις κατά μήκος της κατακόρυφης διακεκομμένης γραμμής στο Σχήμα 8-5.

Προκύπτει ότι οι αποδόσεις της διάταξης με 30 % TPS-triflate είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές της διάταξης αναφοράς που δεν περιέχει το άλας.

8.2.3 Ενεργειακό διάγραμμα – Μηχανισμός

Η ενέργεια του LUMO του CN-PPP υπολογίστηκε ίση με 2.5 ± 0.1 eV αφαιρώντας την τιμή του ενεργειακού χάσματος, $E_g \sim 3.1$ eV, όπως αυτό προκύπτει από το φάσμα απορρόφησης (ένθετο γράφημα στο Σχήμα 8-6), από την ενέργεια του HOMO του που ισούται με 5.6 ± 0.1 eV, όπως καθορίστηκε με βάση το κυκλικό βολταμογράφημα (Σχήμα 8-6), ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6, § 6.2.1 και συμφωνεί με τιμές της βιβλιογραφίας [2,4].



Σχήμα 8-6: Κυκλικό βολταμογράφημα, όπου φαίνεται ο υπολογισμός της ενέργειας του HOMO από το δυναμικό οξειδωσης του CN-PPP. Οι τιμές της διαφοράς δυναμικού δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα (SCE). Στο ένθετο παρίσταται το φάσμα απορρόφησης του CN-PPP, απ' όπου προκύπτει η τιμή του ενεργειακού χάσματος.

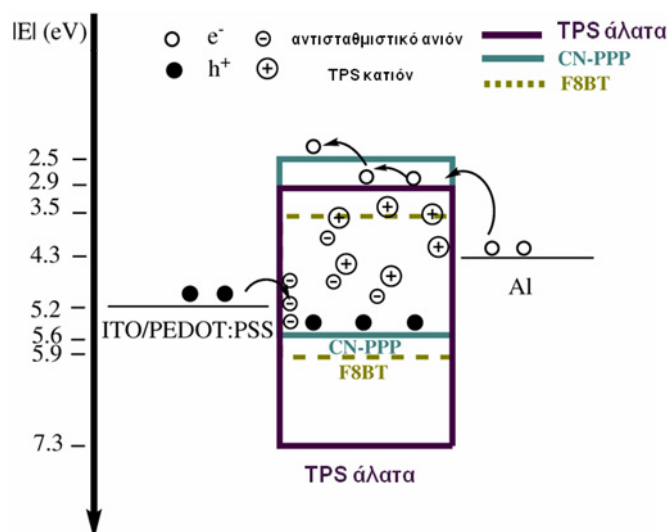
Το κυκλικό βολταμογράφημα δείχνει τη μη αντιστρεπτή οξείδωση του πολυμερικού υμενίου CN-PPP σε υπόστρωμα Γυαλί/ITO κατά τη θετική φορά σάρωσης του δυναμικού. Η αναγωγή του υμενίου (και συνεπώς ο απευθείας ηλεκτροχημικός καθορισμός της ενέργειας LUMO, όπως έγινε με το F8BT) δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί, γιατί αυτή υπερκαλύπτεται από την αναγωγή του ITO που συμβαίνει σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού. Το LUMO του TPS-triflate υπολογίστηκε επίσης με κυκλική βολταμετρία στα περίπου 2.9 eV [8,9] (βλ. και Κεφάλαιο 10, § 10.3.3). Στο παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα έχουν προστεθεί (με διακεκομμένες) και τα ενεργειακά επίπεδα του F8BT για λόγους σύγκρισης των δύο συστημάτων.

Στο Σχήμα 8-7 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα των OLEDs που κατασκευάστηκαν με βάση τα μίγματα CN-PPP:TPS-άλατα και ο προτεινόμενος μηχανισμός που εξηγεί τη λειτουργία των συγκεκριμένων διατάξεων. Για το σκέτο πολυμερές CN-PPP, λαμβάνοντας υπόψη τον ενεργειακό φραγμό σε κάθε ηλεκτρόδιο, φαίνεται ότι αυτός είναι μικρότερος στη διεπιφάνεια ανόδου (ITO/PEDOT:PSS)/πολυμερούς, $\Delta\phi_h \approx 0.4$ eV, απ' ότι στη διεπιφάνεια πολυμερούς/καθόδου, $\Delta\phi_e \approx 1.8$ eV. Αυτό σημαίνει ότι σε πολύ χαμηλές τάσεις αναμένεται να κυριαρχεί το ρεύμα οπών. Συνεπώς, η τάση ανοίγματος της χαρακτηριστικής καμπύλης ρεύματος-τάσης αντικατοπτρίζει τη μεταβολή στην

ενεργειακή κατάσταση αυτής ακριβώς της διεπιφάνειας και η μείωσή της για αυξανόμενη συγκέντρωση του άλατος μεταφράζεται ως μείωση του ενεργειακού φραγμού για την έγχυση των οπών. Αυτό το φαινόμενο ήταν αναμενόμενο με βάση την εμπειρία που αποκομίστηκε από τη μελέτη και την ανάλυση του συστήματος που βασίστηκε στο πράσινο συμπολυμερές F8BT, και αναπτύχθηκε εκτενώς στο προηγούμενο Κεφάλαιο 7. Έτσι, και σε αυτό το πολυμερικό σύστημα φαίνεται ότι με την εφαρμογή τάσης, το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο κοντά στην άνοδο ανακατανέμεται λόγω της κίνησης προς εκείνη την κατεύθυνση των τριφλικών ανιόντων και της συσσώρευσής τους στην εν λόγω διεπιφάνεια, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του φραγμού δυναμικού για την έγχυση των οπών.

Επιπρόσθετα, και σε αντιστοιχία με όσα έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, § 1.3, η εκπομπή φωτός από μια τέτοια διάταξη OLED προϋποθέτει ικανή έγχυση και από τα δύο ηλεκτρόδια καθώς και αποδοτική μεταφορά τους στη ζώνη εκπομπής. Όπως αναφέρθηκε πριν, η έγχυση ηλεκτρονίων στο εν λόγω σύστημα είναι σχετικά προβληματική λόγω του μεγάλου φραγμού δυναμικού στην κάθοδο, $\Delta\phi_e \approx 1.8$ eV. Από το ενεργειακό διάγραμμα προκύπτει ότι το LUMO των TPS-αλάτων βρίσκεται περίπου 0.4 eV χαμηλότερα από αυτό του πολυμερούς και 1.4 eV πάνω από το έργο εξόδου του Αλουμινίου. Αυτό σημαίνει ότι μειώνεται ο ενεργειακός φραγμός για την έγχυση των ηλεκτρονίων, $\Delta\phi'_e \approx 1.4$ eV, παρέχοντας επομένως διαθέσιμες θέσεις για τη μεταπήδηση (hopping) των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την πιο αποδοτική τους μεταφορά στον κυρίως όγκο του υμενίου. Συνεπώς, η τάση ανοίγματος της καμπύλης φωτεινότητας μπορεί να αντιστοιχιστεί άμεσα με την περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε τριφαινυλοσουλφώνιο. Η παρατηρηθείσα εξάρτηση της καμπύλης πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης από τη συγκέντρωση του άλατος υποδηλώνει ότι τα μόρια του TPS-triflate συνεισφέρουν στην έγχυση και στη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο πολυμερικό υμένιο.

Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με τα όσα έχουν αναφερθεί έως τώρα για το ρόλο που παίζουν η θέση των ενεργειακών επιπέδων και η χημική δομή του μορίου τριφαινυλοσουλφωνίου στο μηχανισμό λειτουργίας της διόδου. Έτσι, στην περίπτωση του F8BT ως ενεργό στρώμα, το LUMO του πολυμερούς βρίσκεται πιο κοντά στο έργο εξόδου του Αλουμινίου, συνεπώς η έγχυση και μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται κατά προτίμηση μέσω των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ το TPS δε λαμβάνει ρόλο σε αυτές τις διεργασίες, γι' αυτό και δεν παρατηρείται μεγάλη μεταβολή της τάσης ανοίγματος και λειτουργίας με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος στην πολυμερική μήτρα.



Σχήμα 8-7: Ενεργειακό διάγραμμα της OLED με δομή ITO/PEDOT:PSS/15% TPS-άλας στο CN-PPP/Al, όπου αναπαρίσταται επίσης σχηματικά ο προτεινόμενος μηχανισμός λειτουργίας της διάταξης.

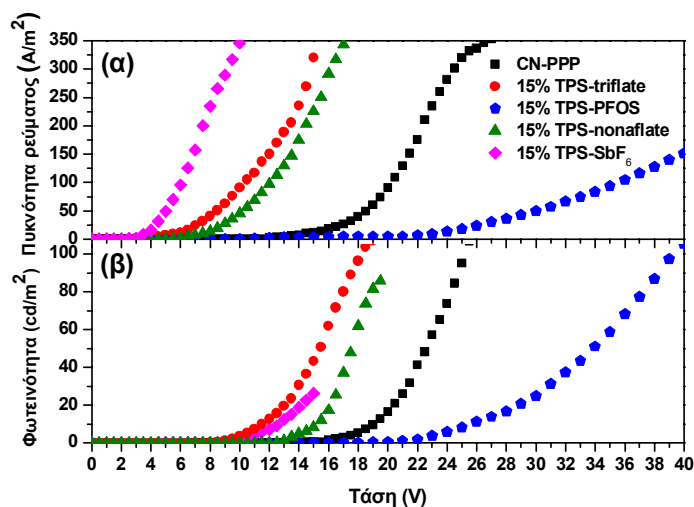
8.2.4 Επίδραση του ανιόντος του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα ηλεκτροοπτικά χαρακτηριστικά των διόδων

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του ανιόντος στα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διόδων. Συγκρίθηκαν τέσσερα διαφορετικά άλατα, τα οποία είχαν όλα το ίδιο κατιόν τριφαινυλοσουλφονίου και διαφορετικό ανιόν. Τα ανιόντα είχαν παρόμοια χημική σύσταση και διέφεραν ουσιαστικά ως προς το μέγεθος της φθοριωμένης αλυσίδας. Γενικά, έχει βρεθεί ότι στα ιοντικά συστήματα, το μέγεθος των ιόντων σχετίζεται άμεσα με την ευκίνησή τους και συνεπώς παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική λειτουργία των διατάξεων, καθώς επηρεάζει όχι μόνο την ενεργειακή κατανομή στις διεπιφάνειες αλλά και τις ιδιότητες μεταφοράς φορτίου στον κυρίως όγκο του στρώματος εκπομπής [10-12]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση που μελετάται εδώ, σαν μια πρώτη παρατήρηση μπορεί να λεχθεί ότι το ανιόν επηρεάζει αισθητά την αναμιξιμότητα του άλατος με το πολυμερές, άρα και την ποιότητα του προκύπτοντος υμενίου, όπως φάνηκε από τις εικόνες της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης. Με αυτά τα δεδομένα, επιλέχθηκε να γίνει η σύγκριση των διατάξεων με βάση την ίδια κατά βάρος συγκέντρωση (15 %) των αλάτων στην πολυμερική μήτρα CN-PPP, εφόσον στη συγκέντρωση αυτή σχηματίζονται σχετικά λεία υμένα και επιτυγχάνονται καλές αποδόσεις στις διατάξεις εκπομπής φωτός. Επιπλέον, είναι προφανές ότι τα διαφορετικά ανιόντα θα οδηγούν σε διαφορετικές μοριακές συγκεντρώσεις λόγω των διαφορετικών μοριακών βαρών, πράγμα το οποίο μεταφράζεται σε διαφορετική περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε τριφαινυλοσουλφόνιο. Αυτό λαμβάνεται υπόψιν στη συζήτηση και μάλιστα, στον Πίνακα 8-1, εκτός από τις κατά βάρος συγκεντρώσεις, δίνονται και οι αντίστοιχες μοριακές συγκεντρώσεις για να γίνει πιο εύκολα κατανοητή η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από κάθε δείγμα.

Η πιο προφανής υπόθεση, που αποτέλεσε και το σημείο εκκίνησης της ανάλυσης των αποτελεσμάτων, είναι ότι στα εν λόγω άλατα το ανιόν είναι πιο ευκίνητο από το κατιόν εξαιτίας του μικρότερου μεγέθους του. Για το PFOS (υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικό, perfluoro-1-octanesulfonate) ανιόν προφανώς και δεν ισχύει κάτι τέτοιο και χρησιμοποιήθηκε σκοπίμως ως αντιπαράδειγμα. Επίσης, το κατιόν τριφαινυλοσουλφονίου απαρτίζεται από τρεις βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι βρίσκονται σε διαφορετικό επίπεδο σε σχέση με το άτομο του θείου και έτσι προκύπτει μια συμπαγής (rigid) γεωμετρία στη βασική κατάσταση, που αναμένεται να κάνει το μόριο αυτό πιο δυσκίνητο από τα ανιόντα. Μια αίσθηση του μεγέθους των ιόντων δίνεται από τις τιμές της επιφάνειας van der Waals² [13], οι οποίες παρατίθενται επίσης στον Πίνακα 8-1. Από αυτές παρατηρείται ότι το ανιόν του εξαφθοροαντιμονίου (SbF_6^-) έχει το μικρότερο μοριακό όγκο (75 \AA^3), ακολουθούμενο από το τριφλικό ανιόν (triflate, 77 \AA^3) και από το εννιαφθορο-1-βουτυλοσουλφονικό (nonaflate, 118 \AA^3) ανιόν, ενώ το υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικό (PFOS) είναι πολύ μεγαλύτερο (235 \AA^3) σχεδόν ισομεγέθες με το TPS κατιόν (251 \AA^3) (για δομή βλ. Σχήμα 8-2). Συνεπώς, με την εφαρμογή μιας εξωτερικής διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια, τα ανιόντα αναμένεται να μετακινούνται λόγω του πεδίου προς την πλευρά της ανόδου, με επακόλουθο το σχηματισμό στην εν λόγω διεπιφάνεια ενός φορτίου χώρου που οδηγεί τελικά σε βελτιωμένη έγχυση οπών. Αντίθετα, τα κατιόντα αναμένεται να παραμένουν σχεδόν

² Η επιφάνεια van der Waals υπολογίστηκε με το λογισμικό HyperChem Professional 8.0 και αναπαριστούν τη μοναδιαία επιφάνεια μιας σφαιρικής ατομικής επιφάνειας που καθορίζεται από την ακτίνα van der Waals των ατόμων που αποτελούν το κάθε μόριο. Η επιφάνεια van der Waals περικλείει έναν όγκο που είθισται να ονομάζεται μοριακός όγκος, αν και στην πραγματικότητα και οι δύο αυτοί ορισμοί είναι μάλλον συμβατικές έννοιες παρά «πραγματικές» επιφάνειες και όγκοι μορίων. Τα νούμερα που υπολογίστηκαν με αυτόν τον τρόπο, αναφέρονται εδώ μόνο στα πλαίσια της μεταξύ τους σύγκρισης.

αμετακίνητα, ανεπηρέαστα από το πεδίο, σχετικά ομοιογενώς διασπαρμένα στο πολυμερικό υμένιο και να βοηθούν στην έγχυση των ηλεκτρονίων και τη μεταφορά τους στον κύριο όγκο του στρώματος εκπομπής.



Σχήμα 8-8: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs όπου το ενεργό στρώμα είναι σκέτο CN-PPP, 15 % κ.β. TPS-triflate, 15 % TPS-nonaflate, 15 % TPS-SbF₆ και 15 % TPS-PFOS στο CN-PPP.

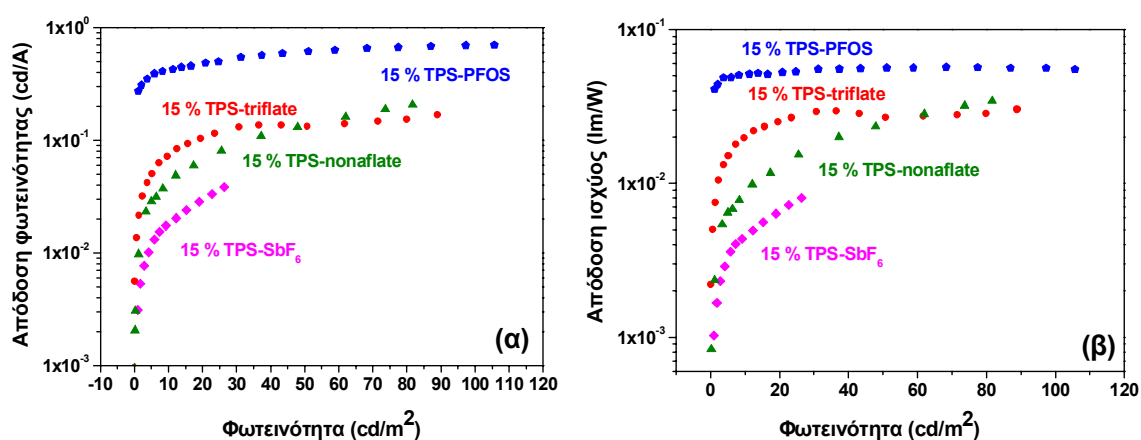
Οι χαρακτηριστικές καμπύλες $J-V$ και $L-V$ των OLEDs με 15 % κ.β. από το κάθε TPS-άλας αναμεμιγμένο στο CN-PPP παρουσιάζονται στο Σχήμα 8-8 και τα βασικά αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 8-1. Σε όλες τις περιπτώσεις διατάξεων που περιέχουν άλατα TPS στο ενεργό στρώμα (εκτός του PFOS που θα συζητηθεί ως ξεχωριστή περίπτωση παρακάτω), η καμπύλη ρεύματος και φωτεινότητας έχει πιο απότομη κλίση ανόδου απ' ό,τι η διάταξη αναφοράς, πράγμα το οποίο αποτελεί ξεκάθαρη ένδειξη της αυξημένης αγωγιμότητας αυτών των υμενίων. Βάσει του προαναφερθέντος μηχανισμού, παρατηρείται μια μείωση της τάσης ανοίγματος του ρεύματος με το μέγεθος του ανιόντος. Για παράδειγμα, η χαρακτηριστική καμπύλη $J-V$ του δείγματος με το TPS-SbF₆ ανοίγει στα 2.5 V και η κλίση της είναι σχεδόν κατακόρυφη, ενώ η ανόρθωση της καμπύλης με το TPS-PFOS ξεκινάει στα 22 V και η κλίση της είναι πολύ μικρότερη, αντιστοιχώντας σε μεγαλύτερη αντίσταση.

Η χαμηλότερη τάση ανοίγματος, V_{on} , για την καμπύλη φωτεινότητας-τάσης επιτυγχάνεται για τη διάταξη με το 15 % TPS-triflate κι είναι ίση με 9 V. Η διάταξη αυτή περιέχει το υψηλότερο ποσοστό τριφαινυλοσουλφώνιου, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8-1. Ακολουθείται στενά από την OLED με 15 % TPS-SbF₆, $V_{on} = 9.5$ V, της οποίας το ποσοστό TPS είναι ελαφρώς μικρότερο. Συνεπώς, από τα παραπάνω αναδεικνύεται ότι η διάταξη με το μίγμα 15 % TPS-triflate:CN-PPP παρουσιάζει τα καλύτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά, αφού παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές φωτεινότητας και έχει πολύ χαμηλές τάσεις ανοίγματος και λειτουργίας. Αυτά αποδίδονται τόσο στην καλή ποιότητα του υμενίου που απορρέει από την ομοιογενή διασπορά του άλατος αυτού στην πολυμερική μήτρα όσο και στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα αυτού του υμενίου σε τριφαινυλοσουλφώνιο (συγκριτικά με τα άλλα άλατα στην ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα), τα οποία οδηγούν τελικά σε βελτιωμένη έγχυση και μεταφορά των ηλεκτρονίων και των οπών. Η OLED με το TPS-nonaflate παρουσιάζει λίγο χειρότερη συμπεριφορά από αυτή με το TPS-triflate (αν και συνεχίζει να είναι καλύτερη από την OLED αναφοράς), προφανώς λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του ανιόντος και στο μικρότερο ποσοστό TPS. Τέλος, η μάλλον φτωχή

φωτεινότητα της OLED με το ανιόν SbF_6^- εξηγείται βάσει του μηχανισμού απόσβεσης από το «βαρύ» άτομο Sb [14].

Πίνακας 8-1: Ιδιότητες διατάξεων OLED βασισμένες στα μίγματα 15 % κ.β. TPS-άλας:CN-PPP

Τύπος ανιόντος	Μέγεθος ανιόντος (\AA^3)	Περιεκτικότητα άλατος σε TPS (% mol)	Τάση ανοίγματος ρεύματος (V)	Τάση ανοίγματος φωτεινότητας (V)	Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (A/m^2)	Μέγιστη φωτεινότητα (cd/m^2)	Μέγιστη απόδοση φωτεινότητας/ ισχύος ($\text{cd/A}/(\text{lm/W})$)
SbF_6^-	75	3	2.5	9.5	684	26	0.038/0.008
triflate	77	3.6	3.5	9	528	108	0.29/0.045
nonaflate	118	2.6	6	13	394	88	0.23/0.036
PFOS	235	1.7	22	21	151	105	0.7/0.056



Σχήμα 8-9: Καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας (α) και απόδοσης ισχύος (β) των OLEDs με δομή ITO/ PEDOT:PSS/ 15 % TPS-άλας στο CN-PPP/ Al για TPS-άλατα με διαφορετικά ανιόντα.

Στο Σχήμα 8-9 παρατίθενται προς σύγκριση οι αποδόσεις των OLED συναρτήσει του τύπου του ανιόντος. Όπως αναμένεται, η διάταξη με το TPS- SbF_6 έχει τη χαμηλότερη απόδοση εξαιτίας της απόσβεσης του φωτός που προκαλείται από το άτομο του Sb. Οι αποδόσεις των διατάξεων με το TPS-triflate είναι λίγο καλύτερες από αυτές με το TPS-nonaflate, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

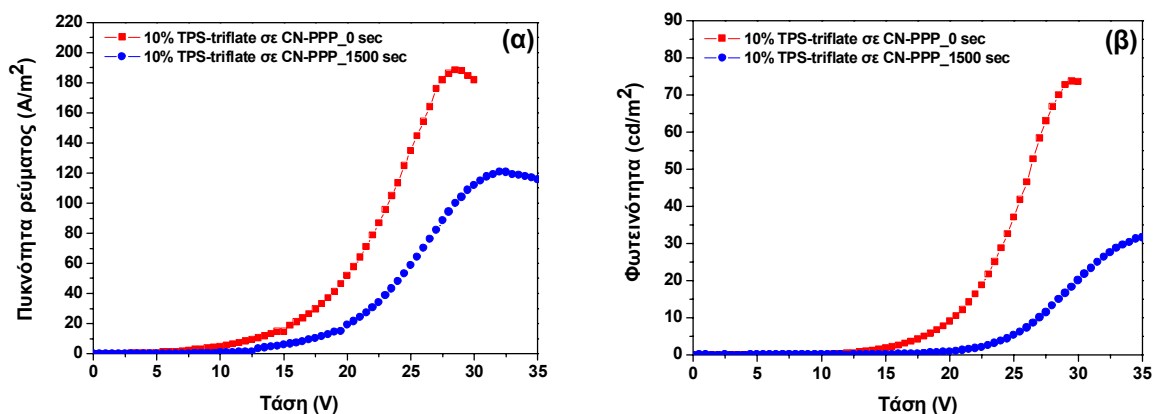
Στρέφοντας τώρα την προσοχή στην OLED με το TPS-PFOS, παρατηρείται, όπως προαναφέρθηκε, μια αρκετά λιγότερο απότομη άνοδος στην καμπύλη $J-V$ που μαρτυράει αυξημένη αντίσταση σε αυτό το υμένιο. Αυτό είναι επακόλουθο, από τη μία του μεγάλου μεγέθους του ανιόντος αυτού που το καθιστά εξαιρετικά δυσκίνητο αλλά και της πολύ κακής αναμιξιμότητας της μακράς υδρόφοβης φθοριωμένης αλυσίδας $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ του PFOS με το CN-PPP, η οποία προκαλεί το διαχωρισμό του άλατος από τον κύριο όγκο του υμενίου και τη συσσώρευσή του στην επιφάνεια, όπως καταδεικνύουν και τα αποτελέσματα AFM. Το ενδιαφέρον αυτού του υλικού εστιάζεται στις πολύ καλές και σταθερές αποδόσεις - καλύτερες από όλα τα άλλα άλατα - που παρουσιάζουν οι αντίστοιχες διατάξεις, παρά το γεγονός ότι οι τάσεις λειτουργίας είναι υψηλές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8-9 και τον Πίνακα 8-1). Αυτό εξηγείται βασικά από τις μικρές πυκνότητες ρεύματος λόγω της χαμηλότερης αγωγιμότητας των συγκεκριμένων υμενίων, ενώ επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση του TPS που έχει συσσωρευτεί στη διεπιφάνεια πολυμερούς/καθόδου πιθανότατα ενισχύει την έγχυση των ηλεκτρονίων αλλά και παρεμποδίζει τη διέλευση των οπών λόγω του πολύ βαθιού επιπέδου HOMO του

τριφαινυλοσουλφώνιου, το οποίο βρίσκεται σε ενέργεια περίπου 7.3 eV, καταλήγοντας τελικά σε ισορροπία φορέων στην OLED και υψηλές αποδόσεις. Συνεπώς, συνάγεται από τα παραπάνω ότι η αρκετά διαφορετική συμπεριφορά των διατάξεων με το TPS-PFOS δε σχετίζεται τόσο με την κίνηση του ανιόντος αυτού αλλά μάλλον με την καλύτερη έγχυση και μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω του αυθόρμητα σχηματιζόμενου διεπιφανειακού στρώματος TPS στην κάθοδο.

8.2.5 Φωτοχημική σταθερότητα διατάξεων βασισμένων σε μίγμα πολυμερούς:άλατος τριφαινυλοσουλφώνιου μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία

Ως γνωστόν, τα άλατα τριφαινυλοσουλφώνιου είναι φωτοχημικά ενεργά μόρια, στα οποία μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (<280 nm) λαμβάνει χώρα φωτοχημική αντίδραση, όπου παράγονται μεταξύ άλλων προϊόντων και κατιόντα υδρογόνου, γι' αυτό και εμπίπτουν στην κατηγορία υλικών γνωστών στην τεχνολογία της φωτολιθογραφίας ως φωτοπαραγωγοί οξέος (βλ. Κεφάλαιο 3). Συνεπώς, παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της σταθερότητας των διατάξεων που περιέχουν άλατα τριφαινυλοσουλφώνιου έναντι έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης για δύο ίδιες διατάξεις, η μία χωρίς έκθεση και η άλλη μετά από έκθεση για 1500 sec σε ακτινοβολία 249 nm (εκεί που η απορρόφηση του TPS-triflate είναι μέγιστη) αμέσως μετά την επιστροφή του ενεργού υμενίου και πριν την τοποθέτηση στο θάλαμο κενού για την εναπόθεση του Αλουμινίου, παρουσιάζονται στο Σχήμα 8-10.



Σχήμα 8-10: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs με ενεργό στρώμα 10 % κ.β. TPS-triflate στο CN-PPP χωρίς έκθεση (κόκκινα τετράγωνα) και μετά από έκθεση σε ακτινοβολία 249 nm για χρόνο 1500 sec (μπλε κύκλοι).

Παρατηρείται ότι τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των εκτεθειμένων διατάξεων έχουν χειροτερέψει σε σχέση με αυτά των μη εκτεθειμένων. Η μεταβολή στην καμπύλη φωτεινότητας είναι πιο έντονη απ' ό,τι στην καμπύλη ρεύματος. Αυτό πιθανόν να μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Με την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία το τριφαινυλοσουλφώνιο διασπάται σε διάφορα προϊόντα. Μεταξύ των πιθανών προϊόντων του συγκεκριμένου άλατος είναι το τριφλικό οξύ ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}^+$) και διφαινυλοσουλφίδια, βενζοθειοδιφαινύλια, βενζόλιο ή διάφορες ρίζες τους. Έτσι, ενώ πρακτικά ο αριθμός των ιόντων δεν αλλάζει (μάλιστα το δυσκίνητο κατιόν του τριφαινυλοσουλφώνιου έχει αντικατασταθεί από το πλέον ευκίνητο υδρογονοκατιόν), τα προϊόντα της φωτοχημικής αντίδρασης

ενδέχεται να παρεμποδίζουν τη μεταφορά των φορέων στο πολυμερικό υμένιο. Επιπλέον, οι παραγόμενες ρίζες μπορεί να αντιδρούν με τις πολυμερικές αλυσίδες, διακόπτοντας έτσι τη συζυγία και μειώνοντας περαιτέρω τόσο τη μεταφορά των φορέων όσο και την επανασύνδεσή τους, καθώς μπορεί να συμβάλλουν και στην θερμική αποδιέγερση (quenching) των εξιτονίων. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν πρόσφατα και από την ομάδα του Edman στο Πανεπιστήμιο της Umea στη Σουηδία [15] κατά την έκθεση ενός συμπολυμερούς κίτρινου χρώματος σε υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος 365 nm με σκοπό τη δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking) και την ακινητοποίηση των ιόντων σε μια πολυμερική διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού εκπομπής φωτός (PLEC). Τέλος, το ίδιο το πολυμερές μπορεί να φθείρεται από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, όπως είναι γνωστό ότι συμβαίνει στα παράγωγα των πολυφαινολοβινυλενίων με αποτέλεσμα τη δημιουργία καρβονυλίων και τη διάσπαση της συζυγίας λόγω της φωτοξείδωσης του πολυμερούς [16].

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, θεωρείται ότι το παρόν σύστημα πλεονεκτεί, καθώς τα παράγωγα του πολυ(φαινολενίου) είναι εν γένει φωτοχημικά σταθερότερα και η φωτοχημική αντίδραση του άλατος συμβαίνει σε μήκη κύματος αρκετά χαμηλότερα (<280 nm), που σημαίνει ότι στην πράξη, εφόσον κατά τη λειτουργία της η διάταξη θα είναι εγκιβωτισμένη σε γυάλινη ή πλαστική «θήκη», η υπεριώδης ακτινοβολία του περιβάλλοντος θα απορροφάται από το γυαλί ή το πλαστικό και δε θα φτάνει στο ενεργό υλικό της διάταξης.

8.3 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό δείχτηκε ότι τα άλατα τριφαινολοσουλφωνίου μπορούν να ενσωματωθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο ενεργό στρώμα οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και να υποβοηθήσουν την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων στον κύριο όγκο του πολυμερικού υμενίου, όχι μόνο εκμεταλλευόμενοι την ιοντική τους φύση αλλά επίσης εξαιτίας της ευθυγράμμισης των ενεργειακών τους επιπέδων με αυτά του πολυμερούς και με τα ηλεκτρόδια. Σε αυτή τη βάση αποδείχτηκε ότι τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των OLEDs, που βασίζονται σε ένα πολυμερές μεγάλου ενεργειακού χάσματος, μπορούν να βελτιωθούν μέσω της ανακατανομής του ηλεκτρικού πεδίου λόγω της συσσώρευσης των ανιόντων στην άνοδο και το σχηματισμό σε εκείνη τη διεπιφάνεια ενός φορτίου χώρου αλλά και εξαιτίας της καλύτερης έγχυσης και μεταφοράς των ηλεκτρονίων από την κάθοδο στον κυρίως όγκο του υμενίου, οδηγώντας έτσι σε σημαντικά μειωμένες τιμές τάσεων λειτουργίας. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό για οικονομικές και ενεργειακά αποδοτικές διατάξεις εκπομπής φωτός.

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος τύπος διατάξεων που παρουσιάστηκαν δεν υπάγεται στη κατηγορία των πολυμερικών ηλεκτροχημικών κελιών εκπομπής φωτός (PLECs) που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 1, § 1.5.2.3, καθώς διαφοροποιείται από τα τελευταία στα ακόλουθα σημεία:

1. Πρόκειται για δυαδικά και όχι τριαδικά συστήματα, καθώς δεν περιέχουν κάποιο υλικό που να υποβοηθά την αγωγή των ιόντων, όπως π.χ. το πολυ(αιθυλενοξειδίο) που χρησιμοποιείται κατά κανόνα στα PLECs.
2. Οι διατάξεις με τα άλατα δεν παρουσίασαν σημαντική χρονική καθυστέρηση στο άναμμά τους, η οποία ήταν της τάξης των δευτερολέπτων, γρηγορότερα ακόμα και από τους χρόνους απόκρισης που αναφέρθηκαν πρόσφατα π.χ. για συστήματα συζευγμένων πολυηλεκτρολυτών που

χρησιμοποιήθηκαν ως λεπτά στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων (EILs) σε πολυμερικές διατάξεις εκπομπής φωτός (PLEDs) [17].

3. Οι διατάξεις δεν υποβλήθηκαν σε κανενός είδους προεργασία (π.χ. θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία ή εφαρμογή σταθερής τάσης για κάποιο χρονικό διάστημα) και παρ' όλα αυτά η μείωση της τάσης ανοίγματος, όπως παρουσιάστηκε στα παραπάνω αποτελέσματα, ήταν ορατή από την πρώτη σάρωση των δυναμικών.
4. Η τάση ανοίγματος της καμπύλης φωτεινότητας δεν ισούται σε καμία διάταξη με το λόγο E_g/e , που για το συγκεκριμένο πολυμερές είναι 3.1 V, πράγμα που σημαίνει ότι δε σχηματίζονται ωμικές επαφές και στις δύο διεπιφάνειες του πολυμερούς με τα ηλεκτρόδια, όπως συμβαίνει στα PLECs, γεγονός το οποίο συνάδει με την υπόθεση που έγινε για το κατιόν του TPS, ότι δηλαδή παραμένει σχετικά αμετακίνητο με το πεδίο.

Επιπρόσθετα, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου που παρουσιάστηκαν εδώ πλεονεκτούν έναντι άλλων ανόργανων αλάτων (π.χ. $FeCl_3$, $LiBr$) [18,19] ή οργανικών αλάτων (π.χ. οι γνωστοί από την ηλεκτροχημεία συνήθεις φέροντες ηλεκτρολύτες Bu_4NPF_6 , Bu_4NBF_4 , TEAP, κ.ά.) [20-22] που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε μίγματα με συζευγμένα πολυμερή, τα οποία κατά κανόνα υποβάλλονται σε θερμική ή ηλεκτρική προεργασία με σκοπό την «ενεργοποίηση» των ιόντων [23,24]. Αυτή η απόκλιση από την τυπική συμπεριφορά των διατάξεων που εμπεριέχουν ιόντα θα μπορούσε να αποδοθεί στην ενδογενή αγωγιμότητα των κατιόντων τριφαινυλοσουλφωνίου που πηγάζει από τους βενζολικούς δακτυλίους που τα απαρτίζουν, καθώς επίσης και στην πολύ καλή αναμιξιμότητα κάποιων TPS-αλάτων με τα συζευγμένα πολυμερή, ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις, που απορρέει από τον οργανικό χαρακτήρα των αλάτων.

Συμπερασματικά, τα οργανικά άλατα σουλφωνίου αποτελούν μια ελκυστική κατηγορία ιοντικών ενώσεων που μπορούν να ενσωματωθούν στο ενεργό στρώμα οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και να βελτιώσουν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Επιπλέον, οι δυνατότητες που παρέχουν για ανεξάρτητη τροποποίηση του ανιόντος ή του κατιόντος και συνεπώς της αναμιξιμότητάς τους με το πολυμερές ή/και των ενεργειακών τους επιπέδων αντίστοιχα, διευκολύνουν την περαιτέρω και σε βάθος μελέτη και κατανόηση των μηχανισμών έγχυσης και μεταφοράς φορέων με σκοπό τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών αυτών σε διατάξεις εκπομπής φωτός.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. Z. Chen, Y. D. Jin, R. S. Xu, B. X. Peng, H. Desseyn, J. Janssens, P. Heremans, G. Borghs, and H. Geise, *Synthetic Metals* **139**, 529 (2003).
2. Y. D. Jin, H. Z. Chen, P. L. Heremans, K. Aleksandrak, H. J. Geise, G. Borghs, and M. Van der Auweraer, *Synthetic Metals* **127**, 155 (2002).
3. L. Pandey and M. Van der Auweraer, *Journal of Applied Physics* **110**, 53712 (2011).
4. Y. Yang, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics* **79**, 934 (1996).
5. Y. Yi, R. Ayothi, Y. Wang, M. Q. Li, G. Barclay, R. Sierra-Alvarez, and C. K. Ober, *Chemistry of Materials* **21**, 4037 (2009).
6. J. L. Lenhart, R. L. Jones, E. K. Lin, C. L. Soles, W. L. Wu, D. A. Fischer, S. Sambasivan, D. L. Goldfarb, and M. Angelopoulos, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **20**, 2920 (2002).
7. V. M. Prabhu, S. Sambasivan, D. Fischer, L. K. Sundberg, and R. D. Allen, *Applied Surface Science* **253**, 1010 (2006).
8. F. D. Saeva and B. P. Morgan, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4121 (1984).
9. F. D. Saeva, D. T. Breslin, and P. A. Martic, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 1328 (1989).
10. L. Edman, D. Moses, and A. J. Heeger, *Synthetic Metals* **138**, 441 (2003).
11. R. Q. Yang, H. B. Wu, Y. Cao, and G. C. Bazan, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 14422 (2006).
12. A. Garcia, Y. Jin, J. Z. Brzezinski, and T. Q. Nguyen, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 22309 (2010).
13. A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry* **68**, 441 (1964).
14. J. A. Kemlo and T. M. Shepherd, *Chemical Physics Letters* **47**, 158 (1977).
15. S. Tang and L. Edman, *Electrochimica Acta* **56**, 10473 (2011).
16. F. J. J. Janssen, L. J. van Ijzendoorn, H. F. M. Schoo, J. M. Sturm, G. G. Andersson, A. W. D. van der Gon, H. H. Brongersma, and M. J. A. de Voigt, *Synthetic Metals* **131**, 167 (2002).
17. C. Hoven, R. Yang, A. Garcia, A. J. Heeger, T. Q. Nguyen, and G. C. Bazan, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 10976 (2007).
18. D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, and B. Francois, *Applied Physics Letters* **67**, 1659 (1995).
19. W. Zhao and J. M. White, *Applied Physics Letters* **87**, 103503 (2005).
20. C. C. Yap, M. Yahaya, and M. M. Salleh, *Current Applied Physics* **9**, 722 (2009).
21. Y. Sakuratani, M. Asai, M. Tokita, and S. Miyata, *Synthetic Metals* **123**, 207 (2001).
22. E. Itoh, T. Yamashita, and K. Miyairi, *Journal of Applied Physics* **92**, 5971 (2002).
23. S. S. Oh, J. H. Park, S. W. Kim, and B. C. Park, *Journal of Applied Physics* **102**, 74503 (2007).
24. Y. Shao, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Advanced Materials* **19**, 365 (2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9:

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΟΔΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ ΜΕΣΩ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (ELECTROPLEX)

9.1 Εισαγωγή - Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στο Κεφάλαιο 2, § 2.2.2, αναφέρθηκε ότι η διέγερση ενός πολυμερούς, είτε αυτή γίνεται οπτικά (με φως) είτε ηλεκτρικά (με έγχυση φορέων), οδηγεί στο σχηματισμό μιας ουδέτερης διεγερμένης κατάστασης, το «ουδέτερο εξιτόνιο πολαρονίου» (neutral polaron exciton), το οποίο αποδιεγειρόμενο εκπέμπει φως. Παρόλα αυτά, στα συστήματα που περιλαμβάνουν οργανικά υλικά, όπως στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός που μελετώνται σε αυτή τη διατριβή, δύνανται να δημιουργηθούν περισσότεροι τύποι διεγερμένων καταστάσεων, οι οποίοι και παρουσιάζονται εν συντομία παρακάτω.

9.1.1 Τύποι μοριακών διεγέρσεων: εξιτόνια

Η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα ουδέτερο άτομο ή μόριο δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, το οποίο, ανάλογα με την ισχύ των διατομικών ή διαμοριακών δυνάμεων, μπορεί τελικά είτε να διαχωριστεί σε ελεύθερους φορείς (μηχανισμός φωτοαγωγιμότητας που διέπει τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών κελιών) είτε να δημιουργήσει ένα εξιτόνιο. Τα εξιτόνια κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την ακτίνα δράσης των δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης, r_c , που ασκούνται μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής (κάτι αντίστοιχο με την ακτίνα Bohr στα άτομα). Η ακτίνα δράσης Coulomb ορίζεται ως η ακτίνα στην οποία εξισώνεται η ηλεκτροστατική ενέργεια, E_c , με τη θερμική, E_{th} [1]:

$$E_c = E_{th} \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_c} = kT \rightarrow r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (9.1)$$

όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Έτσι, στους *ανόργανους ημιαγωγούς*, τα άτομα στον κρύσταλλο συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς. Αυτό, σε συνδυασμό και με την υψηλή διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon_r \approx 10-13$), συνεπάγεται το σχηματισμό ζωνών αγωγιμότητας/σθένους μεγάλου πλάτους, όπου το μέσο μήκος σκέδασης των φορέων (mean scattering length) είναι πολύ μεγαλύτερο από τη σταθερά του πλέγματος και από την ακτίνα δράσης Coulomb (π.χ. $r_c = 4.6$ nm για $\epsilon_r = 12$, $T = 295$ K). Έτσι, η οπτική διέγερση θα δημιουργήσει ελεύθερους φορείς ή ασθενώς δεσμικά εξιτόνια.

Αντίθετα, στους *οργανικούς μοριακούς κρυστάλλους*, οι μοριακές δομικές συστοιχίες συνδέονται με ασθενείς δυνάμεις τύπου van der Waals και η διηλεκτρική σταθερά είναι πολύ μικρότερη ($\epsilon_r \approx 3-4$), οδηγώντας σε πολύ στενότερες ζώνες αγωγιμότητας/σθένους, μέσο μήκος σκέδασης παρόμοιας έκτασης με τις διαμοριακές αποστάσεις και μεγάλη ακτίνα δράσης Coulomb (π.χ.

$r_c = 18.4$ nm για $\epsilon_r = 3$, $T = 295$ K). Στην περίπτωση αυτή, η οπτική διέγερση θα δημιουργήσει ισχυρά δεσμικά εξιτόνια από ισχυρά εντοπισμένα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών.

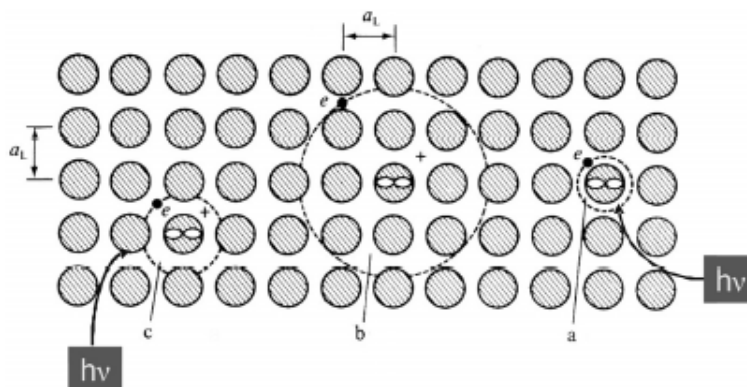
Τέλος, τα πολυμερή αποτελούν μια ενδιαμέση κατηγορία, καθώς αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μοριακές δομικές μονάδες (μονομερή), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, έχουν χαμηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς (παρόμοιες με αυτές των οργανικών κρυστάλλων) και η κυματοσυνάρτηση της διεγερμένης κατάστασης εκτείνεται σε περισσότερες μοριακές μονάδες (βλ. Κεφάλαιο 2, § 2.1.1 και § 2.2.2).

Συνοψίζοντας, οι διαφορετικοί τύποι εξιτονίων μπορούν να καταταχθούν ως εξής (βλ. Σχήμα 9-1 και Πίνακα 9-1):

α) **Εξιτόνια Mott-Wannier**: κατά κανόνα σχηματίζονται στους ισχυρά δεσμικούς ανόργανους ημιαγωγούς. Στα υλικά αυτά η μικρή δεσμική ενέργεια, $E_b \approx 0.01$ eV, και η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, που «θωρακίζει» (screens) το ηλεκτρικό πεδίο, οδηγούν σε μειωμένη ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και μεγάλη ακτίνα δράσης, >50 Å.

β) **Εξιτόνια Frenkel**: συναντώνται στα ασθενώς δεσμικά, μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals, οργανικά στερεά (π.χ. φουλερένια, ανθρακένια, τετρακένια κλπ.). Εδώ η σχετικά μεγάλη δεσμική ενέργεια, $E_b \geq 1$ eV, και η μικρή διηλεκτρική σταθερά οδηγούν σε ισχυρή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και σε πολύ μικρή ακτίνα δράσης, ~ 5 Å.

γ) **Εξιτόνια μεταφοράς φορτίου (charge transfer, CT)**: είναι ενδιαμέση κατάσταση των δύο παραπάνω τύπων εξιτονίων, εντοπίζονται σε ακτίνα 1-2 μοριακών αποστάσεων και συναντώνται στα συζευγμένα πολυμερή ($E_b \approx 0.5-0.7$ eV).



Σχήμα 9-1: Σχηματική αναπαράσταση των τύπων εξιτονίου που συναντώνται στα στερεά: (α) εξιτόνιο Frenkel σε οργανικά μόρια, (β) εξιτόνιο Mott-Wannier σε ανόργανους ημιαγωγούς και (γ) εξιτόνιο μεταφοράς φορτίου (charge transfer, CT) σε συζευγμένα πολυμερή [2].

Πίνακας 9-1: Τύποι εξιτονίων ανάλογα με το είδος του ημιαγωγού και χαρακτηριστικά αυτών

Ημιαγωγοί	Εξιτόνια	ϵ_r^a	r_c^b	r_{e-h}^{γ}	E_b
Ανόργανοι	Mott - Wannier	12	4.6 nm	5-10 nm	2.5-15 meV (0.0025-0.015 eV)
Οργανικοί	Frenkel	3	19 nm	<0.5 nm	1 eV
Συζευγμένα πολυμερή	Μεταφοράς φορτίου (charge transfer, CT)	3-4	13-20 nm	0.6-1 nm	0.5-0.7 eV

^a Τυπική/ενδεικτική τιμή διηλεκτρικής σταθεράς για κάθε τύπο ημιαγωγού.

^β Τιμή ακτίνας δράσης Coulomb που προκύπτει για τη διηλεκτρική σταθερά που δίνεται στην αριστερή στήλη.

^γ Μέση απόσταση ηλεκτρονίου-οπής.

9.1.2 Τύποι διαμοριακών διεγερμένων καταστάσεων

Εκτός από τις μοριακές (εξιτονικές) διεγερμένες καταστάσεις είναι συχνά εφικτές και έχουν παρατηρηθεί πειραματικά περιπτώσεις διαμοριακών διεγερμένων καταστάσεων που αποδιγειρόμενες εκπέμπουν ακτινοβολία. Τέτοιες καταστάσεις είναι τα *excimer*, *exciplex*, *electromer*, *electroplex* και διακρίνονται ανάλογα με το αν συμμετέχει ένα είδος μορίων (*excimer*, *electromer*) ή δύο διαφορετικά είδη μορίων (*exciplex*, *electroplex*) και ανάλογα με το αν σχηματίζονται μόνο με ηλεκτρική διέγερση (*electromer*, *electroplex*) ή τόσο με οπτική όσο και με ηλεκτρική διέγερση (*excimer*, *exciplex*) [2]. Συγκεκριμένα:

α) Τα διεγερμένα διμερή (**εξιμερή**, excited dimers ή **excimers**) αποτελούνται από ένα διεγερμένο μόριο που αλληλεπιδρά με ένα γειτονικό ουδέτερο μόριο που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η διαμοριακή ανταλλαγή ενέργειας διέγερσης ή φορτίου οδηγεί στο σχηματισμό των λεγόμενων τοπικών διεγερμένων διμερών (local excimers) ή διεγερμένων διμερών μεταφοράς φορτίου (charge transfer excimers), αντίστοιχα. Συνήθως τα διεγερμένα διμερή εμπεριέχουν χαρακτήρα και των δύο αυτών τύπων. Η ενέργεια των διεγερμένων διμερών (και άρα και το μήκος κύματος εκπομπής) εξαρτάται από την διαμοριακή αντίσταση και το σχετικό προσανατολισμό των δύο μορίων και γι' αυτό είναι τόσο μικρότερη (φάσμα μετατοπισμένο προς το κόκκινο) όσο περισσότερο χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου έχει το διεγερμένο διμερές, πράγμα που σημαίνει ότι η παρουσία τους είναι πιο έντονη στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας (EL) απ' ότι στα φάσματα φωτοφωταύγειας (PL). Η παρουσία διεγερμένων διμερών χαρακτηρίζεται από έντονα διευρυμένο φάσμα εκπομπής στην περιοχή των χαμηλών ενεργειών που υπερκαλύπτει και εξαφανίζει τυχόν προϋπάρχουσα δονητική δομή και η ένταση της εκπομπής τους ενισχύεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Τυπικά παραδείγματα μορίων στα οποία έχει παρατηρηθεί σχηματισμός διεγερμένων διμερών απλής και τριπλής κατάστασης είναι τα ανθρακένια και τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Λευκοχρύσου, αντίστοιχα, λόγω της επίπεδης γεωμετρίας τους.

β) Τα ηλεκτρικά διμερή (**ηλεκτρομερή**, electric dimers ή **electromers**) αποτελούν την ακτινοβολητική διασταύρωση ηλεκτρονίου-οπής, τα οποία βρίσκονται σε ενεργειακά επίπεδα κοντινών αλλά διαφορετικών μορίων, του ίδιου όμως χημικού είδους. Η δημιουργία τους προϋποθέτει την ύπαρξη ελεύθερων φορέων, γι' αυτό εμφανίζονται μόνο με ηλεκτρική διέγερση, όπου οπές και ηλεκτρόνια εγχέονται ανεξάρτητα το ένα του άλλου από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, και ευνοείται στα οργανικά υλικά με σημαντικό αριθμό τοπικών ατελειών πλέγματος. Χαρακτηρίζονται από εμφάνιση μικρής έντασης κορυφής στην περιοχή χαμηλότερων ενεργειών του φάσματος της βασικής (εξιτονικής) εκπομπής.

γ) Τα **διεγερμένα σύμπλοκα** (excited complexes ή **exciplexes**) σχηματίζονται σε μίγματα ενώσεων, όπου η μία ένωση είναι δότης ηλεκτρονίων (donor, D^+) και η άλλη δέκτης (acceptor, A^-). Το φάσμα εκπομπής του διεγερμένου συμπλόκου είναι ευρύ και χωρίς κάποια δομή, διαφέρει από το εξιτονικό φάσμα της καθεμιάς καθαρής ένωσης, ενώ το φάσμα φωτοφωταύγειας (PL) δεν ταυτίζεται απόλυτα με το φάσμα ηλεκτροφωταύγειας (EL), με το τελευταίο να έχει συνήθως πιο σύνθετη δομή.

δ) Τα **ηλεκτρικά σύμπλοκα** (electric complexes ή **electroplexes**) είναι τα αντίστοιχα των διεγερμένων συμπλόκων και αποτελούν την ακτινοβολητική διασταύρωση ηλεκτρονίου-οπής, τα οποία βρίσκονται σε ενεργειακά επίπεδα κοντινών αλλά διαφορετικών μορίων διαφορετικού χημικού τύπου. Η δημιουργία τους προϋποθέτει την ύπαρξη ελεύθερων φορέων, γι' αυτό εμφανίζονται μόνο με

ηλεκτρική διέγερση, όπου οπές και ηλεκτρόνια εγχέονται ανεξάρτητα το ένα του άλλου από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρικά σύμπλοκα μπορούν να θεωρηθούν ως διμοριακά είδη που δημιουργούνται στις διεπιφάνειες ενός δότη, D^+ , και ενός δέκτη, A^- , ηλεκτρονίων, των οποίων τα ενεργειακά επίπεδα είναι κατάλληλα μετατοπισμένα και τα φάσματά τους παρουσιάζουν εν γένει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Απουσία χαρακτηριστικών στα φάσματα απορρόφησης και φωτοφωταύγειας των μιγμάτων.
- Χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας, στην περιοχή χαμηλών ενεργειών και συγκεκριμένα με μέγιστο σε μήκος κύματος που αναλογεί στην ενεργειακή διαφορά του LUMO του δότη από το HOMO του δέκτη.
- Ισχυρή εξάρτηση της έντασης της κορυφής εκπομπής από την ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Συστήματα όπου η εκπομπή προέρχεται από ηλεκτρικό σύμπλοκο σχηματιζόμενο τόσο σε διεπιφάνειες διστρωματικών OLEDs όσο και σε μίγματα δότη-δέκτη έχουν παρατηρηθεί και μελετηθεί από διάφορες επιστημονικές ομάδες, για παράδειγμα μεταξύ ενώσεων θειοφαινίου [3], διαμίνης [4] ή καρβαζόλης που δρουν ως δότες και ενώσεων οξαδιαζόλης [5], φαινανθρολίνης [6], σιλόλης [7], κινολίνης [8] κ.ά. που παίζουν το ρόλο του δέκτη. Πρόσφατα, η συνδυασμένη ταυτόχρονη εκπομπή εξιτονίου και electroplex προτάθηκε για εφαρμογή σε χαμηλού κόστους οργανικές διόδους εκπομπής λευκού φωτός [9,10].

9.2 Σκοπός

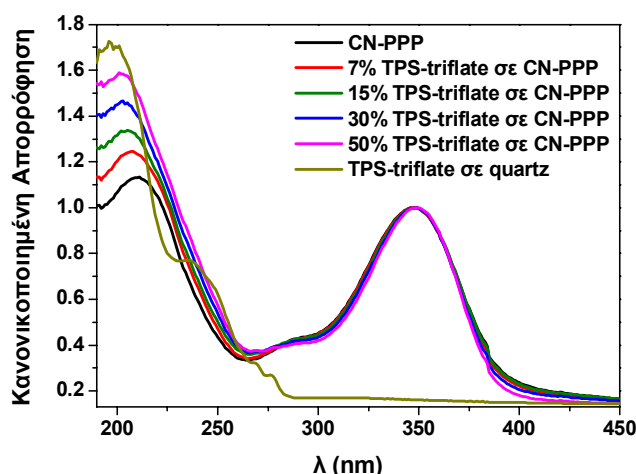
Στο προηγούμενο Κεφάλαιο 8 αναλύθηκαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διόδων που βασίστηκαν στα μίγματα αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου με το ημιαγωγικό πολυμερές πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλ-επτυλοξυ)-1,4-φαινυλένιο], (poly[2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene], CN-PPP), το οποίο λόγω του σχετικά μεγάλου ενεργειακού χάσματός του εκπέμπει στην μπλε περιοχή του φάσματος, και βρέθηκε ότι η προσθήκη των αλάτων ενίσχυσε την εκπομπή φωτός, μείωσε την τάση κατωφλίου και λειτουργίας, βελτιώνοντας συνολικά τη λειτουργία των διατάξεων. Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η επίδραση της προσθήκης των αλάτων στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων. Αναλύονται τα φάσματα απορρόφησης, φωτοφωταύγειας, καθώς και η κινητική της διεγερμένης κατάστασης με σκοπό να εξηγηθούν τα προκύπτοντα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας, τα οποία διαφέρουν αισθητά από αυτά του σκέτου πολυμερούς. Τελικά, η νέα κορυφή που παρατηρείται στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας αποδίδεται στο σχηματισμό ηλεκτρικού συμπλόκου που δημιουργείται από την ισχυρή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση των αλυσίδων του πολυμερούς με τα μόρια τριφαινυλοσουλφονίου. Το χρώμα της εκπομπής της διόδου μπορεί να τροποποιηθεί κατά βούληση μεταβάλλοντας κατάλληλα τη συγκέντρωση του άλατος στο μίγμα, τον τύπο του ανιόντος, καθώς και την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Τέτοιου είδους συστήματα θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμα σε πρωτοπόρες εφαρμογές φωτισμού με πολύ χαμηλό κόστος κατασκευής¹.

¹ Μέρος των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται σε αυτό το Κεφάλαιο έχουν δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό *RSC Advances* 2, 11786 (2012).

9.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

9.3.1 Οπτικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία απορρόφησης και εκπομπής

Τα φάσματα απορρόφησης των λεπτών πολυμερικών υμενίων του σκέτου CN-PPP και των μιγμάτων πολυμερούς και TPS-triflate παρουσιάζονται στο Σχήμα 9-2. Τα φάσματα είναι κανονικοποιημένα ως προς την κορυφή της βασικής π-π* απορρόφησης του CN-PPP στα 350 nm, η οποία δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την προσθήκη του άλατος. Αντίθετα, παρατηρείται μια αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή του κοντινού υπεριώδους (κάτω των 300 nm). Η παράθεση του φάσματος απορρόφησης του υμενίου του σκέτου TPS-triflate σε υπόστρωμα χαλαζία, το οποίο ξεκινά να απορροφά σε μήκη κύματος χαμηλότερα των 280 nm βοηθά να αποδοθεί η αύξηση της απορρόφησης στα υμένια των μιγμάτων στην αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος στο μίγμα. Επιπλέον, τα φάσματα απορρόφησης αποδεικνύουν ότι δε σχηματίζεται κάποιο νέο χημικό είδος με την ανάμιξη των δύο συστατικών, καθώς τα φάσματα είναι απλώς υπέρθεση του επιμέρους φάσματος του κάθε υλικού.

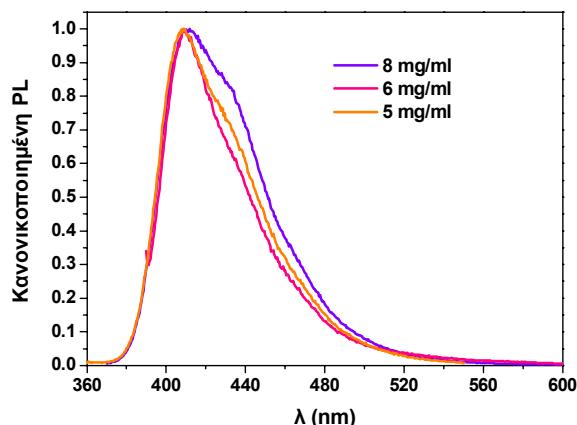


Σχήμα 9-2: Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης υμενίων CN-PPP συναρτήσει της συγκέντρωσης του άλατος TPS-triflate. Το φάσμα του σκέτου άλατος σε υπόστρωμα χαλαζία παρατίθεται για λόγους σύγκρισης.

Τα φάσματα φωτοφωταύγειας (PL) των υμενίων του σκέτου CN-PPP αναπαριστούν την εξιτονική εκπομπή του πολυμερούς της οποίας η κορυφή είναι στα 410 nm σε συμφωνία με παλαιότερα βιβλιογραφικά δεδομένα [11]. Γενικά το φάσμα του CN-PPP δεν παρουσιάζει κάποια δομή, εκτός από έναν «ώμο» που εμφανίζεται αμυδρά κοντά στα 430 nm και, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9-3, έχει την τάση να γίνεται πιο ευκρινής όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του διαλύματος από το οποίο επιστρώθηκε με περιστροφή (spin-coating) το υμένιο. Το φασματικό αυτό χαρακτηριστικό θα μπορούσε να αποδοθεί σε μία από τις παρακάτω αιτίες:

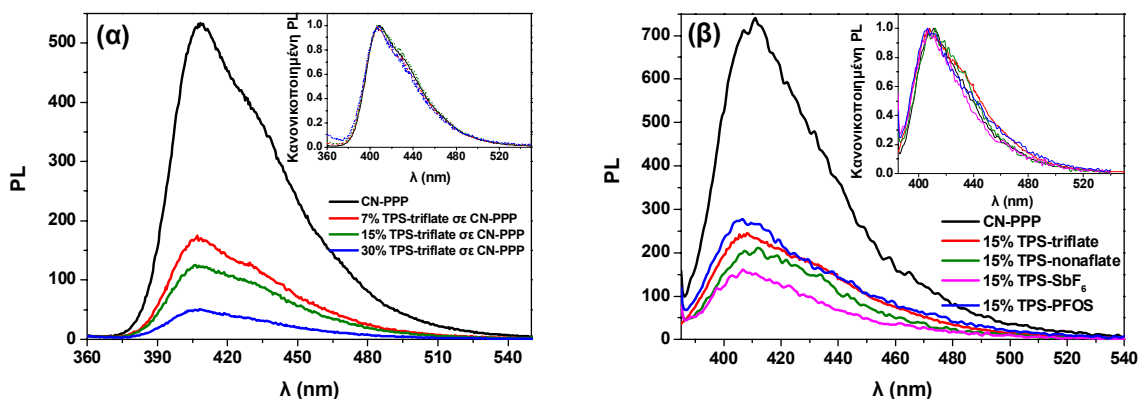
1. Σχηματισμός εξιμερούς λόγω αλληλεπίδρασης ενός ουδέτερου εξιτονίου που εντοπίζεται σε ένα διεγερμένο μονομερές της αλυσίδας του πολυμερούς με ένα γειτονικό μονομερές που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση.
2. Αυξημένη συσσωμάτωση στο διάλυμα με αύξηση της συγκέντρωσης που ευθύνεται για ανομοιογενή διεύρυνση του φάσματος προς τις χαμηλές ενέργειες.

3. Χαρακτηριστικό δονητικής δομής της κύριας κορυφής εκπομπής λόγω διαφορετικής χωρικής διάταξης των πολυμερικών αλυσίδων που επηρεάζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης.



Σχήμα 9-3: Κανονικοποιημένα φάσματα φωτοφωταύγειας υμενίων CN-PPP συναρτήσει της συγκέντρωσης του αρχικού διαλύματος πολυμερούς από το οποίο έγινε η επίστρωση.

Τα φάσματα φωτοφωταύγειας του μίγματος πολυμερούς-άλατος που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9-4 φανερώνουν μια ισχυρή απόσβεση του εκπεμπόμενου φωτός με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Συγκεκριμένα, η ένταση φθορισμού του υμενίου CN-PPP με προσθήκη 7 % κ.β. TPS-triflate μειώνεται κατά περίπου 30 % σε σχέση με αυτή του σκέτου πολυμερούς, ενώ με προσθήκη 30 % κ.β. άλατος ο φθορισμός αποσβένεται κατά 70 % (Σχήμα 9-4α). Αντίστοιχη συμπεριφορά απόσβεσης φθορισμού παρατηρείται και στα φάσματα φωτοφωταύγειας των υμενίων που περιέχουν άλατα τριφαινυλοσουλφονίου με διαφορετικά ανιόντα (Σχήμα 9-4β).



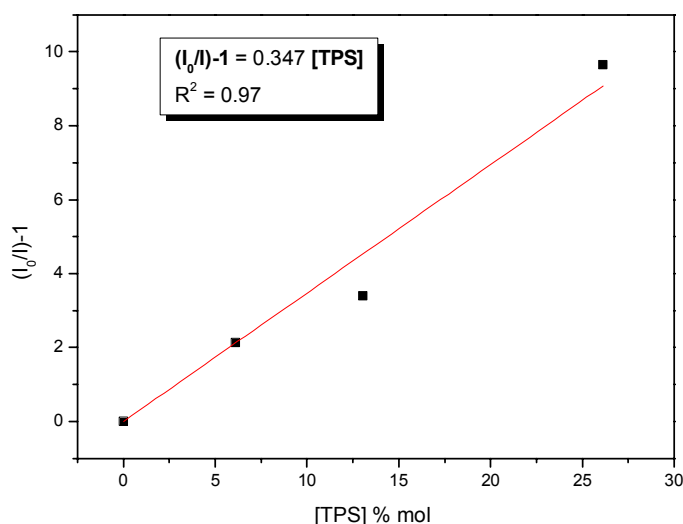
Σχήμα 9-4: Φάσματα φωτοφωταύγειας υμενίων CN-PPP με (α) αυξανόμενη συγκέντρωση του άλατος TPS-triflate και (β) 15 % κ.β. συγκέντρωση αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου με διαφορετικά ανιόντα. Στα ένθετα γραφήματα παριστάνονται τα αντίστοιχα φάσματα κανονικοποιημένα στο μέγιστο μήκος κύματος της βασική κορυφής της εκπομπής.

Η εντονότερη απόσβεση παρατηρείται για το εξαφθοροαντιμονικό άλας, TPS-SbF₆, εξαιτίας της παρουσίας σε αυτό του βαρέως μετάλλου του Αντιμονίου, που αποτελεί έναν επιπρόσθετο παράγοντα απόσβεσης του φθορισμού [12]. Τέλος, να σημειωθεί επίσης, ότι η μορφή του φάσματος εκπομπής του CN-PPP δεν επηρεάζεται καθόλου από την προσθήκη στο πολυμερές των αλάτων, όπως δείχνουν τα κανονικοποιημένα φάσματα στα ένθετα γραφήματα του Σχήματος 9-4 (α και β), και αναπαριστούν όλα την εξιτονική (π^* - π) εκπομπή του πολυμερούς με κορυφή στα 410 nm.

Η ανάλυση της διεργασίας απόσβεσης του φθορισμού του πολυμερούς συναρτήσει της συγκέντρωσης του άλατος TPS-triflate ακολουθεί τη θεωρία των Stern-Volmer. Σύμφωνα με αυτήν, η λεγόμενη «δυναμική απόσβεση» (dynamic quenching) έχει τις ρίζες της σε συγκρούσεις μεταξύ των μορίων του αποσβέστη και της εκάστοτε χρωμοφόρας ομάδας, ενώ η λεγόμενη «στατική απόσβεση» (static quenching) περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός μη φθορίζοντος διεγερμένου συμπλόκου (exciplex) μεταξύ του αποσβέστη και της χρωμοφόρας. Από τα δεδομένα που ελήφθησαν ως τώρα δε στοιχειοθετείται η δημιουργία διεγερμένου συμπλόκου (βλ. και μελέτη με χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία εκπομπής που παρουσιάζεται παρακάτω), οπότε η ανάλυση γίνεται με όρους δυναμικής απόσβεσης, η οποία χαρακτηρίζεται από την εξίσωση Stern-Volmer :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_D [Q] \quad (9.2)$$

όπου I_0 και I είναι η ένταση του φθορισμού απουσία και παρουσία αποσβέστη, αντίστοιχα, K_D είναι η σταθερά Stern-Volmer για τη δυναμική απόσβεση και $[Q]$ είναι η συγκέντρωση του αποσβέστη. Έτσι, αν παραστηθούν τα δεδομένα σε μια γραφική $(I_0/I)-1 = f([TPS])$, όπου $[TPS]$ είναι η TPS % συγκέντρωση σε mol, προκύπτει μια ευθεία γραμμή, σε συμφωνία με την παραπάνω εξίσωση (Σχήμα 9-5).



Σχήμα 9-5: Γραφική παράσταση της εξίσωσης Stern-Volmer που παριστάνει τη μεταβολή της έντασης φθορισμού του CN-PPP $(I_0/I)-1$ συναρτήσει της συγκέντρωσης TPS % mol και τη γραμμική εξάρτησή τους.

9.3.2 Μελέτη της κινητικής της διεγερμένης κατάστασης με χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία εκπομπής

Η χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία εκπομπής (Time-Resolved Emission Spectroscopy, TRES) χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθούν περαιτέρω και σε βάθος οι φωτοφυσικές ιδιότητες των υμενίων του μίγματος άλατος-πολυμερούς. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υμένια που περιείχαν 15 % κ.β. του εκάστοτε άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου στο CN-PPP. Τα υμένια διεγέρθηκαν σε κάθε περίπτωση με ακτινοβολία μήκους κύματος 350 nm (όπου η απορρόφηση του πολυμερούς είναι μέγιστη όπως προέκυψε από τα φάσματα απορρόφησης) και οι καμπύλες αποδιέγερσης συναρτήσει του χρόνου καταγράφηκαν τόσο στο μήκος κύματος όπου η εκπομπή είναι μέγιστη (410 nm), όσο και σε λίγο μεγαλύτερες ενέργειες, δηλαδή προς την μπλε περιοχή του φάσματος εκπομπής (390 nm) και σε λίγο χαμηλότερες ενέργειες, δηλαδή προς την κόκκινη περιοχή του φάσματος εκπομπής (440 nm).

Σκοπός των μετρήσεων αυτών ήταν να υπολογιστεί τελικά ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης για κάθε ένα από τα τρία μήκη κύματος εκπομπής, τόσο στο σκέτο πολυμερικό υμένιο όσο και στα υμένια των μιγμάτων με τα εκάστοτε άλατα. Η ανάλυση της καμπύλης της χρονικής αποδιέγερσης του σκέτου υμενίου CN-PPP στα 410 nm προσαρμόστηκε (fitting) σε μια διπλή εκθετική συνάρτηση του χρόνου (η προσαρμογή έδωσε $\chi^2 = 0.93$):

$$I(t) = a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (9.3)$$

από την οποία προέκυψαν δύο χρόνοι ζωής της διεγερμένης κατάστασης: ένας σχετικά σύντομος χρόνος ζωής $\tau_1 \sim 300$ ps (70 %) και ένας μεγαλύτερος $\tau_2 \sim 750$ ps (30 %). Το εκατοστιαίο ποσοστό στην παρένθεση δηλώνει τη συνεισφορά της κάθε εκθετικής συνάρτησης (άρα και του κάθε χρόνου ζωής) στη συνολική καμπύλη αποδιέγερσης. Η παρουσία δύο χρόνων ζωής της διεγερμένης κατάστασης θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη δύο διακριτών ειδών που αποδιεγείρονται με διαφορετικούς ρυθμούς. Για το συγκεκριμένο πολυμερές, όπως και γενικότερα για τα συζευγμένα πολυμερή, έχει στοιχειοθετηθεί στην πρόσφατη βιβλιογραφία [13] ότι αυτοί οι δύο χρόνοι οφείλονται πιθανότατα σε μεγάλη διασπορά των μηκών συζυγίας της οπτικά ενεργής ομάδας, δηλαδή εδώ του βενζολικού δακτυλίου. Εάν γίνει αποδεκτό ότι δεν έχει σχηματιστεί κάποιο άλλο φωτοεκπέμπον είδος, μπορεί να υπολογιστεί ένας μέσος χρόνος ζωής, $\tau_\mu = 435$ ps, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό συνεισφοράς του κάθε χρόνου στη συνολική εκθετική καμπύλη:

$$\tau_\mu = \frac{a_1 \tau_1 + a_2 \tau_2}{a_1 + a_2} \quad (9.4)$$

Κατά την καταγραφή της αποδιέγερσης στο μπλε τμήμα του φάσματος ($\lambda_{em} = 390$ nm), η συνεισφορά του μικρού χρόνου ζωής, τ_1 , ήταν πολύ μεγαλύτερη, ενώ το αντίθετο συνέβη όταν καταγράφηκε η απόκριση στο κόκκινο τμήμα του φάσματος ($\lambda_{em} = 440$ nm), δηλαδή εκεί κυριάρχησε ο μεγάλος χρόνος ζωής, τ_2 . Ο χρόνος ζωής μιας μετάβασης είναι αντιστρόφως ανάλογος της σταθεράς του ρυθμού αυτής της μετάβασης, $\tau = 1/k$. Συνεπώς, η παρατήρηση της χρονικής απόκρισης της διεγερμένης κατάστασης με την αύξηση των μηκών κύματος νοείται ως μια αυξανόμενη συνεισφορά στην εκπομπή των καταστάσεων με μικρή σταθερά ρυθμού αποδιέγερσης. Σε κάθε περίπτωση, τα παραπάνω αποτελέσματα δεν μπορούν να επιβεβαιώσουν -ούτε όμως να απορρίψουν κατηγορηματικά- την πιθανότητα σχηματισμού εξιμερούς μεταξύ τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας που βρίσκονται στη διεγερμένη και στη θεμελιώδη κατάσταση αντίστοιχα, καθώς και οι δύο χρόνοι ζωής που μετρήθηκαν είναι εξαιρετικά μικροί σε σχέση με τους χρόνους ζωής που έχουν μετρηθεί σε συστήματα που περιλαμβάνουν εξιμερή.

Η προσθήκη στο πολυμερές 15 % κ.β. άλατος TPS οδηγεί σε μείωση του χρόνου ζωής στα περίπου 180 ps, προσεγγίζοντας έτσι αρκετά τα όρια μέτρησης του οργάνου. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς, όπως φάνηκε ξεκάθαρα στα στατικά φάσματα, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου αποσβάνουν ισχυρά την εκπομπή, οδηγώντας σε θερμική, μη ακτινοβόλο αποδιέγερση. Η προέλευση αυτής της απόσβεσης του φθορισμού του πολυμερούς όταν προστίθεται το άλας μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις σχετικές θέσεις των κατωτάτων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (LUMOs) του πολυμερούς και του τριφαινυλοσουλφωνίου.

Η ενέργεια του LUMO του CN-PPP υπολογίστηκε προηγουμένως στο Κεφάλαιο 8 (§ 8.2.3) και είναι ίση με 2.5 ± 0.1 eV. Το LUMO του TPS-triflate εντοπίζεται στο σ^* τροχιακό του δεσμού S-C του τριφαινυλοσουλφονικού κατιόντος [14], και άρα αναμένεται να μη μεταβάλλεται η ενέργειά του στα άλατα του TPS, η οποία υπολογίστηκε επίσης προηγουμένως ότι είναι περίπου 2.9 eV. Από τα

παραπάνω προκύπτει ότι το LUMO των TPS-αλάτων βρίσκεται περίπου 0.4 eV χαμηλότερα από αυτό του πολυμερούς. Συνεπώς, η παρατηρούμενη απόσβεση του φθορισμού συναρτῆσει της συγκέντρωσης του άλατος μπορεί να αποδοθεί σε μεταφορά ηλεκτρονίου από το LUMO του CN-PPP σ' αυτό του άλατος και από εκεί σε μη ακτινοβόλο αποδιέγερση. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε άλλα πολυμερικά συστήματα, με συνήθη εφαρμογή στη φωτολιθογραφία (π.χ. TBOC:TPS-SbF₆) [15], στα οποία η απόσβεση του φθορισμού έχει αποδοθεί σε μεταφορά ηλεκτρονίου από το πολυμερές και επακόλουθη αναγωγή του κατιόντος τριφαινυλοσουλφονίου στην αντίστοιχη ρίζα TPS[•] και την αποσύνθεσή του σε διφαινύλια, βενζόλια και έκλυση υδρογονοκατιόντων (βλ. Κεφάλαιο 3, § 3.2.1).

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να σημειωθεί ότι η θέση των ενεργειακών επιπέδων αλλά και ο τύπος του κατωτάτου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (αν θα είναι δηλαδή σ* ή π*) της γενικότερης κατηγορίας των αλάτων σουλφονίου μπορεί να τροποποιηθεί με κατάλληλο σχεδιασμό των υλικών. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με αύξηση του μεγέθους του αρωματικού δακτυλίου (π.χ. αντικαθιστώντας έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους με ανθρακένια) [16] είτε με την ενσωμάτωση κατάλληλων υποκαταστατών στους βενζολικούς δακτυλίους [17]. Η πληθώρα δυνατοτήτων τροποποίησης της ηλεκτρονιακής δομής των αλάτων αυτών μέσω κατάλληλα σχεδιασμένης σύνθεσης και επιλογής υλικών, επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της σχετικής θέσης των επιπέδων HOMO-LUMO του άλατος ως προς τα αντίστοιχα του εκάστοτε πολυμερούς, έτσι ώστε να ελέγχονται κατά βούληση οι φωτοφυσικές ή/και φωτοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων (π.χ. να αποφευχθεί η απόσβεση του φθορισμού λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίου).

9.3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας

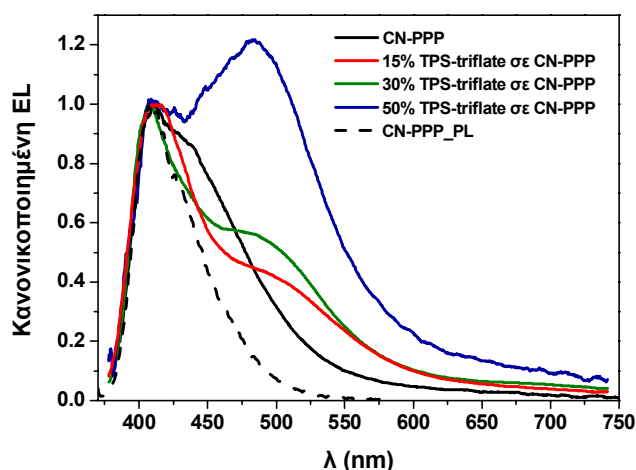
Τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων που βασίστηκαν στα παραπάνω μίγματα άλατος-πολυμερούς ήταν αρκετά διαφορετικά από τα αντίστοιχα φάσματα φωτοφωταύγειας, πράγμα που αποκαλύπτει την ύπαρξη διαφορετικών μηχανισμών σχηματισμού διεγερμένης κατάστασης [4,18]. Η ηλεκτροφωταύγεια, σε αντίθεση με τη φωτοφωταύγεια, εξαρτάται από την αποδοτική έγχυση ηλεκτρονίων και οπών από τα ηλεκτρόδια, μεταφορά τους στη ζώνη εκπομπής και επανασύνδεση. Έτσι, ενώ στα φάσματα φωτοφωταύγειας παρατηρήθηκε σημαντική απόσβεση του φθορισμού, αυτό δε συνέβη στην περίπτωση των φασμάτων ηλεκτροφωταύγειας. Η εξήγηση δόθηκε αναλυτικά στο προηγούμενο Κεφάλαιο 8, όπου περιγράφηκε η επίδραση της προσθήκης των αλάτων στην ενίσχυση της έγχυσης και της μεταφοράς τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών στη συγκεκριμένη πολυμερική μήτρα.

Στο Σχήμα 9-6 παρουσιάζονται τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας οργανικών διόδων εκπομπής φωτός με δομή ITO/PEDOT:PSS/TPS-triflate στο CN-PPP/Al συναρτῆσει της συγκέντρωσης του TPS-triflate. Τα φάσματα είναι κανονικοποιημένα ως προς τη βασική εξιτονική κορυφή του πολυμερούς, του οποίου το φάσμα φωτοφωταύγειας παρατίθεται επίσης στο ίδιο γράφημα, για λόγους ευκολότερης σύγκρισης των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών.

Το φάσμα ηλεκτροφωταύγειας της διόδου που βασίζεται στο σκέτο CN-PPP (δίοδος αναφοράς) έχει μια βασική κορυφή στα 410 nm, όπως και στο αντίστοιχο φάσμα φωτοφωταύγειας, αλλά το φάσμα είναι διευρυμένο (το πλάτος στο μισό του ύψους, FWHM, αυξάνεται από τα 52 nm στο φάσμα φωτοφωταύγειας στα 84 nm στο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας) και ο «ώμος» στα 430 nm είναι πιο έντονος στο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας απ' ότι στο φάσμα φωτοφωταύγειας. Επιπλέον, στα φάσματα

ηλεκτροφωταύγειας των διατάξεων που περιέχουν το άλας TPS-triflate παρατηρούμε αρκετές διαφορές σε σχέση με το φάσμα ηλεκτροφωταύγειας της διόδου αναφοράς:

1. Η εξιτονική κορυφή στα 410 nm γίνεται στενότερη, μοιάζοντας πλέον περισσότερο με αυτή του φάσματος φωτοφωταύγειας.
2. Η απουσία της μικρή κορυφής στα 430 nm.
3. Η εμφάνιση μιας εντελώς νέας κορυφής στα περίπου 483 nm, της οποίας η ένταση αυξάνει σε σχέση με την εξιτονική κορυφή με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος.



Σχήμα 9-6: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας OLEDs με δομή ITO/PEDOT:PSS/TPS-triflate στο CN-PPP/Al συναρτήσει της συγκέντρωσης του TPS-triflate. Με διακεκομμένη γραμμή παρατίθεται το φάσμα φωτοφωταύγειας του σκέτου πολυμερούς για σύγκριση.

Οι δυο πρώτες διαφορές εκλαμβάνονται ως ενδείξεις του καλύτερου διαχωρισμού των πολυμερικών αλυσίδων, λόγω της εισχώρησης ανάμεσά τους των μορίων του τριφαινυλοσουφωνίου, το οποίο λόγω της χημικής δομής του αναμένεται να έχει καλή αναμιξιμότητα με το συγκεκριμένο πολυμερές (βλ. και εικόνες AFM στο Σχήμα 8-3 του Κεφαλαίου 8, § 8.2.1). Η τρίτη διαφορά όμως παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Δεδομένης της απουσίας ανάλογων δομών τόσο στα φάσματα απορρόφησης όσο και φωτοφωταύγειας, καθώς και της πολικότητας του περιβάλλοντος του πολυμερούς λόγω της παρουσίας των ιόντων, η προέλευση της κορυφής αυτής, που είναι μετατοπισμένη προς το κόκκινο, αποδίδεται σε ένα καινούριο είδος, συγκεκριμένα ένα διμοριακό σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου, που σχηματίστηκε στη διεγερμένη κατάσταση μεταξύ των μορίων του TPS-triflate και των πολυμερικών αλυσίδων. Σύμφωνα με τη θεωρία που αναπτύχθηκε στην αρχή του παρόντος κεφαλαίου, τα χαρακτηριστικά αυτά αντιστοιχούν σε εκπομπή από electroplex. Έτσι, για την εκπομπή του electroplex στο μέγιστο μήκος κύματος θα ισχύει:

$$h\nu_{\max} = \text{HOMO}(D^+) - \text{LUMO}(A^-) - E_c \quad (9.5)$$

όπου ένα θετικά φορτισμένο πολαρόνιο του CN-PPP είναι ο δότης (D^+), ένα αρνητικά φορτισμένο μόριο άλατος τριφαινυλοσουφωνίου είναι ο δέκτης (A^-), και για $h\nu_{\max} = 2.56 \text{ eV}$, υπολογίζεται η ενέργεια της ηλεκτροστατικής έλξης του συμπλόκου D^+A^- , E_c , να ισούται με 0.14 eV , μια τιμή η οποία είναι αποδεκτή σύμφωνα με άλλα παρόμοια πειραματικά δεδομένα από αντίστοιχα συστήματα [8,19]. Από την ενέργεια αυτή μπορεί να υπολογιστεί η μέση απόσταση των μορίων δότη-δέκτη στο εν λόγω σύστημα από τη σχέση:

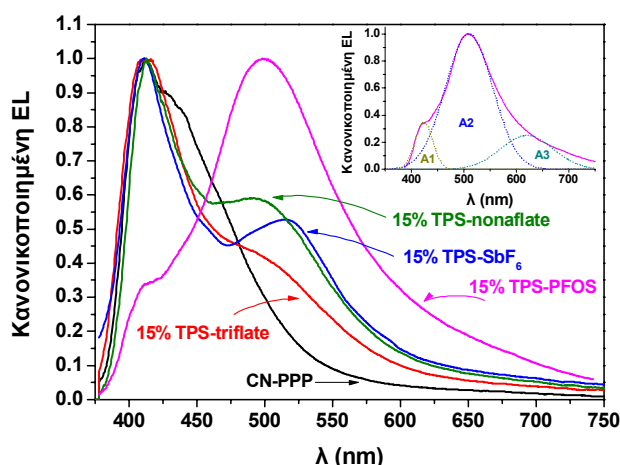
$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (9.6)$$

όπου η διηλεκτρική σταθερά του πολυμερούς θεωρήθηκε $\epsilon = 3$. Η μέση απόσταση που υπολογίστηκε από τη σχέση 9.6 είναι $r = 3.4$ nm.

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορεί να εξηγηθεί η ενίσχυση της εκπομπής του ηλεκτρικού συμπλόκου με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος: περισσότερα μόρια TPS βρίσκονται στην κατάλληλη απόσταση, έτσι ώστε να υφίστανται την ηλεκτροστατική έλξη των θετικών πολαρονίων που οδηγούν στη δημιουργία του συμπλόκου μεταφοράς φορτίου.

9.3.4 Επίδραση του ανιόντος του άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας

Τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων που περιείχαν στο ενεργό στρώμα μίγματα του CN-PPP με άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου που διέφεραν ως προς το ανιόν είναι σύμφωνα με αυτά που περιγράφηκαν ήδη στην περίπτωση του TPS-triflate (βλ. Σχήμα 9-6). Έτσι, από το Σχήμα 9-7 συνεπάγεται ότι προσθήκη ίσης συγκέντρωσης από κάθε άλας με διαφορετικό ανιόν επιφέρει σημαντική μεταβολή στο αρχικό εξιτονικό φάσμα ηλεκτροφωταύγειας της διόδου αναφοράς με το σκέτο πολυμερές.



Σχήμα 9-7: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας OLEDs με δομή ITO/PEDOT:PSS/15 % άλατος TPS στο CN-PPP/Al συναρτήσεως του ανιόντος του άλατος TPS. Με διακεκομμένη γραμμή παρατίθεται το φάσμα φωτοφωταύγειας του σκέτου πολυμερούς για σύγκριση. Στο ένθετο παρατίθεται η ανάλυση του φάσματος του TPS-PFOS σε τρεις γκαουσιανές καμπύλες, όπου τα A1, A2 και A3 αναπαριστούν το εμβαδόν κάτω από κάθε καμπύλη.

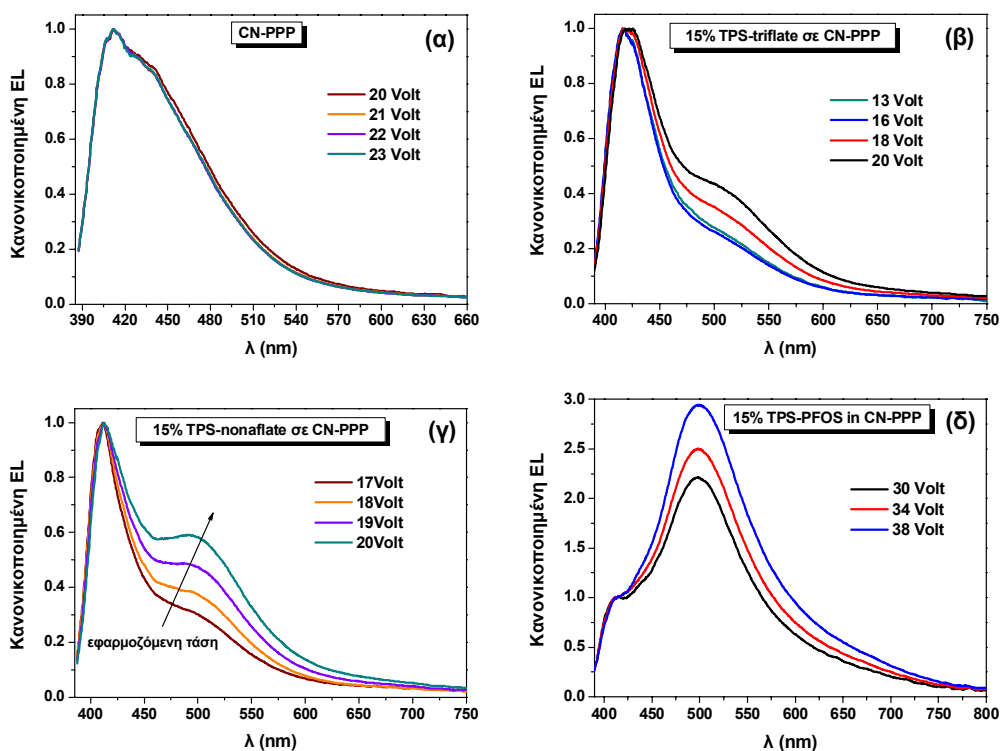
Συγκεκριμένα, συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερο το τμήμα της φθοριωμένης αλυσίδας του ανιόντος, τόσο εντονότερη είναι η εκπομπή του ηλεκτρικού συμπλόκου. Συγκρίνοντας για παράδειγμα το φάσμα της διόδου με το τριφλικό ανιόν, στο οποίο παρατηρείται συνεισφορά και από τους δύο τύπους διεγερμένων καταστάσεων (εξιτονική και ηλεκτρικού συμπλόκου) με την ακραία περίπτωση του ανιόντος PFOS, όπου η εκπομπή προερχόμενη από το ηλεκτρικό σύμπλοκο είναι πολύ εντονότερη από την εξιτονική εκπομπή του CN-PPP καταλήγοντας έτσι σε μια ευρεία εκπομπή που καλύπτει μεγάλο μέρος του ορατού φάσματος. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται πιθανότατα στη μεγάλη διαφορά πολικότητας που αναπτύσσεται μεταξύ του πολυμερούς και του υδρόφοβου υπερφθοριωμένου

ανιόντος, PFOS, η οποία οδηγεί σε μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων στο μίγμα, πράγμα που διευκολύνει τη «διαγώνια» μετάβαση: TPS (LUMO) → CN-PPP (HOMO) εμφανίζοντας αυτή την έντονη εκπομπή από το σχηματισθέν ηλεκτρικό σύμπλοκο. Η τάση του υδρόφοβου ανιόντος PFOS να συσσωρεύεται στην επιφάνεια του υμενίου αποδείχτηκε προηγουμένως στο Κεφάλαιο 8 από τις εικόνες AFM, ενώ παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί και σε μίγματά του με άλλα πολυμερή [20].

Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 9-7 το ένθετο γράφημα περιλαμβάνει την ανάλυση του φάσματος ηλεκτροφωταύγειας της διόδου με το TPS-PFOS σε τρεις επιμέρους γκαουσιανές καμπύλες. Η πρώτη από αυτές (A1) αποδίδεται στην εξιτονική εκπομπή του πολυμερούς ($\lambda_1 = 423$ nm) και οι A2, A3 σε δύο μπάντες εκπομπής από το ηλεκτρικό σύμπλοκο, μία ισχυρή ($\lambda_2 = 510$ nm) και μια δευτερεύουσα μικρότερης έντασης ($\lambda_3 = 620$ nm). Από τον υπολογισμό των εμβαδών που αντιστοιχεί σε κάθε καμπύλη προέκυψε ότι σχεδόν το 90 % του συνολικού φάσματος ηλεκτροφωταύγειας προέρχεται από την εκπομπή του ηλεκτρικού συμπλόκου.

9.3.5 Επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην εκπομπή του ηλεκτρικού συμπλόκου

Ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο συμβάλλει στην δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων με χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου, καθώς ευνοεί το διαχωρισμό των ηλεκτρικών φορτίων. Συνεπώς, η πιθανότητα διασταυρωμένης επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής (που το καθένα βρίσκεται σε διαφορετικό χημικό είδος στην περίπτωση του ηλεκτρικού συμπλόκου) είναι ευθέως ανάλογη του ρυθμού έγχυσης και συσώρευσης των φορέων. Ο τελευταίος αυξάνει όσο μεγαλώνει η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή, για δείγματα που έχουν ίδιο πάχος, η ένταση της εκπομπής του ηλεκτρικού συμπλόκου αναμένεται να ενισχύεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης [4,6].

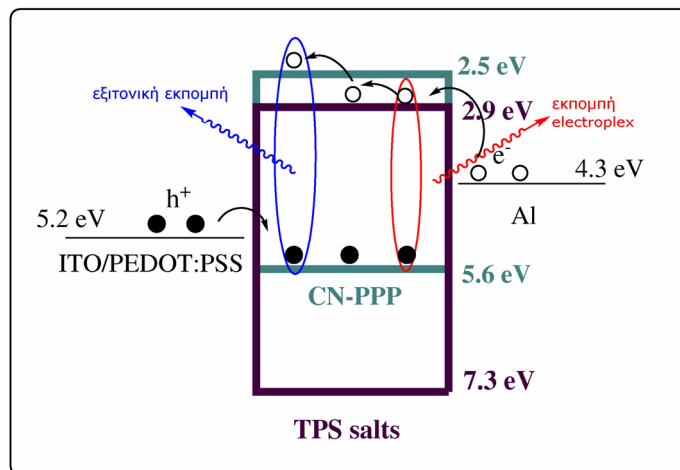


Σχήμα 9-8: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας OLEDs με δομή ITO/PEDOT:PSS/15 % άλατος TPS στο CN-PPP/Al συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης, όπου (α) σκέτο CN-PPP, (β) 15 % TPS-triflate στο CN-PPP, (γ) 15 % nonafate στο CN-PPP και (δ) 15 % TPS-PFOS στο CN-PPP.

Πράγματι, από τη σύγκριση των κανονικοποιημένων φασμάτων ηλεκτροφωταύγειας της διόδου αναφοράς και των διόδων που βασίστηκαν στα μίγματα πολυμερούς-αλάτων TPS (Σχήμα 9-8), όπως αυτά εξελίσσονται αυξανόμενης της τάσης, προκύπτει ότι η μορφή του φάσματος του σκέτου CN-PPP δεν εξαρτάται καθόλου από την τάση, ενώ, αντίθετα, στα φάσματα των μιγμάτων CN-PPP:TPS-αλάτων διακρίνεται καθαρά η ενίσχυση της εκπομπής του ηλεκτρικού συμπλόκου εις βάρος της εξιτονικής εκπομπής με την αύξηση της τάσης.

9.3.6 Μηχανισμός

Ο μηχανισμός εκπομπής φώτος που δικαιολογεί επαρκώς τα πειραματικά αποτελέσματα περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 9-9. Αρχικά, με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τα ανιόντα κινούνται προς την πλευρά της ανόδου, όπου σχηματίζεται ένα φορτίο χώρου, το οποίο με τη σειρά του ευνοεί την έγχυση των οπών, όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως στα Κεφάλαια 7 και 8. Από το ενεργειακό διάγραμμα, λόγω των διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων των δύο υλικών, προκύπτει ότι $\Delta(\text{HOMO}) = 1.7 \text{ eV}$ και $\Delta(\text{LUMO}) = 0.4 \text{ eV}$. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ της ενέργειας των HOMO έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση των εγχόμενων οπών στις διεπιφάνειες CN-PPP:TPS. Ταυτόχρονα, τα άλατα που βρίσκονται διασπαρμένα στην πολυμερική μήτρα ενδεχομένως να συμβάλλουν διττά στη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο μίγμα: τα ηλεκτρόνια που εγχέονται από την κάθοδο είναι ενεργειακά πιο πιθανό να καταλήξουν στα μόρια τριφαινυλοσουλφονίου, και από εκεί είτε να μεταφερθούν στο LUMO του πολυμερούς, αφού ο ενεργειακός φραγμός δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλος, είτε να μεταφερθούν με μηχανισμό μεταπήδησης (hopping) μεταξύ των μορίων TPS, να συσσωρευτούν εκεί και να καταλήξουν στη διασταύρωση με σπή που βρίσκεται στο HOMO του πολυμερούς. Στην πρώτη περίπτωση προκύπτει εξιτονική εκπομπή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση εκπομπή από το ηλεκτρικό σύμπλοκο (electroplex).



Σχήμα 9-9: Ενεργειακό διάγραμμα των διατάξεων που περιγράφηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, όπου διακρίνεται και ο προτεινόμενος μηχανισμός για την εξήγηση των φασμάτων ηλεκτροφωταύγειας.

Τέλος, το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε σημαντική απόσβεση του φωτός στις διόδους αναδεικνύει αφενός τη σημασία της βελτιωμένης έγχυσης και μεταφοράς των φορέων, λόγω των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου, και αφετέρου υποδεικνύει ότι η πιθανότητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων TPS ή από τα μόρια TPS στο CN-PPP υπερσχύει κινητικά της θερμικής

αποδιέγερσης από το TPS μέσω της αντίδρασης φωτοπαραγωγής οξέος που προκύπτει από την αναγωγή του [15].

9.4 Συμπεράσματα

Τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου μπορούν να αναμιχθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις με τα πολυμερή που απαρτίζουν το ενεργό στρώμα οργανικών διόδων εκπομπής φωτός. Ο τύπος του ανιόντος επηρεάζει την αναμιξιμότητα του άλατος με το πολυμερές και το φάσμα εκπομπής μέσω σχηματισμού μιας νέας διεγερμένης κατάστασης χαμηλότερης ενέργειας από την εξιτονική προερχόμενης από ένα ετεροσύμπλοκο, ονόματι ηλεκτρικό σύμπλοκο (electroplex). Το σύμπλοκο αυτό σχηματίζεται στη διεπιφάνεια TPS-αλάτων με πολαρόνια CN:PPP και το τελικό χρώμα εκπομπής της διόδου, που καθορίζεται από την υπεροχή αυτής της εκπομπής πάνω στη βασική εξιτονική εκπομπή του πολυμερούς, εξαρτάται από το είδος του ανιόντος, τη συγκέντρωση του άλατος και το ηλεκτρικό πεδίο (την εφαρμοζόμενη τάση). Συνεπώς, το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να φανεί χρήσιμο σε διατάξεις λευκού φωτός ή μεταβαλλόμενου χρώματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Köhler and H. Bässler, *Materials Science & Engineering R-Reports* **66**, 71 (2009).
2. J. Kalinowski, *Materials Science-Poland* **27**, 735 (2009).
3. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, T. Hjertberg, and O. Wennerstrom, *Journal of Applied Physics* **76**, 7530 (1994).
4. J. Kalinowski, M. Cocchi, P. Di Marco, W. Stampor, G. Giro, and V. Fattori, *Journal of Physics D-Applied Physics* **33**, 2379 (2000).
5. X. Z. Jiang, R. A. Register, K. A. Killen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, T. R. Hebner, and J. C. Sturm, *Journal of Applied Physics* **91**, 6717 (2002).
6. Y. M. Wang, F. Teng, Z. Xu, Y. B. Hou, S. Y. Yang, L. Qian, T. Zhang, and D. A. Liu, *Applied Surface Science* **236**, 251 (2004).
7. L. C. Palilis, A. J. Makinen, M. Uchida, and Z. H. Kafafi, *Applied Physics Letters* **82**, 2209 (2003).
8. X. J. Xu, G. Yu, S. Y. Chen, C. A. Di, and Y. Q. Liu, *Journal of Materials Chemistry* **18**, 299 (2008).
9. M. X. Zhang, Z. J. Chen, L. X. Xiao, B. Qu, and Q. H. Gong, *Applied Physics Express* **4** (2011).
10. L. Wen, F. S. Li, J. X. Xie, C. X. Wu, Y. Zheng, D. L. Chen, S. Xu, T. L. Guo, B. Qu, Z. J. Chen, and Q. H. Gong, *Journal of Luminescence* **131**, 2252 (2011).
11. Y. Yang, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics* **79**, 934 (1996).
12. J. A. Kemlo and T. M. Shepherd, *Chemical Physics Letters* **47**, 158 (1977).
13. L. Pandey and M. Van der Auweraer, *Journal of Applied Physics* **110** (2011).
14. F. D. Saeva and B. P. Morgan, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4121 (1984).
15. N. P. Hacker and K. M. Welsh, *Macromolecules* **24**, 2137 (1991).
16. F. D. Saeva, D. T. Breslin, and P. A. Martic, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 1328 (1989).
17. K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, and K. Daasbjerg, *Langmuir* **24**, 182 (2008).
18. Y. F. Hu, Y. G. Zhang, and J. Gao, *Advanced Materials* **18**, 2880 (2006).
19. J. Rommens, A. Vaes, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, H. Bassler, H. Vestweber, and J. Pommerehne, *Journal of Applied Physics* **84**, 4487 (1998).
20. Y. Yi, R. Ayothi, Y. Wang, M. Q. Li, G. Barclay, R. Sierra-Alvarez, and C. K. Ober, *Chemistry of Materials* **21**, 4037 (2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10:

ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΩΝΙΟΥ ΩΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

10.1 Εισαγωγή – Στρώματα Έγχυσης Ηλεκτρονίων

Το τεχνολογικό ενδιαφέρον σχετικά με τις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός που βασίζονται σε πολυμερικά υλικά, δηλαδή τις πολυμερικές διόδους εκπομπής φωτός (Polymer Light Emitting Diodes, PLEDs), έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, καθώς οι δυνατότητες εύκολης κατασκευής που παρέχουν τις καθιστά ελκυστικές υποψήφιες διατάξεις για εφαρμογές σε μεγάλες επιφάνειες, για φωτισμό και για μικρές αναλώσιμες οθόνες ηλεκτρονικών συσκευών [1]. Για να είναι οι διατάξεις αυτές, όμως, όσο το δυνατόν πιο αποδοτικές και να καταναλώνουν την ελάχιστη δυνατή ενέργεια, απαιτείται η χρήση μετάλλων χαμηλού έργου εξόδου στην κάθοδο (π.χ. Ca, Ba, Mg) [2,3]. Τα μέταλλα αυτά, όμως, είναι ασταθή στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς είναι επιρρεπή σε οξείδωση κατά την εναπόθεση, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά ο χρόνος ζωής της διάταξης εξαιτίας χημικών αντιδράσεων με το οργανικό υμένιο και δημιουργία σκούρων κηλίδων στην επιφάνεια της καθόδου κατά τη διάρκεια λειτουργίας της διόδου. Από την άλλη πλευρά, όταν χρησιμοποιούνται στην κάθοδο περιβαλλοντικά σταθερά μέταλλα (π.χ. Al, Ag), η έγχυση των ηλεκτρονίων δυσχεραίνεται λόγω του μεγάλου ενεργειακού φραγμού που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια της καθόδου με το πολυμερές. Έτσι, για να μειωθεί η τάση λειτουργίας, και άρα η κατανάλωση ενέργειας, είναι κρίσιμο να βελτιωθεί η έγχυση των φορέων από τα ηλεκτρόδια και να αυξηθεί η ευκινησία των φορέων στον κυρίως όγκο του υμενίου, όπως και η αγωγιμότητά του [3]. Όλα τα παραπάνω έδωσαν το έναυσμα για την διεξοδική επιστημονική έρευνα σχετικά με τα αποδοτικά στρώματα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Injecting/Transporting Layers, EILs/ETLs) [4]. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί ένα τέτοιο στρώμα είναι εν συντομία οι ακόλουθες:

- α. Η ενέργεια της ηλεκτρονιακής του συγγένειας πρέπει να βρίσκεται μεταξύ, και όσο το δυνατόν πλησιέστερα, του ενεργειακού επιπέδου του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) της φωτοεκπέμπουσας ουσίας και της ενέργειας Fermi (E_F) του μετάλλου της καθόδου, π.χ. του Al, έτσι ώστε να διευκολύνει την έγχυση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο και τη μεταφορά τους στο στρώμα εκπομπής.
- β. Να έχει υψηλή ευκινησία ηλεκτρονίων για να μεταφέρει εύκολα τα ηλεκτρόνια στο στρώμα εκπομπής.
- γ. Να έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα, το οποίο συνεπάγεται μεγάλη ενέργεια ιοντισμού, για να μειώνεται η πιθανότητα αποδιέγερσης χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας του σχηματισθέντος εξιτονίου στη διεπιφάνεια πολυμερούς/μετάλλου και για την επιτυχή παρεμπόδιση της διέλευσης των οπών.
- δ. Δεν πρέπει να ευνοείται ο σχηματισμός του εξιτονίου σε αυτό το στρώμα.
- ε. Η εναπόθεσή του πρέπει να είναι όσο το δυνατόν απλούστερη, οικονομική και κατάλληλη για μεγάλες επιφάνειες.

Κάποια από τα δημοφιλέστερα υλικά που έχουν προταθεί ως τώρα για χρήση ως EILs περιλαμβάνουν μονωτικά ανόργανα άλατα, όπως φθορίδια των αλκαλίων (LiF [5], CsF [6]), κινολίνες (Liq [7], Csq [8]), NaOH [9], διάφορα άλατα Καισίου (CsCl [10], Cs₂CO₃ [11]) ανόργανα μεταλλικά οξείδια (Zr₂O [12], ZnO [13]), ενώ πολλές κατηγορίες οργανικών μορίων (σιλόλες [14], πυριδίνες [15] κτλ.) χρησιμεύουν ως ETL/HBL σε διατάξεις OLED εξαιρετικά υψηλών αποδόσεων [16,17]. Επίσης, πρόσφατα, προτάθηκαν από την ερευνητική μας ομάδα τα ανηγμένα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης (WO_x, MoO_x) [18-22], με τα οποία επετεύχθη σημαντική βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας των OLEDs. Όλα τα παραπάνω υλικά εναποτίθενται πάνω από το πολυμερικό υμένιο με μεθόδους εξάχνωσης υπό κενό.

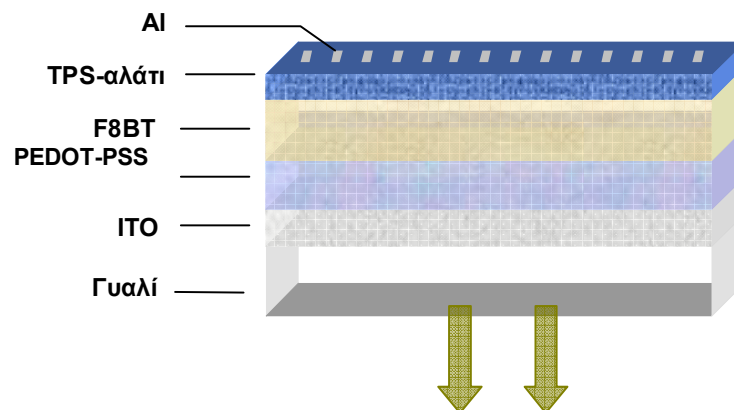
Τα πιο δημοφιλή υλικά που χρησιμοποιούνται εκτενώς ως EIL/ETL και εναποτίθενται από διάλυμα είναι οι συζευγμένοι πολυηλεκτρολύτες (Conjugated PolyElectrolytes, CPEs) [23,24], οι οποίοι είναι πολυμερή με συζευγμένη τη βασική αλυσίδα και ιοντικές πλευρικές ομάδες. Λεπτά υμένια ανιοντικών ή κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών, πάχους ~10 nm, εναποτίθενται από διάλυμά τους σε ορθογώνιους διαλύτες, δηλαδή διαλύτες που δε διαλύουν το υποκείμενο πολυμερικό στρώμα (αλκοολικούς συνήθως). Επίσης, έχει προταθεί ως διεπιφανειακό στρώμα στην κάθοδο (Cathode Interfacial Layer, CIL) με ιδιότητες κυρίως παρεμπόδισης οπών (Hole Blocking Layer, HBL) υμένιο που αποτελείται από μίγμα αλκαλικών αλάτων (π.χ. Cs₂CO₃) με τον ιοντικό αγωγό πολυαιθυλενοξειδίου (polyethylene oxide, PEO) [25]. Τέλος, η ομάδα του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έχει παρουσιάσει κάποιες πολυοξομεταλλικές ενώσεις (polyoxometalates, POMs) ως στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων, τα οποία εναποτίθενται πάνω στο πολυμερές F8BT από μεθανολικό διάλυμα [26].

10.2 Σκοπός

Στα προηγούμενα Κεφάλαια 7, 8 και 9 αποδείχτηκε, ότι η προσθήκη αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου στο στρώμα εκπομπής, το οποίο ήταν είτε το συμπολυμερές πολυ[(9,9-φλουορενο-2,7-διωλο)-co-(1,5-βενζο-[2,1',3]-θειαδιαζόλιο)] (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-2,1',3-thiadiazole)], F8BT) (Κεφάλαιο 7) είτε το πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλ-επτυλοξυ)-1,4-φαινυλένιο] (poly[2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene], CN-PPP) (Κεφάλαια 8 και 9), επηρέασε την έγχυση ή και τη μεταφορά των φορέων καταλήγοντας σε βελτιωμένη και πιο αποδοτική λειτουργία των διατάξεων. Η μελέτη που προηγήθηκε κατέδειξε τις ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου που οφείλονται τόσο στην ιοντική τους φύση όσο και στο συζευγμένο τμήμα του μορίου. Παρ' όλα αυτά, η ανάμιξή τους στο στρώμα εκπομπής επηρεάζει ποικιλοτρόπως την εκπομπή του φωτός είτε επιφέροντας απόσβεση είτε μεταβάλλοντας το χρώμα εκπομπής. Έτσι, στο κεφάλαιο αυτό, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου εισάγονται ως *διεπιφανειακά στρώματα* μεταξύ της καθόδου και του πολυμερικού υμενίου F8BT (βλ. Σχήμα 10-1) με σκοπό να αυξηθούν οι αποδόσεις των πολυμερικών διόδων εκπομπής φωτός (PLEDs) χωρίς να επηρεάσουν τη δημιουργία του εξιτονίου στο στρώμα εκπομπής και το τελικό φάσμα εκπομπής.

Τα διεπιφανειακά υμένια προκύπτουν από επίστρωση με περιστροφή από διαλύματα των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου σε ορθογώνιους διαλύτες, που δε διαλύουν δηλαδή το υποκείμενο πολυμερικό υμένιο, με σκοπό να βελτιώσουν την έγχυση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο και ενίσχυση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων μέσω των μορίων τριφαινυλοσουλφωνίου. Επιχειρείται βελτιστοποίηση αυτών των στρωμάτων έγχυσης ηλεκτρονίων μέσω μελέτης της επίδρασης στα

οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των διόδων του τύπου του ανιόντος του άλατος, της συγκέντρωσης αυτού και του διαλύτη από τον οποίο έχει εναποτεθεί.



Σχήμα 10-1: Δομή διατάξεων OLED που μελετήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο: Γυαλί/ITO (120 nm)/PEDOT:PSS(40 nm)/F8BT (70 nm)/TPS-αλάτι/AI (200 nm).

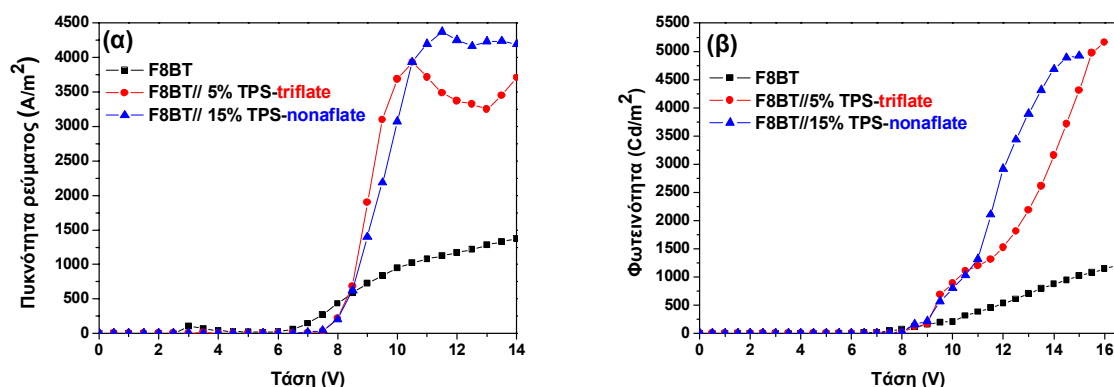
Η μελέτη των επιδράσεων αυτών των παραγόντων συσχετίζεται με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του διεπιφανειακού υμενίου που προκύπτει σε κάθε περίπτωση, όπως αυτό χαρακτηρίστηκε με μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Τα ενεργειακά χαρακτηριστικά των υλικών αυτών και η μελέτη των διεπιφανειών εξετάζονται διεξοδικά με συνδυασμό φασματοσκοπικών (φασματοσκοπία απορρόφησης, φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X και υπεριώδους), ηλεκτροχημικών (κυκλική βολταμετρία) και ηλεκτρικών (φωτοβολταϊκές μετρήσεις στις διατάξεις) μεθόδων χαρακτηρισμού με σκοπό την εξαγωγή του πιθανού μηχανισμού λειτουργίας.

Τέλος, παρουσιάζεται μια συνοπτική σύγκριση των δύο διαφορετικών αρχιτεκτονικών δομών οργανικών διόδων εκπομπής φωτός βασισμένων στο συμπολυμερές F8BT, που παρουσιάστηκαν ως τώρα με χρήση αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου σε διάφορες θέσεις της διάταξης (στο ενεργό υμένιο και ως διεπιφανειακό στρώμα στην κάθοδο), και επιχειρείται η εξαγωγή ενός τελικού συμπεράσματος για τον αποδοτικότερο τρόπο βελτιστοποίησης των OLEDs με χρήση αυτού του υλικού.

10.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

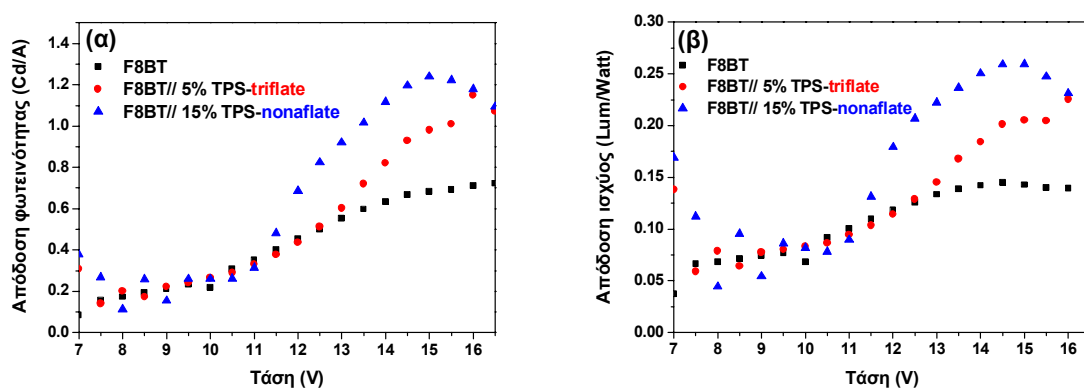
10.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των αλάτων με διαφορετικά ανιόντα στη μορφολογία του υμενίου και στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων

Οι πολυμερικές δίοδοι εκπομπής φωτός (PLEDs) που κατασκευάστηκαν είχαν τη δομή: Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40 nm) / F8BT (70 nm) / άλας τριφαινυλοσουλφωνίου / AI (200 nm) (Σχήμα 10-1). Το F8BT επιστρώθηκε από το διάλυμά του σε διαλύτη χλωροφόρμιο, ενώ τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου επιστρώθηκαν από διάλυμά τους σε μεθανόλη, η οποία είναι ορθογώνιος διαλύτης ως προς το F8BT, και άρα δε διαταράσσει το υποκείμενο υμένιο.



Σχήμα 10-2: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs με δομή Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / άλας τριφαινυλοσουλφονίου / Al (200nm).

Αρχικά παρουσιάζονται οι βέλτιστες αποδόσεις που επιτεύχθηκαν με τα άλατα TPS-triflate και TPS-nonafate σε κατάλληλες συγκεντρώσεις τους ως προς το διαλύτη. Για παράδειγμα, συγκέντρωση 15 % αντιστοιχεί σε ποσότητα 150 mg άλατος ανά ml διαλύτη. Η θετική επίδραση που είχε η παρεμβολή αυτών των υμενίων μεταξύ της καθόδου και του πολυμερούς είναι εμφανής από τις χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-2. Συγκεκριμένα, η μέγιστη φωτεινότητα σχεδόν πενταπλασιάζεται στις διατάξεις με τα EIL (~5200 cd/m² έναντι ~1100 cd/m² για τη διάταξη αναφοράς, F8BT/Al, χωρίς το EIL), ενώ παρατηρείται και μια αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (από 1500 A/m² για τη διάταξη αναφοράς, αυξήθηκε σε 4000-4500 A/m² για τις διόδους με τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου ως EILs). Κατ' αντιστοιχία με τα παραπάνω, οι αποδόσεις φωτεινότητας και ισχύος (Σχήμα 10-3) των διόδων με την τροποποιημένη διεπιφάνεια στην κάθοδο αυξήθηκαν συγκριτικά με τη δίοδο αναφοράς.



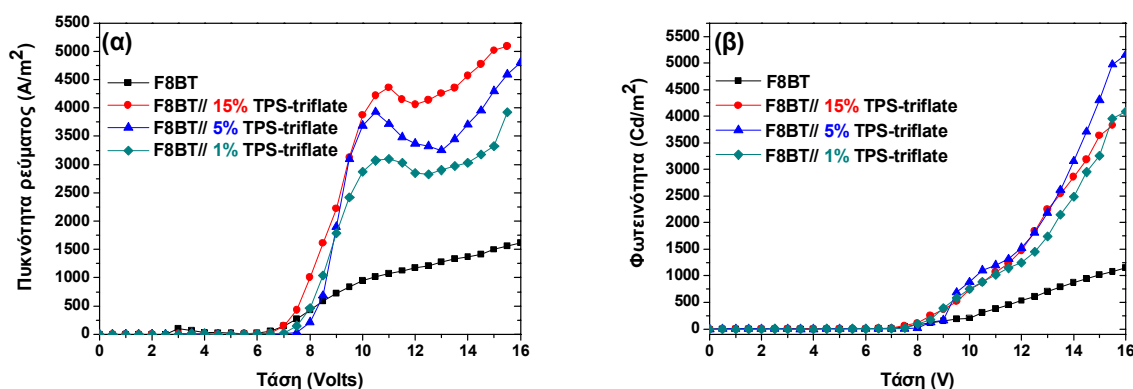
Σχήμα 10-3: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) απόδοσης φωτεινότητας και (β) απόδοσης ισχύος για τις OLEDs με δομή Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / άλας τριφαινυλοσουλφονίου / Al (200nm).

Συνεπώς, προκύπτει ότι τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως διεπιφανειακά στρώματα στην κάθοδο της διάταξης. Να σημειωθεί ότι, παρά το γεγονός ότι και τα δύο αυτά άλατα, TPS-triflate και TPS-nonafate, απαρτίζονται από λίγο διαφορετικού μεγέθους ανιόντα (με το nonafate να έχει μεγαλύτερο μήκος φθοριωμένης αλυσίδας από το triflate, βλ. και Σχήμα 8.2) και έχουν επιστρωθεί από διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης (5 % TPS-triflate και 15 % TPS-nonafate), η απόδοση και τα χαρακτηριστικά των διόδων είναι αρκετά παρόμοια, με το

15 % TPS-nonaflate να παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερες αποδόσεις. Αυτό, υποδεικνύει σε πρώτη προσέγγιση ότι η συγκέντρωση πιθανότατα παίζει μεγαλύτερο ρόλο από τον τύπο του ανιόντος του άλατος. Για να επιβεβαιωθεί η παραπάνω υπόθεση μελετώνται στη συνέχεια ξεχωριστά τρία άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου με ανιόντα διαφορετικού μήκους υπερφθοριωμένης αλυσίδας. Στόχος αυτής της μελέτης είναι να συσχετιστεί η μορφολογία του εκάστοτε υμενίου που προκύπτει από μεταβολή της συγκέντρωσης του αρχικού μεθανολικού διαλύματος άλατος με τη λειτουργία των διατάξεων.

10.3.1.1 Τριφθορομεθυλοσουλφωνικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου [TPS-triflate, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]

Η συγκέντρωση του μεθανολικού διαλύματος του άλατος τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου μεταβλήθηκε από 10 mg/ml (1 %) σε 50mg/ml (5 %) και τέλος σε 150 mg/ml (15 %). Η επιστροφή έγινε και στις τρεις περιπτώσεις στην ίδια γωνιακή ταχύτητα (2000 rpm) και οι χαρακτηριστικές τους καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και φωτεινότητας- τάσης (L-V) παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-4 μαζί με τις αντίστοιχες για τη διάταξη αναφοράς χωρίς το υμένιο του άλατος.

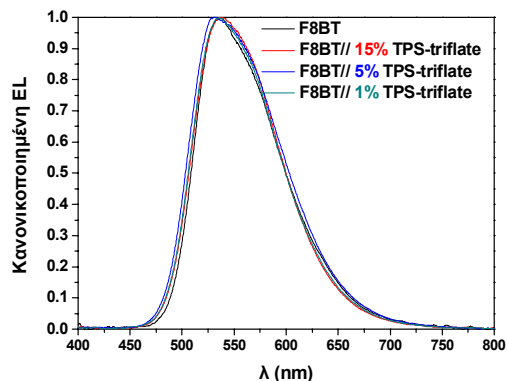


Σχήμα 10-4: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και (β) φωτεινότητας-τάσης (L-V) από OLEDs με δομή Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / τριφλικό τριφαινυλοσουλφώνιο / Al (200nm), για επιστροφή του άλατος από διαλύματα σε μεθανόλη διαφορετικής συγκέντρωσης.

Ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, οι καμπύλες J-V και L-V των διατάξεων με το υμένιο του άλατος είναι παρόμοιες μεταξύ τους και αρκετά διαφορετικές από αυτήν της διάταξης αναφοράς. Να σημειωθεί ότι η καμπή που παρουσιάζουν οι καμπύλες ρεύματος-τάσης πιθανότατα οφείλονται στην περιβαλλοντική υγρασία που προσροφούν τα άλατα, καθώς τα δείγματα δεν είναι εγκλιβωτισμένα σε κάποιο υλικό που να τα προστατεύει από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι, μπορεί να δημιουργούνται παγίδες φορτίων στο πολυμερικό υλικό που να επιβραδύνουν σε κάποιο σημείο τη μετακίνηση των φορέων και να χρειάζεται εφαρμογή μεγαλύτερης τάσης για να απεγκλωβιστούν οι φορείς (γι' αυτό φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη να αυξάνει ξανά μετά τα 13 V). Γενικά, φαίνεται ότι η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος επιδρά περισσότερο στην καμπύλη του ρεύματος (μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος) απ' ότι σ' αυτήν της φωτεινότητας, οδηγώντας έτσι σε καλύτερες αποδόσεις (λιγότερο ρεύμα για την ίδια φωτεινότητα).

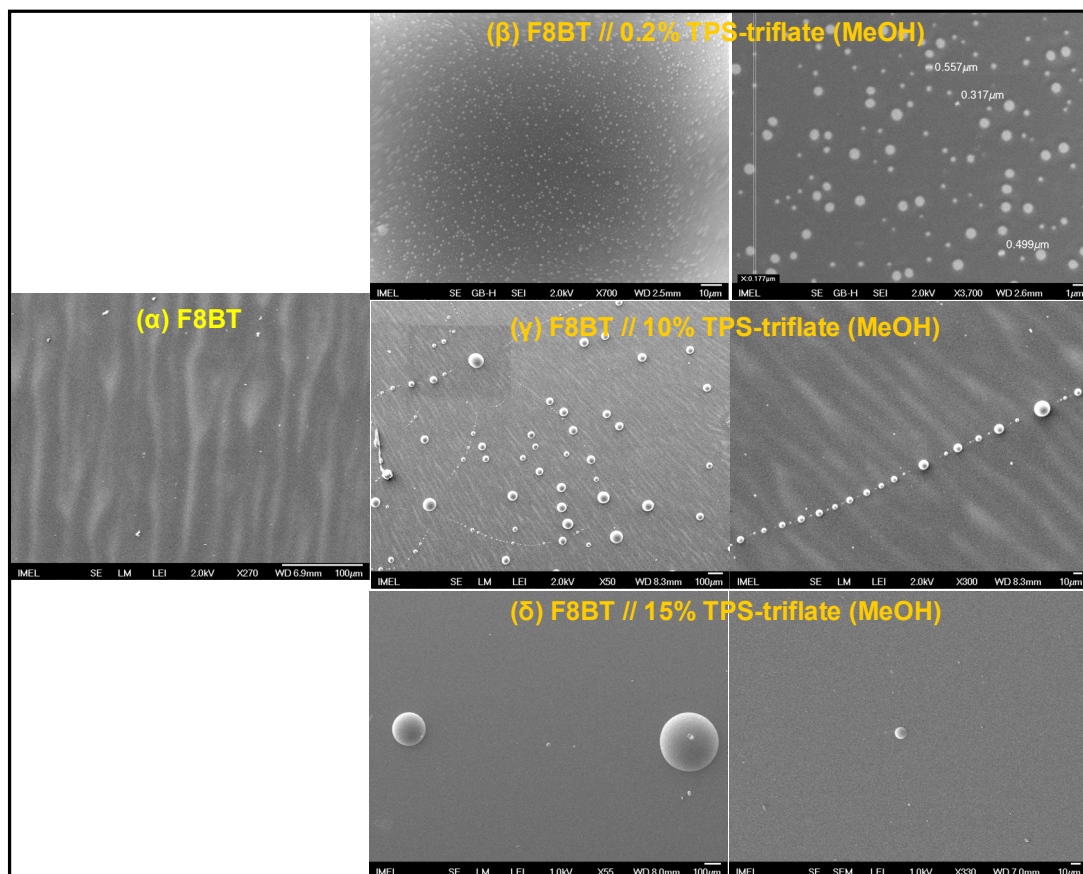
Να σημειωθεί, επίσης, ότι το φάσμα ηλεκτροφωταύγειας των συγκεκριμένων διόδων δε μεταβλήθηκε καθόλου σε σχέση με το αρχικό φάσμα του δείγματος αναφοράς (Σχήμα 10-5). Αυτό

σημαίνει ότι η φύση της διεγερμένης κατάσταση παρέμεινε ίδια και δε σχηματίστηκε κάποιο είδος συμπλόκου μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια που θα άλλαζε ενδεχομένως το φάσμα εκπομπής.



Σχήμα 10-5: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διατάξεων OLED με διαφορετική αρχική συγκέντρωση άλατος που επιστρώνεται ως EIL.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επιφάνεια των εν λόγω υμενίων άλατος TPS-triflate που επιστρώθηκαν πάνω στο υμένιο του πολυμερούς F8BT. Κάποιες αντιπροσωπευτικές εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-6, μαζί με την εικόνα από το υμένιο του πολυμερούς για σύγκριση.

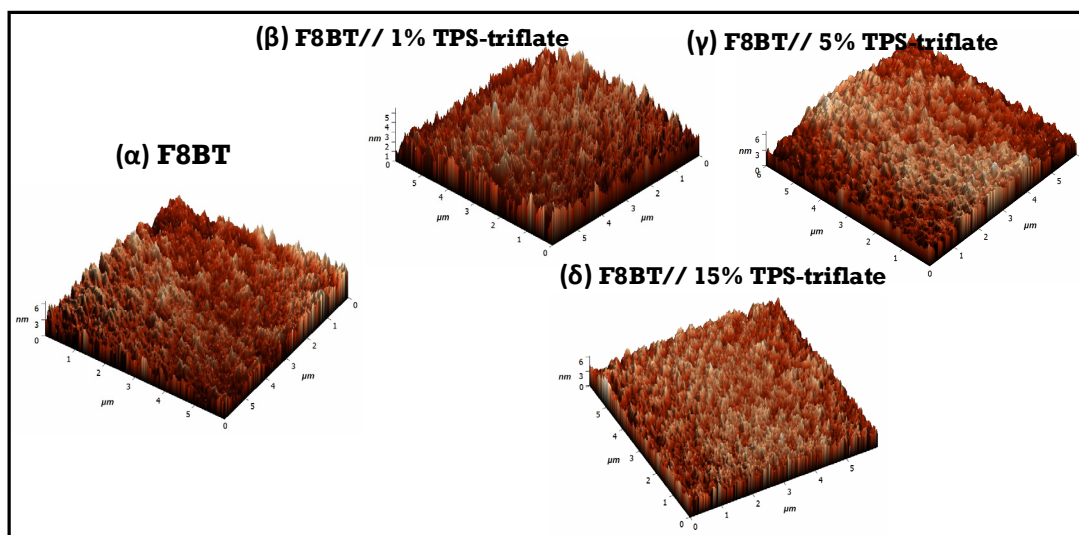


Σχήμα 10-6: Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) (α) του υμενίου του σκέτου πολυμερούς F8BT και των υμενίων τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου συγκεντρώσεων: (β) 0.2 %, (γ) 10 % και (δ) 15 % επιστρωμένα από διαλύματα μεθανόλης πάνω σε υμένιο F8BT.

Το σκέτο πολυμερικό υμένιο (Σχήμα 10-6α) εμφανίζει λεία επιφάνεια, ενώ η κυματοειδής δομή που διακρίνεται αποδίδεται στη μορφολογία του υποστρώματος Αλουμινίου/Πυριτίου. Παρατηρώντας τις εικόνες με το άλας (Σχήμα 10-6β,γ,δ), φαίνεται ότι αυτό δε σχηματίζει ενιαίο υμένιο αλλά διασπείρεται σε σφαιρίδια πάνω στην επιφάνεια του πολυμερούς. Το τέλει σφαιρικό σχήμα υποδηλώνει μεγάλη γωνία επαφής και άρα μικρή διαβροχή του πολυμερικού υποστρώματος λόγω μεγάλης διαφοράς των επιφανειακών ενεργειών μεταξύ των δύο υλικών. Η επίδραση της συγκέντρωσης είναι η εξής, σύμφωνα με τις εικόνες SEM:

1. Όσο αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος, αυξάνει η τάση του συγκεκριμένου άλατος προς συσσωμάτωση, σχηματίζοντας μικρό αριθμό μεγάλων σφαιριδίων στην επιφάνεια του πολυμερούς.
2. Στις μικρότερες συγκεντρώσεις, τα σφαιρίδια είναι μικρότερα και περισσότερα. Συγκεκριμένα, στο διάλυμα συγκέντρωσης 0.2 % (Σχήμα 10-6β) η διάμετρος των συσσωματωμένων σφαιριδίων είναι της τάξης των μερικών εκατοντάδων nm, για συγκέντρωση 10 % (Σχήμα 10-6γ) είναι της τάξης των μερικών δεκάδων μm, ενώ για συγκέντρωση 15 % (Σχήμα 10-6δ) αυξάνεται σε μερικές εκατοντάδες μm.

Παράλληλα, η επιφάνεια των υμενίων μελετήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Οι εικόνες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-7 για μια σχετικά μικρή επιφάνεια (6Χ6 μm), δείχνουν ότι η επιφάνεια του πολυμερούς F8BT δεν έχει διαταραχθεί καθόλου από την επίστρωση του άλατος TPS-triflate από το μεθανολικό διάλυμα. Επίσης, αποδεικνύουν ότι δε σχηματίζεται κάποιο συνεχές υμένιο άλατος, σε αντιστοιχία με τις εικόνες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης. Να σημειωθεί ότι στις μετρήσεις αυτές επιλέχθηκε μια περιοχή του υμενίου που να είναι μακροσκοπικά «άδεια» από συσσωματώματα άλατος, έτσι ώστε να μελετηθεί η επιφάνεια του πολυμερούς μετά την εξάτμιση του μεθανολικού διαλύματος με περιστροφή (spin-coating).

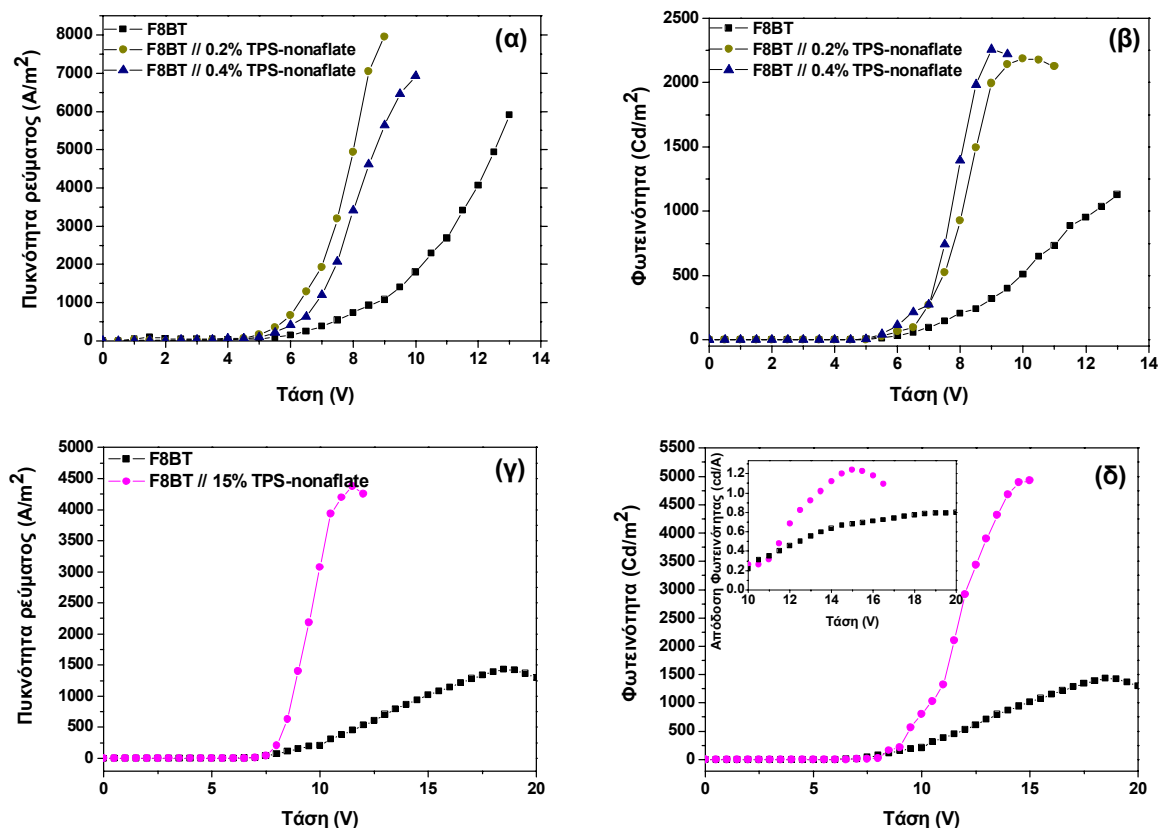


Σχήμα 10-7: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) (α) του υμενίου του σκέτου πολυμερούς F8BT και των υμενίων: (β) 1 %, (γ) 5 % και (δ) 15 % τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου επιστρωμένα από διαλύματα μεθανόλης πάνω σε υμένιο F8BT.

Συνεπώς, συνδυάζοντας τα παραπάνω με τα αποτελέσματα των δόδων, συμπεραίνεται ότι υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση για την οποία τα σφαιρίδια του άλατος είναι ομοιογενώς διασπαρμένα και σχετικά μικρού μεγέθους για να μην εκδηλώνεται διαφορετική ηλεκτρική συμπεριφορά σε διαφορετικές περιοχές του ίδιου υμενίου, η οποία κυμαίνεται σε περιοχές <1 % w/v.

10.3.1.2 Εννιαφθοροβουτυλοσουλφωνικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου [TPS-nonaflate, $C_4F_9SO_3S(C_6H_5)_3$]

Το εννιαφθοροβουτυλοσουλφωνικό ανión (nonaflate) έχει μεγαλύτερο μέγεθος φθορανθρακικής αλυσίδας σε σχέση με το τριφθορομεθυλοσουλφωνικό (τριφλικό) ανión, πράγμα το οποίο αναμένεται να επηρεάσει τόσο τις ηλεκτρικές ιδιότητες της διόδου όσο και τη μορφή του υμενίου που σχηματίζεται πάνω στο πολυμερές.



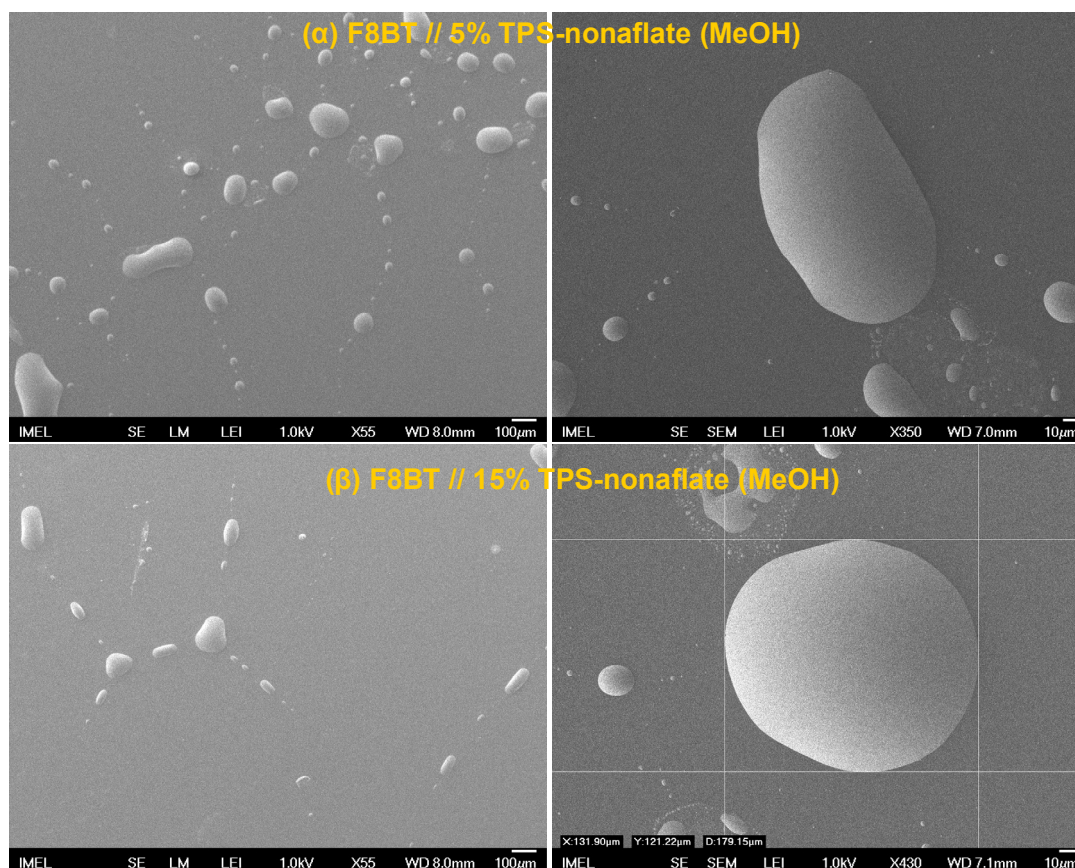
Σχήμα 10-8: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α,γ) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β,δ) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs με δομή Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / εννιαφθοροβουτυλοσουλφωνικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου / Al (200nm), για επιστροφή του άλατος από αραιά (α,β) και πυκνά (γ,δ) διαλύματα σε μεθανόλη.

Στο Σχήμα 10-8 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα μετρήσεων σε διατάξεις που περιλαμβάνουν το διεπιφανειακό υμένιο του άλατος TPS-nonaflate επιστρωμένο από αραιά διαλύματα (0.2 % και 0.4 % w/v) (Σχήμα 10-8α,β), καθώς και από ένα αρκετά πυκνότερο διάλυμα (15 % w/v) (Σχήμα 10-8γ,δ) του άλατος σε μεθανόλη¹. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης είναι σε κάθε περίπτωση πιο «απότομες» από τις αντίστοιχες της διάταξης αναφοράς χωρίς το διεπιφανειακό υμένιο υποδηλώνοντας *υψηλότερη αγωγιμότητα και γρηγορότερους ρυθμούς επανασύνδεσης φορέων*. Η βασική διαφορά που εντοπίζεται στα χαρακτηριστικά λειτουργίας συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος από το οποίο επιστρώνεται το άλας TPS-nonaflate είναι ότι, τα αραιά διαλύματα (0.2 % και 0.4 % w/v) παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος από ότι φωτεινότητας, με αποτέλεσμα μειωμένες αποδόσεις σε υψηλές τιμές φωτεινότητας.

¹ Παρουσιάζονται σε ξεχωριστά διαγράμματα, γιατί δεν μετρήθηκαν στην ίδια σειρά μετρήσεων.

Αντίθετα, στο υμένιο που επιστρώθηκε από το πυκνό διάλυμα (15 % w/v) οι αποδόσεις φωτεινότητας είναι τουλάχιστον διπλάσιες των αποδόσεων της διάταξης αναφοράς σε όλη την περιοχή των εφαρμοζόμενων τάσεων (βλ. ένθετο στο Σχήμα 10-8δ).

Η επιφάνεια υμενίων πολυμερούς μετά την επίστρωση με περιστροφή μεθανολικού διαλύματος του άλατος TPS-nonaflate σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μελετήθηκε με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων και μικροσκοπία ατομικής δύναμης για να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υμενίων.

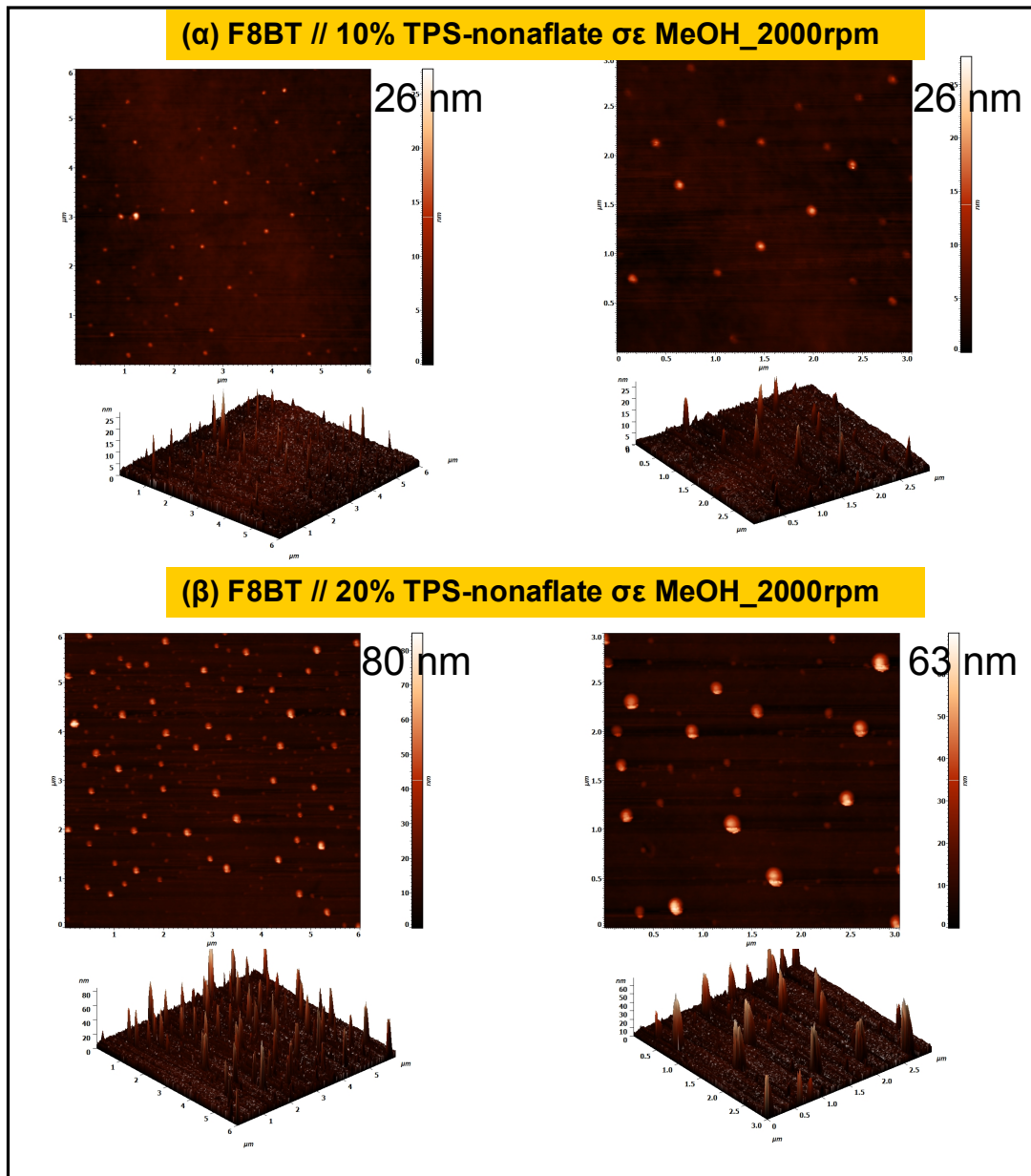


Σχήμα 10-9: Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) για τα υμένια TPS-nonaflate επιστρωμένα από διαλύματα μεθανόλης συγκεντρώσεων: (α) 5 % και (β) 15 % πάνω σε υμένιο F8BT.

Από τις εικόνες SEM στο Σχήμα 10-9 φαίνεται καταρχήν ότι οι σχηματισμοί των συσσωματωμάτων του άλατος TPS-nonaflate είναι διαφορετικοί από αυτούς του TPS-triflate και μάλιστα, δεν είναι σφαιρικοί αλλά έχουν μικρότερη γωνία επαφής και άρα «διαβρέχουν» καλύτερα το πολυμερικό υμένιο. Αυτό σημαίνει ότι το ανιόν επηρεάζει την πρόσφυση του άλατος στο υποκείμενο πολυμερικό υπόστρωμα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι και εδώ τα συσσωματώματα στις χαμηλές συγκεντρώσεις (Σχήμα 10-9α) είναι περισσότερα και μικρότερα από ότι στις μεγαλύτερες (Σχήμα 10-9β), αν και η τάση προς συσσωμάτωση είναι μικρότερη, υποδηλώνοντας λίγο καλύτερη διαλυτότητα του TPS-nonaflate στη μεθανόλη. Λόγω υψηλής φόρτισης του δείγματος δεν κατέστη δυνατό να μελετηθεί η επιφάνεια σε μεγαλύτερη μεγέθυνση με μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης.

Οι αντίστοιχες εικόνες AFM, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10-10 είναι αρκετά διαφορετικές απ' ότι για το προηγούμενο άλας (triflate). Στην περιοχή επιφάνειας του υμενίου που μελετήθηκε (6X6 και 3X3 µm) το άλας έχει σχηματίσει μια περιοδική δομή νανοράβδων, το μέγεθος (διάμετρος) και το ύψος των

οποίων αυξάνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος. Συγκεκριμένα από 26 nm ύψος στο διάλυμα 10 % w/v σε μεθανόλη αυξάνεται σε 80 nm στο διάλυμα διπλάσιας συγκέντρωσης. Συμπεραίνεται ότι η μορφολογία αυτή είναι ευνοϊκή για τη λειτουργία της διόδου, καθώς μέσω αυτών των ράβδων γίνεται αποδοτική έγχυση των φορέων και μεταφορά τους στο πολυμερές, λόγω της ενίσχυσης τοπικά του ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 10-10: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) για τα υμένια TPS-nonaflate επιστρωμένα από διαλύματα μεθανόλης συγκεντρώσεων: (α) 10 % και (β) 20 % πάνω σε υμένιο F8BT.

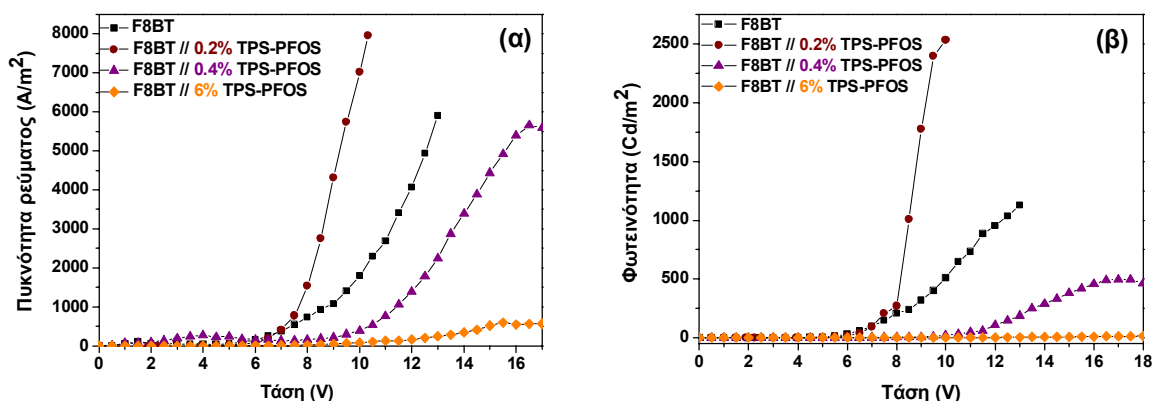
Προφανώς, οι εικόνες AFM αντιστοιχούν σε μακροσκοπικά καθαρή περιοχή του δείγματος, ενώ οι αντίστοιχες SEM που παρουσιάστηκαν παραπάνω δίνουν μια γενική επισκόπηση της επιφάνειας, παρέχοντας διαφορετική πληροφορία από εκείνες της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης. Τα παραπάνω δικαιολογούν την πολύ καλύτερη απόδοση που αναφέρθηκε προηγουμένως (Σχήμα 10-3 και ένθετο στο Σχήμα 10-8δ) για τις διατάξεις με 15 % TPS-nonaflate από ότι για τα αραιότερα άλατα TPS-

nonaflate, καταδεικνύοντας ότι οι βέλτιστες συγκεντρώσεις του αρχικού διαλύματος είναι διαφορετικές για το κάθε άλας.

10.3.1.3 Υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου [TPS-PFOS, $C_8F_{17}SO_3S(C_6H_5)_3$]

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση των υμενίων υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικού άλατος τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-PFOS) στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά οργανικών διόδων εκπομπής φως βασισμένων στο πολυμερές F8BT. Το υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικό ανιόν έχει ακόμα μακρύτερη φθορανθρακική αλυσίδα από τα προαναφερθέντα ανιόντα triflate και nonaflate, ενώ το μέγεθός του είναι συγκρίσιμο με αυτό του κατιόντος, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 8 (§ 8.2.4).

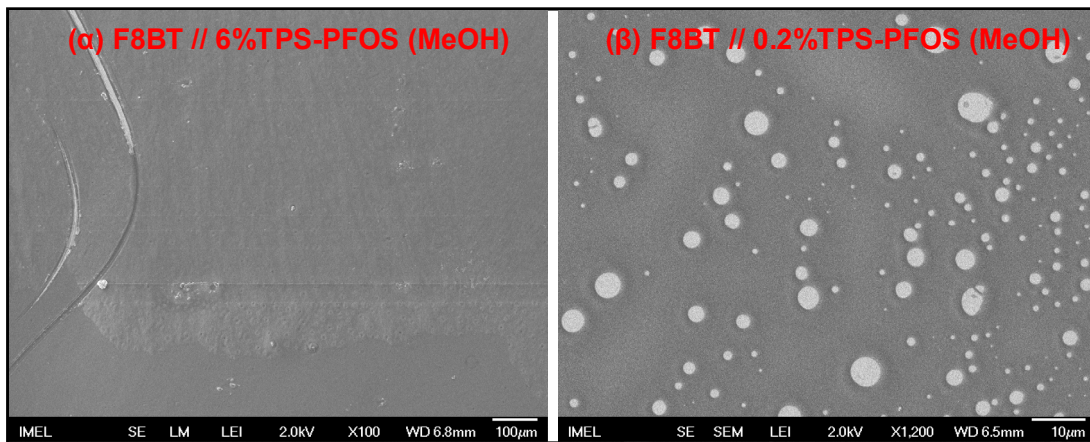
Στο Σχήμα 10-11 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης για δύο πολύ αραιά (0.2 % και 0.4 % w/v) και ένα αρκετά πιο πυκνό (6 % w/v) διάλυμα του άλατος TPS-PFOS σε μεθανόλη. Η μόνη περίπτωση που η προσθήκη του διεπιφανειακού υμενίου επέδρασε θετικά στα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διόδων ήταν για το πολύ αραιό διάλυμα άλατος (0.2 % w/v). Ήδη για συγκέντρωση 0.4 % w/v τόσο το ρεύμα όσο και το φως έχουν μειωθεί, ενώ η τάση λειτουργίας έχει αυξηθεί υποδηλώνοντας τη δημιουργία επιπλέον ενεργειακού φραγμού στο ηλεκτρόδιο που έγινε η προσθήκη του υμενίου (κάθοδο). Τέλος, το πυκνό διάλυμα του συγκεκριμένου άλατος φαίνεται ότι παρεμποδίζει ισχυρά την έγχυση των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και σχεδόν καθόλου φως.



Σχήμα 10-11: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs με δομή Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / υπερφθορο-1-οκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου / Al (200nm), για επίστρωση του άλατος από αραιά (0.2 % και 0.4 % w/v) και πυκνό (6% w/v) διάλυμα του άλατος σε μεθανόλη.

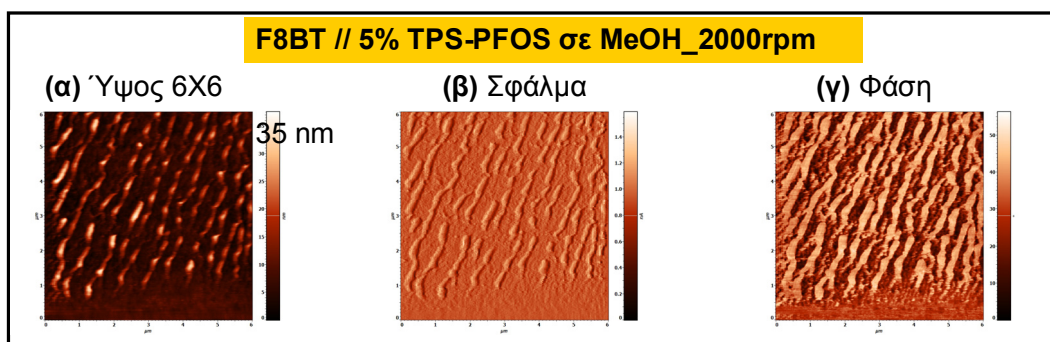
Για να κατανοηθεί η αλλαγή αυτή στη λειτουργία των διατάξεων με προσθήκη του υμενίου του άλατος TPS-PFOS, μελετήθηκε η επιφάνεια των διεπιφανειακών υμενίων για την περίπτωση που το άλας επιστρώθηκε από ένα πολύ αραιό (0.2 % w/v) και από ένα αρκετά πιο πυκνό (6 % w/v) διάλυμα σε μεθανόλη πάνω στο υμένιο του F8BT. Οι εικόνες SEM (Σχήμα 10-12) δείχνουν ότι το πυκνό διάλυμα σχηματίζει ένα άμορφο εξαιρετικά λείο υμένιο, στο οποίο, σε αντίθεση με τα άλλα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου που εξετάστηκαν ως τώρα, δε φαίνονται καθόλου συσσωματώματα (Σχήμα 10-12α). Από την άλλη πλευρά, το αραιό διάλυμα δεν έχει αρκετό υλικό για να σχηματιστεί ενιαίο υμένιο και παρουσιάζει δομές παρόμοιες με των άλλων αλάτων, δηλαδή συσσωματώματα υλικού

συγκεντρωμένα σε περιοχές του υμενίου (Σχήμα 10-12β). Οι εικόνες αυτές εξηγούν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων διατάξεων, όπου το αραιό διάλυμα έμοιαζε αρκετά με τα προηγούμενα, ενώ το πυκνό παρουσίασε μονωτική συμπεριφορά.



Σχήμα 10-12: Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονιοακής σάρωσης (SEM) για τα υμένια TPS-PFOS επιστρωμένα από διαλύματα (α) 6 % και (β) 0.2 % σε μεθανόλη σε υμένιο F8BT.

Τέλος, η μελέτη του πυκνού υμενίου με μικροσκοπία ατομικής δύναμης αποκαλύπτει μια τραχεία επιφάνεια με μορφή ταινιών που οφείλονται στην εναπόθεση του άλατος πάνω στο πολυμερές (Σχήμα 10-13). Η υψομετρική διαφορά των σχηματισμών δεν ξεπερνάει τα 35 nm αλλά οι ταινίες με το υλικό καλύπτουν σημαντικό τμήμα της επιφάνειας, όπως φαίνεται και από την εικόνα του σφάλματος της τοπογραφίας αλλά και από την απεικόνιση της φάσης, όπου η χρωματική αντίθεση υποδηλώνει, εκτός από την υψομετρική διαφορά, τα διαφορετικά υλικά (βλ. Κεφάλαιο 6, § 6.3.1).



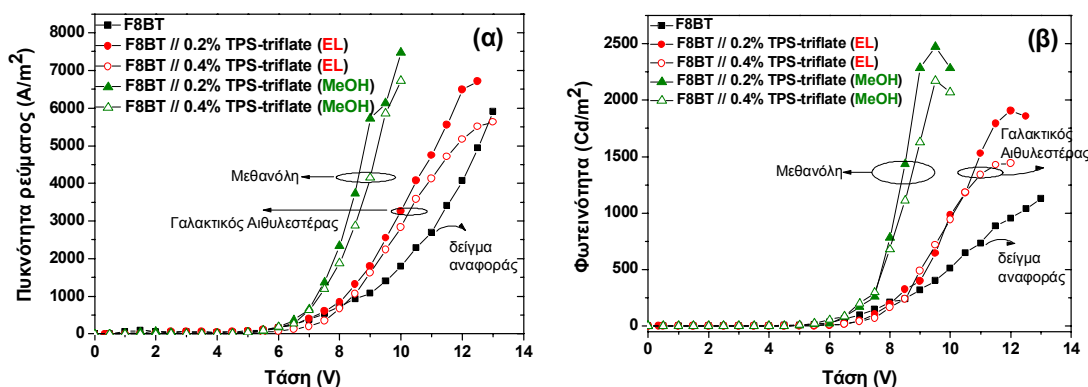
Σχήμα 10-13: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης με τη μέθοδο της περιοδικής επαφής (tapping mode AFM) για τα υμένια TPS-PFOS επιστρωμένα από διάλυμα 5 % σε μεθανόλη πάνω σε υμένιο F8BT: (α) τοπογραφία, (β) σφάλμα τοπογραφίας και (γ) απεικόνιση φάσης.

Συμπερασματικά, οι διαφορετικές ιδιότητες διαβροχής της επιφάνειας αποδίδονται στο διαφορετικό μήκος της φθορανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος, και μάλιστα φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να σχηματιστεί συνεχές υμένιο πάνω στο υδρόφοβο συμπολυμερές F8BT. Παρ' όλα αυτά, όπως αποδείχτηκε από τις μετρήσεις των OLEDs, το συνεχές υμένιο δεν είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως διεπιφανειακό στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων λόγω της χαμηλής του αγωγιμότητας. Αντίθετα, οι ομοιόμορφα διασπαρμένες δομές κατάλληλου μεγέθους φαίνεται ότι ευνοούν περισσότερο την έγχυση και τη μεταφορά των

ηλεκτρονίων στο ενεργό στρώμα, ενδεχομένως και λόγω της μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας που εμφανίζουν.

10.3.2 Επίδραση του διαλύτη στη μορφολογία του υμενίου και στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων

Ένας ακόμα παράγοντας που βρέθηκε ότι παίζει ρόλο στην απόδοση των διατάξεων που περιέχουν άλατα τριφαινυλοσουλφονίου στη διεπιφάνεια του πολυμερούς F8BT με τη κάθοδο είναι ο διαλύτης στον οποίο έχουν διαλυθεί τα εκάστοτε άλατα. Σημειώνεται ότι, επιλέχθηκαν μικρές συγκεντρώσεις για να αποφευχθεί ο σχηματισμός πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων, λόγω της διαφορετικής διαλυτότητας του κάθε άλατος σε διαφορετικούς διαλύτες, και να διατηρηθεί μια όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή τους στην επιφάνεια του F8BT, σύμφωνα με όσα συζητήθηκαν ως τώρα.

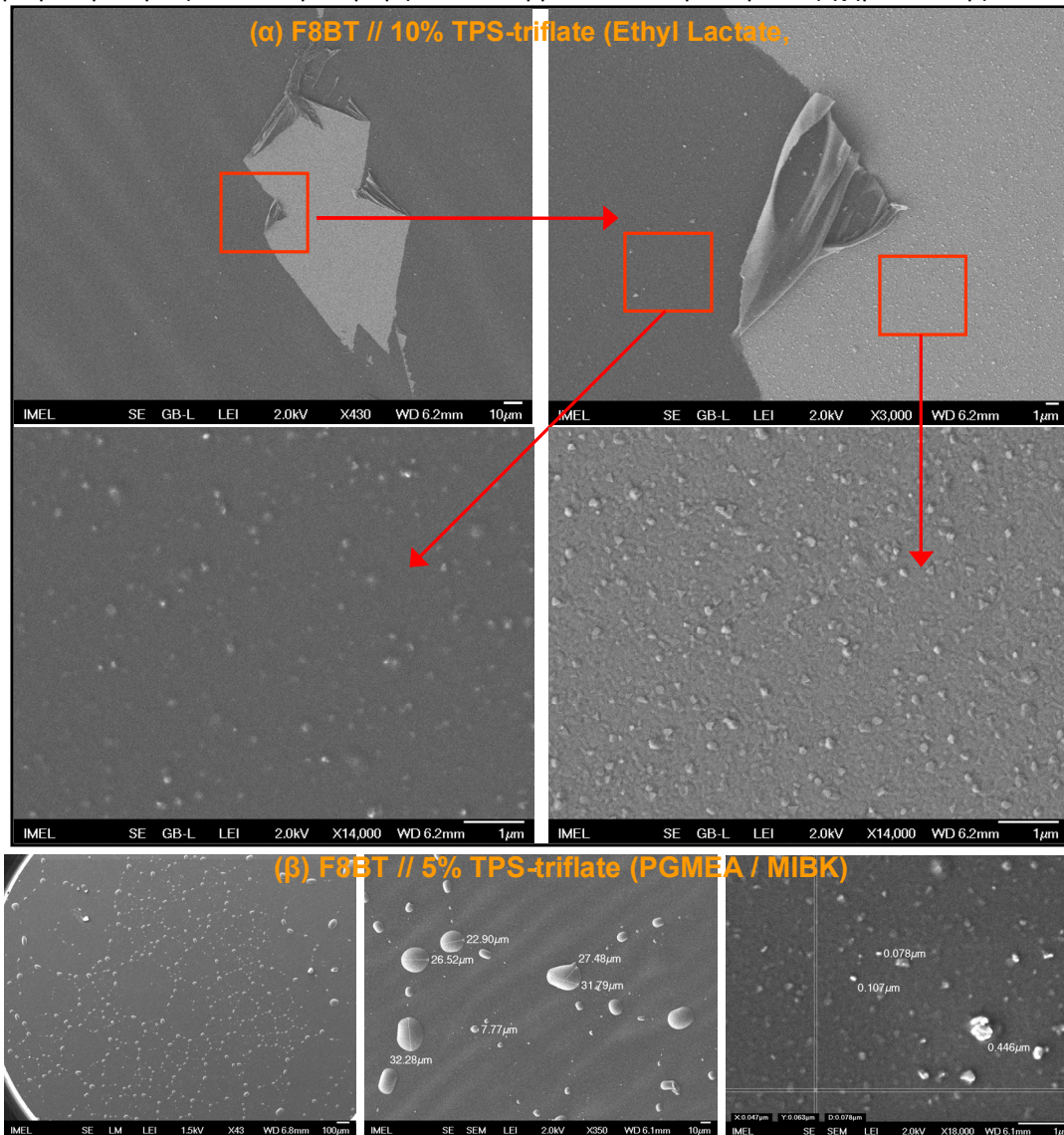


Σχήμα 10-14: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs με δομή Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / άλατα τριφαινυλοσουλφονίου / Al (200nm), για επίστρωση αλάτων με διαφορετικά ανιόντα, σε συγκεντρώσεις 0.2 % και 0.4 % διαλυμάτων μεθανόλης (MeOH) και γαλακτικού αιθυλεστέρα (ethyl lactate, EL).

Στο Σχήμα 10-14 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης ομαδοποιημένες ανά διαλύτη από τον οποίο έγινε η επίστρωση. Αρχικά, φαίνεται ότι η συγκέντρωση, λόγω του ότι είναι αρκετά μικρή, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων. Επίσης, προκύπτει ότι η επίστρωση των αλάτων από διάλυμα μεθανόλης δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι διατάξεις που περιέχουν διεπιφανειακό υμένιο του άλατος TPS-triflate επιστρωμένο από αραιά διαλύματα γαλακτικού αιθυλεστέρα (ethyl lactate, EL) παρουσιάζουν μικρότερη κλίση, η οποία μεταφράζεται ως μεγαλύτερη αντίσταση, από αυτά των διαλυμάτων μεθανόλης.

Οι εικόνες SEM (Σχήμα 10-15) αναπαριστούν την επιφάνεια των υμενίων τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου επιστρωμένων από διαλύματα 10 % w/v γαλακτικού αιθυλεστέρα (Σχήμα 10-15α) και 5 % w/v μίγματος οξικού εστέρα της 1-μεθόξυ προπανόλης-2 (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate, PGMEA) και μεθυλο-ισοβουτυλικής κετόνης (Methyl Isobutyl Ketone, MIBK) σε αναλογία 1:1 (Σχήμα 10-15β) πάνω σε υμένιο F8BT. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις διαλυτών η μορφολογία διαφέρει αισθητά από αυτήν των μεθανολικών διαλυμάτων. Ειδικότερα, το διάλυμα σε γαλακτικό αιθυλεστέρα σχηματίζει ένα ζελατινοειδές κάλυμμα που ακολουθεί πιστά τη μορφολογία της επιφάνειας του πολυμερούς (Σχήμα 10-15α). Κάτω από αυτό το κάλυμμα αποκαλύπτεται από τις

εικόνες SEM υψηλότερης μεγέθυνσης μια κοκκοειδής δομή που φαίνεται να εκτείνεται σε όλη την επιφάνεια. Τα ίδια ισχύουν και για την επιφάνεια που πάνω της έχει επιστρωθεί διάλυμα μίγματος PGMEA/MIBK, με τη διαφορά ότι εδώ μακροσκοπικά η επιφάνεια μοιάζει με αυτή της μεθανόλης με πολύ μικρότερα όμως και πιο ομοιόμορφα διασπαρμένα συσσωματώματα (Σχήμα 10-15β).



Σχήμα 10-15: Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) για τα υμένια τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου επιστρωμένα από διαλύματα (α) 10 % γαλακτικού αιθυλεστέρα και (β) 5 % μίγματος PGMEA/MIBK πάνω σε υμένιο F8BT.

Οι παρατηρήσεις αυτές δικαιολογούνται αν ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι όλοι αυτοί οι διαλύτες έχουν πολύ μεγαλύτερο σημείο ζέσης (PGMEA και γαλακτικός αιθυλεστέρας: ~150 °C, MIBK~120 °C) από τη μεθανόλη (60 °C). Συνεπώς, ενδεχομένως να μην απομακρύνονται τελείως μετά την περιστροφική επίστρωση και τη θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως 80 °C) δημιουργώντας αυτό το λεπτό ζελατινοειδές υμένιο, στο οποίο και μπορεί να οφείλεται η ελαφρώς χαμηλότερη αγωγιμότητα που παρατηρήθηκε στις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των διατάξεων με τριφλικό τριφαινυλοσουλφώνιο επιστρωμένο από γαλακτικό αιθυλεστέρα. Σε ό,τι αφορά την κοκκοειδή επιφάνεια κάτω από αυτό το υμένιο, αυτή μπορεί να προέρχεται είτε από τα

συσσωματώματα του άλατος είτε από κάποια αλλαγή που συμβαίνει στην επιφάνεια του υμενίου του συμπολυμερούς F8BT λόγω π.χ. μερικού διαχωρισμού φάσης από την αλληλεπίδρασή του με τους συγκεκριμένους διαλύτες.

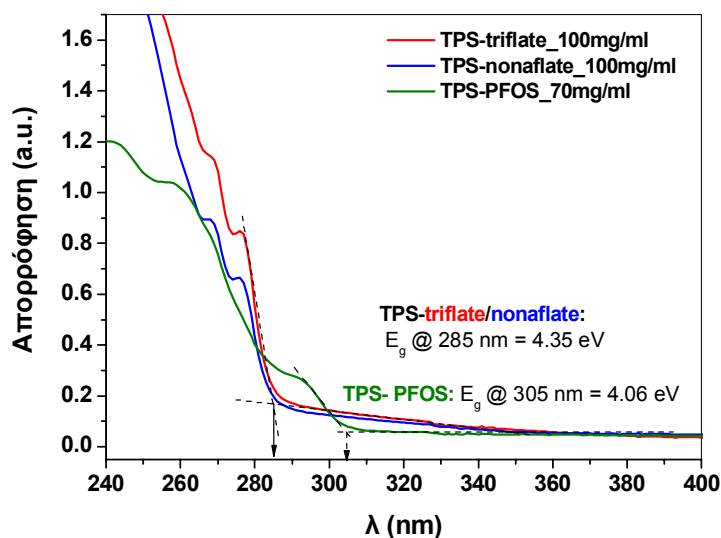
Για κάθε περίπτωση πάντως (διαφορετικός τύπος ανιόντος, αύξηση συγκέντρωσης άλατος, αλλαγή διαλύτη), το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από αυτή τη μελέτη είναι ότι η ύπαρξη λεπτού υμενίου πάνω από το πολυμερές δεν είναι ευνοϊκή για τη λειτουργία της διάταξης.

10.3.3 Ενεργειακό διάγραμμα – Μηχανισμός

Προκειμένου να δοθεί μια ικανοποιητική εξήγηση για τα ληφθέντα πειραματικά αποτελέσματα, είναι χρήσιμο να διερευνηθεί ο ακριβής ρόλος που παίζει η εισαγωγή του συγκεκριμένου υλικού στη διεπιφάνεια F8BT/καθόδου. Για να γίνει αυτό, είναι σημαντικό να μελετηθούν διεξοδικά τα ενεργειακά χαρακτηριστικά των αλάτων τριφαίνυλοσουλφωνίου και των διεπιφανειών τους με το Αλουμίνιο. Για το σκοπό αυτό επιστρατεύτηκαν διάφορες φασματοσκοπικές, ηλεκτροχημικές και ηλεκτρικές τεχνικές, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά στην εξαγωγή του πιθανότερου μηχανισμού λειτουργίας. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται παρακάτω.

A. Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού

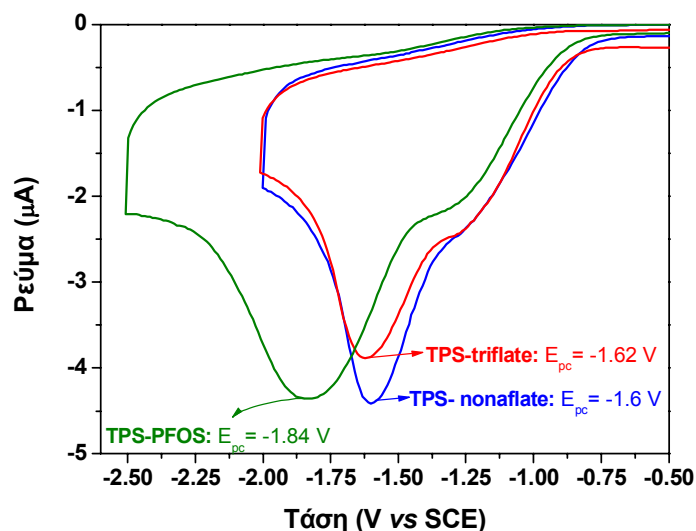
Αρχικά, υπολογίζεται από το φάσμα απορρόφησης το ενεργειακό χάσμα των υμενίων των αλάτων με διαφορετικά ανιόντα (Σχήμα 10-16). Παρατηρείται ότι, ενώ το ενεργειακό χάσμα, όπως και το συνολικό φάσμα απορρόφησης, δε θα έπρεπε να επηρεάζονται από τον τύπο του ανιόντος, διότι η οπτικά ενεργή περιοχή βρίσκεται στο κατιόν τριφαίνυλοσουλφωνίου, το αλάτι με το PFOS έχει αρκετά διαφορετικό φάσμα απορρόφησης. Έτσι, ενώ για τα υπόλοιπα άλατα το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στα 4.35 eV, για το PFOS είναι περίπου 4.06 eV. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να σημαίνει ότι το ανιόν PFOS επηρεάζει σημαντικά την ενεργειακή κατανομή στα τροχιακά του άλατος.



Σχήμα 10-16: Φάσματα απορρόφησης υμενίων αλάτων τριφαίνυλοσουλφωνίου σε υπόστρωμα χαλαζία, όπως αυτά επιστρώθηκαν από διαλύματα μεθανόλης στις συγκεντρώσεις που αναγράφονται.

B. Κυκλική Βολταμετρία

Στη συνέχεια, διενεργήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (CV) σε διαλύματα των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου σε ακετονιτρίλιο για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της ενέργειας LUMO των αλάτων. Από το Σχήμα 10-17 διακρίνεται ότι όλα τα διαλύματα των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου συγκέντρωσης 10^{-3} M παρουσιάζουν μη αντιστρεπτή αναγωγή, ενώ η κορυφή όπου το ρεύμα της αναγωγής (καθοδικό ρεύμα) μεγιστοποιείται, διαφοροποιείται ελάχιστα για τα ανιόντα triflate και nonaflate και είναι αρκετά μετατοπισμένη (ηλεκτραρνητικότερα) για το ανιόν PFOS.



Σχήμα 10-17: Κυκλικά βολταμογραφήματα διαλυμάτων αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου συγκέντρωσης 10^{-3} M σε ακετονιτρίλιο, όπου φαίνονται τα δυναμικά αναγωγής, ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα, του κάθε άλατος. Ηλεκτρόδιο εργασίας: λευκόχρυσος, αντίθετο ηλεκτρόδιο: πλέγμα λευκόχρυσου.

Οι διαφοροποιήσεις αυτές θα μπορούσαν να εξηγηθούν με βάση την ακόλουθη συλλογιστική: Το ηλεκτροχημικά ενεργό είδος, που είναι το κατιόν τριφαινυλοσουλφωνίου (το συμβολίζουμε για λόγους απλότητας A), περιμένουμε να ανάγεται σύμφωνα με την αντίδραση:

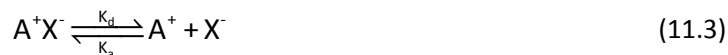


Το δυναμικό ισορροπίας του θα δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[A]}{[B]} \right) \quad (11.2)$$

σύμφωνα με την οποία, η αναγωγή θα ξεκινήσει όταν το δυναμικό E που εφαρμόζεται γίνει ηλεκτραρνητικότερο από το E_{eq} .

Επιπλέον, έστω ότι το άλας τριφαινυλοσουλφωνίου δίσταται ως εξής:



όπου, X τα διάφορα ανιόντα, K_d η σταθερά διάστασης (dissociation constant) και K_a η σταθερά της αντίστροφης δράσης (association constant). Στην περίπτωση που η σταθερά διάστασης του άλατος AX_1 είναι μεγαλύτερη από αυτήν του άλατος AX_2 τότε η συγκέντρωση του [A] αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στην πρώτη περίπτωση απ' ό,τι στη δεύτερη. Συνεπώς, στην περίπτωση του AX_1 αναμένεται το E_{eq} να είναι ηλεκτροθετικότερο από ό,τι στην περίπτωση του AX_2 . Άρα, σαρώνοντας ηλεκτραρνητικά,

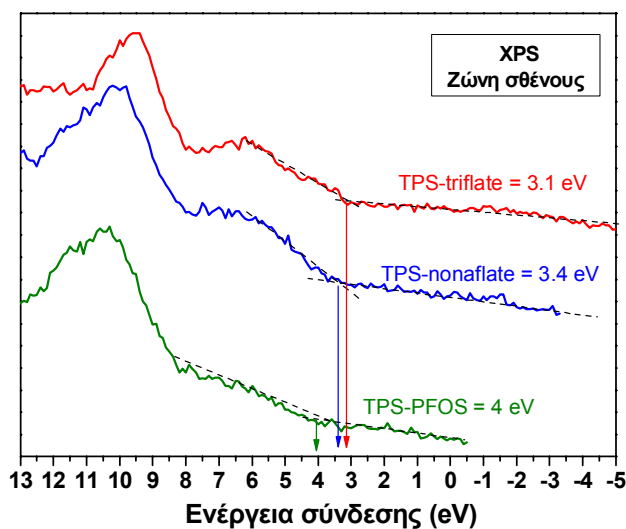
το καθοδικό ρεύμα για το AX₁ αναμένεται σε ηλεκτροθετικότερα δυναμικά απ' ό τι για το AX₂. Με βάση αυτή τη θεωρία, και αγνοώντας πιθανές μεταβολές στην αγωγιμότητα του διαλύματος, πιθανή χημική (και όχι ηλεκτροχημική) αντίδραση των ανιόντων με το προϊόν της αντίδρασης Β, θα μπορούσε να διακριθεί η ακόλουθη τάση για την ισχύ της σταθεράς διάστασης του κάθε άλατος στα ιόντα του: TPS-triflate (CF₃SO₃⁻Ph₃S⁺) ≈ TPS-nonafate (C₄F₉SO₃⁻Ph₃S⁺) > TPS-PFOS (C₈F₁₇SO₃⁻Ph₃S⁺). Πράγματι, λαμβάνοντας υπόψιν και τη θεωρία των «σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων» (hard-soft acid-base theory, HSAB) του R. Pearson [27], το κατιόν τριφαινυλοσουλφωνίου αποτελεί «μαλακό οξύ», συνεπώς θα έχει ισχυρότερη αλληλεπίδραση με «μαλακές βάσεις». Σύμφωνα με αυτό το σκεπτικό δικαιολογείται γιατί το άλας του TPS με το ανιόν PFOS έχει ηλεκτραρνητικότερο δυναμικό αναγωγής, καθώς το μεγαλύτερο μέγεθός του και η διασπορά του αρνητικού φορτίου στα άτομα φθορίου το καθιστούν πιο «μαλακή βάση» από τα άλλα δύο. Συνεπώς, το άλας TPS-PFOS θα έχει μικρότερη σταθερά διάστασης και θα ανάγεται σε ηλεκτραρνητικότερα δυναμικά, ακριβώς όπως φαίνεται και στα πειραματικά αποτελέσματα. Το αντίθετο θα αναμενόταν να συμβεί στην περίπτωση που τα εν λόγω ανιόντα έχουν ως αντισταθμιστικό ιόν το «σκληρό οξύ» H⁺, δηλαδή η ισχυρότερη αλληλεπίδραση ανιόντος-κατιόντος προκύπτει για τη «λιγότερο μαλακή βάση», που εδώ είναι το ανιόν του triflate, άρα, κατ' αντιστοιχία το ισχυρότερο οξύ (δηλ. το άλας με τη μεγαλύτερη σταθερά διάστασης) θα είναι το οξύ του PFOS. Πράγματι, σε συμφωνία με τα όσα λέχθηκαν παραπάνω, οι θεωρητικά υπολογισμένες τιμές της ισχύος των αντιστοιχών οξέων που αναφέρθηκαν στην πρόσφατη βιβλιογραφία από την ομάδα του Ober στο Πανεπιστήμιο του Cornell, είναι C₄F₉SO₃⁻H⁺ (1.15) < CF₃SO₃⁻H⁺ (1.37) < C₈F₁₇SO₃⁻H⁺ (3.13)[28].

Από το δυναμικό της καθοδικής κορυφής των βολταμογραφημάτων υπολογίστηκε η ενέργεια του εκάστοτε επιπέδου LUMO, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 6 (§ 6.2.1), και παρουσιάζεται στον Πίνακα 10-1 (βλ. παρακάτω). Και πάλι το TPS-PFOS διαφέρει αισθητά από τα υπόλοιπα υλικά. Παρ' όλα αυτά, το ηλεκτροχημικά υπολογισμένο LUMO των υπολοίπων αλάτων είναι πολύ λιγότερο εξαρτημένο από τον τύπο του ανιόντος και κυμαίνεται στα περίπου 2.8 eV.

Γ. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS)

Αν και η κυκλική βολταμετρία δίνει μια πρώτη αίσθηση για τις ενέργειες LUMO των διαφορετικών αλάτων, εντούτοις στη στερεά κατάσταση πρέπει να ληφθούν υπόψιν κι άλλες παράμετροι, όπως π.χ. η δημιουργία διπλών στις διεπιφάνειες λόγω του ιοντικού χαρακτήρα των ουσιών αυτών. Έτσι, αρχικά μελετήθηκε η ενεργειακή κατανομή της ζώνης σθένους των υμενίων αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS). Τα υμένια των αλάτων επιστρώθηκαν από διάλυμα χλωροφορμίου σε υπόστρωμα Αλουμινίου που εναποτέθηκε με εξάχνωση πάνω σε δισκίο Πυριτίου.

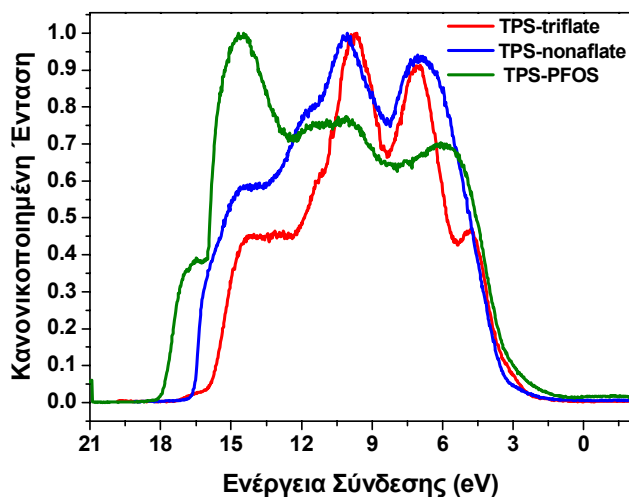
Αρχικά, έγινε στοιχειακή ανάλυση με XPS για να ταυτοποιηθούν οι ενώσεις και βρέθηκε πολύ καλή αντιστοιχία με τις ονομαστικές στοιχειομετρίες. Στη συνέχεια, ελήφθησαν τα φάσματα XPS στην περιοχή της άκρης της ζώνης σθένους (Σχήμα 10-18). Από αυτά γίνεται φανερό ότι, η μέγιστη ενέργεια των κατελημμένων τροχιακών (ενέργεια HOMO) μετατοπίζεται ελαφρώς για τα άλατα με διαφορετικά ανιόντα, ενώ και πάλι είναι αρκετά διαφορετική για την περίπτωση του PFOS. Οι τιμές αυτές παρατίθενται στον Πίνακα 10-1 και συγκρινόμενες με τις τιμές των ενεργειών LUMO που ελήφθησαν από την κυκλική βολταμετρία συμπεραίνεται ότι υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ των δύο, ανάλογα με τον τύπο του ανιόντος και συγκεκριμένα με το βαθμό φθορίωσης αυτού.



Σχήμα 10-18: Φάσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS) που παρουσιάζουν τη ζώνη σθένους των υμενίων αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου με διαφορετικά ανιόντα επιστρωμένα από διάλυμα χλωροφορμίου πάνω σε Αλουμίνιο.

Δ. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία υπεριώδους (UPS)

Για να αποκτηθεί όμως μια πληρέστερη εικόνα των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO πρέπει να υπολογιστούν η ενέργεια ιονισμού και η ηλεκτρονική συγγένεια, αντίστοιχα. Για να γίνει αυτό πρέπει να είναι γνωστή η θέση του τοπικού επιπέδου κενού για κάθε περίπτωση άλατος, όπως αυτή διαμορφώνεται στη διεπιφάνεια του άλατος με το Αλουμίνιο. Αυτό πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του έργου εξόδου με την τεχνική της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας υπεριώδους (UPS).

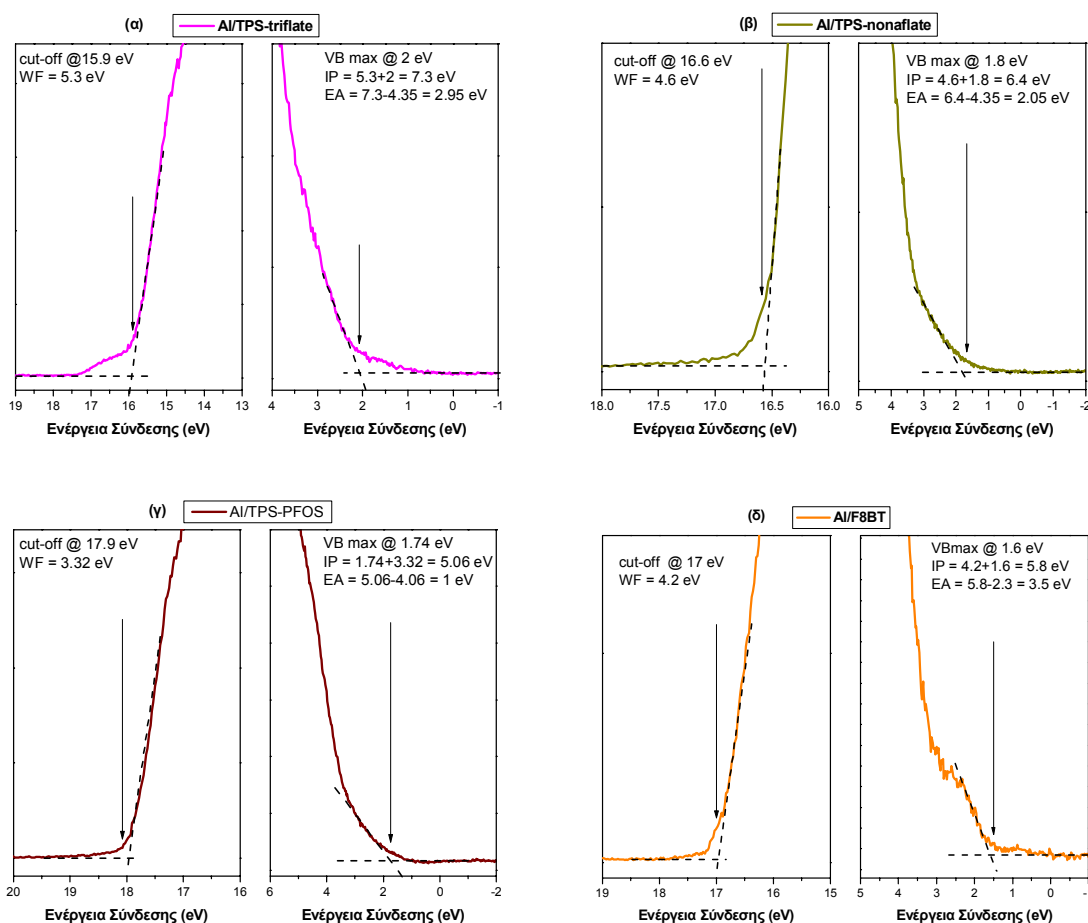


Σχήμα 10-19: Φάσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) σε υμένα αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου με διαφορετικά ανιόντα επιστρωμένα από διάλυμα χλωροφορμίου πάνω σε Αλουμίνιο.

Τα συνολικά φάσματα που ελήφθησαν με αυτήν την τεχνική παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-19. Εκείφάνεται ότι το έργο εξόδου μειώνεται όσο αυξάνει το μέγεθος της υπερφθοριωμένης αλυσίδας (triflate>nonaflate>PFOS). Για το έργο εξόδου ενός υλικού ισχύει η σχέση $e\phi_m = -e\Phi_{vac} - \mu$, που σημαίνει ότι το έργο εξόδου ενός υλικού σε μηδενική δυναμική ενέργεια (άπειρη απόσταση), $e\phi_m$, ισούται με τη διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού του υλικού, μ , από την ηλεκτροστατική

δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο «κενό» ακριβώς έξω από την επιφάνεια, $-e\Phi_{vac}$ [29]. Το μ προφανώς είναι εγγενής ιδιότητα του υλικού και σχετίζεται με την ενέργεια του επιπέδου Fermi του υλικού (την κατανομή της πυκνότητας καταστάσεων, DOS - density of states), E_f , ενώ ο όρος $-e\Phi_{vac}$ αντικατοπτρίζει το λεγόμενο «τοπικό επίπεδο κενού», E_{vac} , και συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία διπόλου στις διεπιφάνειες των υλικών.

Έτσι, η παρατηρηθείσα μείωση του έργου εξόδου στην περίπτωση αυτή σχετίζεται με τη δημιουργία διεπιφανειακού διπόλου², το οποίο γίνεται όλο και ισχυρότερο όσο αυξάνει ο αριθμός των Φθοριών στο ανιόν. Το δίπολο αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ανακατανομή του φορτίου στη διεπιφάνεια εξαιτίας της ύπαρξης ενός μόνιμου διπόλου, το οποίο εγγενώς σχηματίζουν πολικές ενώσεις όπως είναι τα άλατα.

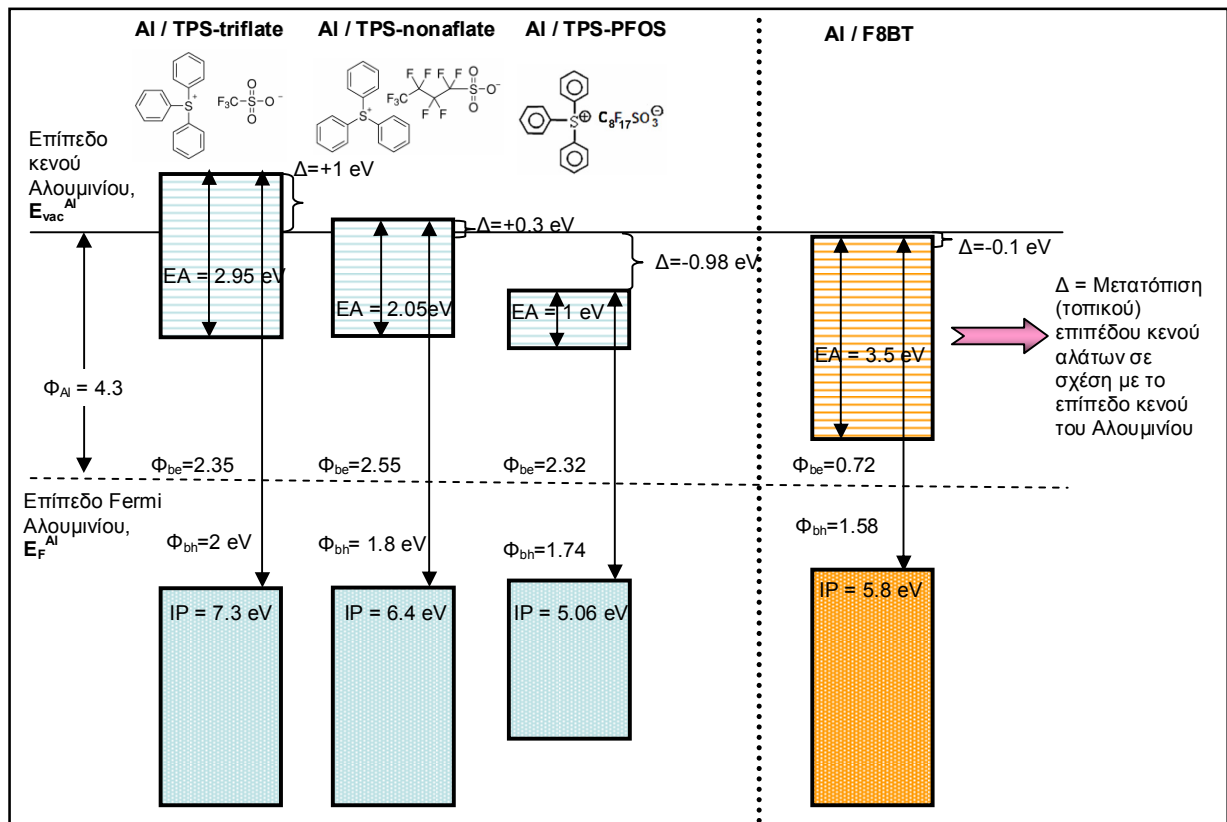


Σχήμα 10-20: Φάσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) των υμενίων αλάτων τριφαίνυλοσουλφωνίου με διαφορετικά ανιόντα επιστρωμένα από διάλυμα χλωροφορμίου πάνω σε Αλουμίνιο: (α) TPS-triflate, (β) TPS-nonaflate, (γ) TPS-PFOS και (δ) του πολυμερούς F8BT. Για κάθε φάσμα παρουσιάζεται μεγεθυμένη η περιοχή κοντά στο κατώφλι ενεργειών σύνδεσης των δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron cut-off) και η άκρη (μέγιστο) της ζώνης σθένους (valence band maximum) με τους αντίστοιχους υπολογισμούς του έργου εξόδου και της ενέργειας ιοντισμού. Με αφαίρεση του οπτικού ενεργειακού χάσματος προκύπτει η ενέργεια ηλεκτρονιακής συγγένειας.

² Το δίπολο αυτό, Δ , είναι εξορισμού θετικό όταν το επίπεδο κενού «ανεβαίνει» και αρνητικό όταν το επίπεδο κενού «κατεβαίνει» μετά την εναπόθεση του οργανικού υμενίου στο μέταλλο. Θετικό δίπολο σημαίνει ότι το θετικό φορτίο είναι προσανατολισμένο προς το μέταλλο και το αρνητικό προς το οργανικό. Το αντίθετο ισχύει για αρνητικό δίπολο.

Στο Σχήμα 10-20 δίνεται μεγεθυμένη η περιοχή κατωφλίου (cut-off region) και η περιοχή κοντά στη ζώνη σθένους (valence band edge), από όπου υπολογίζεται το έργο εξόδου και το δυναμικό ιοντισμού, αντίστοιχα. Σε κάθε διάγραμμα έχουν ενσωματωθεί οι ακριβείς τιμές ενέργειας σύνδεσης και οι σχετικοί υπολογισμοί. Εν συντομία, η διαδικασία έχει ως εξής (βλ. και Κεφάλαιο 6, § 6.1.4.2):

Από την ενέργεια κατωφλίου αφαιρείται η ενέργεια διέγερσης (He I = 21.22 eV) και έτσι υπολογίζεται το έργο εξόδου, το οποίο πρακτικά επιτρέπει να προσδιορίσουμε το τοπικό επίπεδο του κενού για το κάθε άλας όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με υμένιο Αλουμινίου. Στη συνέχεια, προστίθεται η μέγιστη ενέργεια στην άκρη της ζώνης σθένους (valence band edge) στο έργο εξόδου και προκύπτει η ενέργεια (δυναμικό) ιοντισμού (ionization potential, IP). Τέλος, αφαιρώντας από τη ενέργεια ιοντισμού το ενεργειακό χάσμα προκύπτει η ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity, EA) του άλατος. Η απόσταση της άκρης του LUMO από την ενέργεια Fermi του Αλουμινίου, σύμφωνα με την οποία έχει γίνει η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων, αντικατοπτρίζει το φραγμό δυναμικού για την έγχυση των ηλεκτρονίων, ενώ η απόσταση του HOMO από το επίπεδο Fermi του Αλουμινίου αντιστοιχεί στο φραγμό δυναμικού για την έγχυση των οπών.



Σχήμα 10-21: Ενεργειακό διάγραμμα που κατασκευάστηκε από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους υμενίων αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου σε Αλουμίνιο. Στο διάγραμμα φαίνονται οι σχετικές θέσεις των επιπέδων κενού για κάθε άλας κατά αύξον μέγεθος υπερφθοριωμένης αλυσίδας (όπως και η περίπτωση του TPS-SBF₆), καθώς και οι τιμές των ενεργειών ιοντισμού (HOMO) και ηλεκτρονιακής συγγένειας (LUMO).

Από τους υπολογισμούς που έγιναν με τη βοήθεια των μετρήσεων φασματοσκοπίας UPS στις διεπιφάνειες Al/TPS-άλατα και Al/F8BT κατασκευάστηκε το ενεργειακό διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 10-21. Οι βασικές παρατηρήσεις που μπορεί να γίνουν συγκρίνοντας τα άλατα

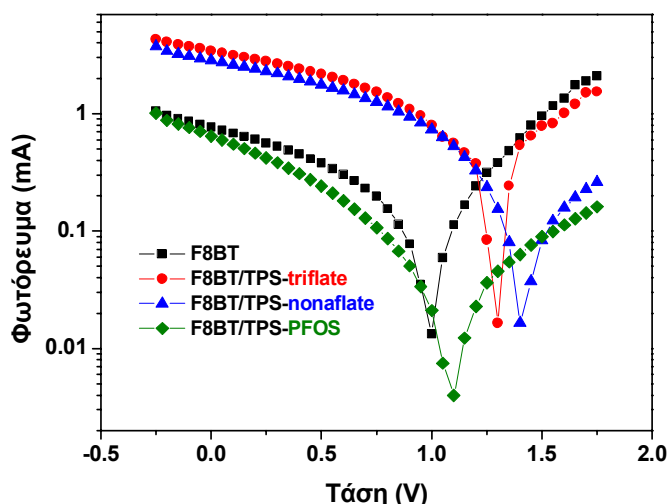
τριφαινυλοσουλφωνίου συναρτήσει της αύξησης του μήκους της φθοριωμένης αλυσίδας του ανιόντος είναι εν συντομία οι εξής:

1. Το έργο εξόδου μειώνεται, δηλαδή το δίπολο που δημιουργείται στη διεπιφάνεια με το Αλουμίνιο είναι ισχυρότερο. Το δίπολο αυτό είναι αρχικά θετικό για το triflate ($\Delta = 1$ eV), μειώνεται για το nonaflate ($\Delta = 0.3$ eV) και καταλήγει να γίνει αρνητικό (αλλάζει πρόσημο) για το PFOS ($\Delta = -1$ eV).
2. Οι ενέργειες ιοντισμού και ηλεκτρονιακής συγγένειας σταδιακά σταθεροποιούνται (μειώνονται ενεργειακά).
3. Για όλα τα άλατα η μεταφορά του ηλεκτρονίου από το LUMO του άλατος στο LUMO του πολυμερούς γίνεται αυθόρμητα (χωρίς ενεργειακό φραγμό).
4. Ο ενεργειακός φραγμός για την έγχυση ηλεκτρονίων, Φ_e , από το Αλουμίνιο στο κάθε άλας είναι σχετικά μεγάλος ($\Phi_e > 2$ eV). Παρ' όλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι ο φραγμός αυτός δεν μπορεί να ταυτιστεί με αυτόν που δημιουργείται κατά τη λειτουργία της διάταξης OLED, καθώς η δομή στην περίπτωση της διάταξης είναι ανεστραμμένη (δηλ. άλας/Αλουμίνιο και όχι Αλουμίνιο/άλας), ενώ, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μορφολογία του υμενίου άλατος είναι πολύ διαφορετική (δε σχηματίζεται συνεχές υμένιο, όπως συνέβη στα δείγματα που κατασκευάστηκαν για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων).
5. Ο ενεργειακός φραγμός για την έγχυση οπών, Φ_h , από το Αλουμίνιο στο κάθε άλας μειώνεται ελαφρώς. Παρ' όλα αυτά δεν είναι αυτός ο φραγμός που έχει τη μεγαλύτερη σημασία για τη λειτουργία της διάταξης αλλά εκείνος μεταξύ της διεπιφάνειας του άλατος και του πολυμερούς, ενώ ισχύει και εδώ ο σχολιασμός που έγινε αμέσως παραπάνω για το φραγμό της έγχυσης ηλεκτρονίων.

Έτσι, σε μια πρώτη προσέγγιση, αυτό που θα περίμενε κανείς με την εισαγωγή των υμενίων αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου TPS-triflate και TPS-nonaflate είναι να αυξηθεί περαιτέρω ο υπάρχων φραγμός δυναμικού για την έγχυση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο και συνεπώς, να χειροτερεύσει η λειτουργία των διόδων. Από την άλλη πλευρά, η έγχυση των ηλεκτρονίων στο υμένιο του TPS-PFOS αναμένεται να είναι ευνοϊκότερη. Τα αποτελέσματα όμως που ελήφθησαν στις διόδους δείχνουν το ακριβώς αντίθετο, ότι δηλαδή τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν για τα αλάτια TPS-triflate και TPS-nonaflate, ενώ η διάταξη με το TPS-PFOS ήταν συνήθως χειρότερη από τη διάταξη αναφοράς. Μια πιθανή ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι η μορφολογία του υλικού στη διάταξη (πάνω από το πολυμερές F8BT) είναι αρκετά διαφορετική από ότι η μορφολογία του υμενίου του άλατος πάνω στο Αλουμίνιο όπου έγιναν οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (πιθανότατα αλλάζει ο προσανατολισμός των διπόλων).

E. Φωτοβολταϊκές μετρήσεις σε διατάξεις OLEDs

Για να διαλευκανθεί περαιτέρω ο μηχανισμός βελτιωμένης έγχυσης ηλεκτρονίων με την προσθήκη των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου στη διεπιφάνεια της καθόδου, διεξήχθησαν φωτοβολταϊκές μετρήσεις στις διόδους με και χωρίς το ενδιάμεσο υμένιο, δηλαδή μετρήσεις ρεύματος-τάσης σε αρνητικά και θετικά δυναμικά, ενώ τα δείγματα φωτίζονταν με λάμπα που προσομοιάζει το ηλιακό φως τόσο φασματικά όσο και σε ένταση (Air Mass 1.5, ~ 70 mW/cm²). Από εκεί βρέθηκε το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, V_{oc} , για κάθε περίπτωση και οι χαρακτηριστικές καμπύλες φωτορεύματος-τάσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-22.



Σχήμα 10-22: Χαρακτηριστική καμπύλη φωτορεύματος-τάσης για την OLED αναφοράς και τις αντίστοιχες OLEDs με τα υμένια αλάτων TPS ως EIL.

Το V_{OC} γενικά αναπαριστά την τιμή του εσωτερικού πεδίου σε μια διάταξη και για την περίπτωση ωμικών επαφών ισούται με τη διαφορά των έργων εξόδου των δύο ηλεκτροδίων, δηλαδή, στην παρούσα περίπτωση, με αυτή μεταξύ του PEDOT:PSS και του Αλουμινίου (~ 0.9 eV). Συγκρίνοντας τα δύο V_{OC} προκύπτει ότι η διάταξη με το τριφλικό τριφαινυλοσουλφώνιο ως EIL έχει $V_{OC} = 1.3$ V σε σχέση με τη διάταξη αναφοράς που έχει $V_{OC} = 1$ V, παρουσιάζει δηλαδή μια θετική μετατόπιση κατά 0.3 V. Αυτό σημαίνει είτε ότι το επίπεδο Fermi του Αλουμινίου έχει «καρφωθεί» (pinning) στο LUMO του TPS-triflate, είτε ότι το αποτελεσματικό έργο εξόδου του Αλουμινίου έχει μειωθεί λόγω της αλληλεπίδρασής του με το άλας. Δεδομένου ότι το Φθόριο είναι ισχυρά ηλεκτραρνητικό, είναι πιθανό να σχηματίζει κάποιου τύπου δίπολο στη διεπιφάνεια τόσο με το Αλουμίνιο (όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στη συζήτηση των μετρήσεων UPS), όσο και με το πολυμερές, το οποίο να επηρεάζει την πραγματική θέση των ενεργειακών επιπέδων στις δύο αυτές διεπιφάνειες επιφέροντας κάμψη των ζωνών (band bending).

Να σημειωθεί ότι αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν ληφθεί για συζευγμένους πολυηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται ως στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων, όπου η μετατόπιση στο V_{OC} καθώς και η βελτίωση στην έγχυση των ηλεκτρονίων στη δίοδο έχει αιτιολογηθεί σύμφωνα με ένα μηχανισμό κατά τον οποίο, η πολικότητα των μορίων πολυηλεκτρολύτη που εναποτίθενται στη διεπιφάνεια πολυμερούς/Al έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός αρνητικού διεπιφανειακού διπόλου, δηλαδή με το θετικό μέρος του διπόλου να προσανατολίζεται μακριά από το μέταλλο, δημιουργώντας έτσι κατ' αντιστοιχία ένα αρνητικό δυναμικό για τα ηλεκτρόνια [30]. Ως συνέπεια αυτού του αρνητικού διεπιφανειακού διπόλου, λαμβάνει χώρα μετατόπιση του ενεργειακού επιπέδου του κενού για το πολυμερές προς τα κάτω, μειώνοντας έτσι τον ενεργειακό φραγμό με το ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Συγκρίνοντας τώρα τις τιμές V_{OC} για τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου με διαφορετικά ανιόντα, συμπεραίνεται ότι (α) υπάρχει μια εξάρτηση από τον αριθμό των φθορίων και (β) συμφωνούν ικανοποιητικά με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στις ηλεκτρικές μετρήσεις των οργανικών δίοδων εκπομπής φωτός. Έτσι, για τα άλατα TPS-triflate και TPS-nonaflate η τιμή του V_{OC} είναι παρόμοια (± 0.1 V), ενώ για το TPS-PFOS μετατοπίζεται προς την τιμή της διάταξης αναφοράς. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι στην περίπτωση του PFOS, όπου η διασπορά του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου στο χώρο

είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του θετικού κατιόντος, το διεπιφανειακό δίπολο αλλάζει φορά εξισορροπώντας τη μεταβολή αυτή του εσωτερικού πεδίου («ισιώνοντας» κατά κάποιο τρόπο την κάμψη της ζώνης). Επιπλέον, το γεγονός ότι το TPS-PFOS σχηματίζει ένα λεπτό υμένιο που καλύπτει όλη την επιφάνεια του πολυμερούς, ενδεχομένως να επιφέρει μια πτώση τάσης λόγω της χαμηλής του αγωγιμότητας. Αυτό το ενδεχόμενο ενισχύεται από την πολύ μικρή κλίση της χαρακτηριστικής J-V των διόδων αυτών, όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω στο Σχήμα 10-14.

Στον Πίνακα 10-1 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων αυτής της παραγράφου (§ 10.3.3). Μια προσεκτική παρατήρηση αποκαλύπτει ότι οι ενέργειες HOMO/LUMO που υπολογίστηκαν με την κάθε τεχνική συσχετίζονται με τον τύπο του ανιόντος και μάλιστα με το βαθμό φθορίωσης του ανιόντος. Αύξηση του βαθμού φθορίωσης σταθεροποιεί τα ενεργειακά επίπεδα (χαμηλώνουν σε ενέργεια), καθώς τα Φθόρια είναι ισχυροί ηλεκτρονιοδέκτες και στην περίπτωση του PFOS επιφέρει ακόμα και μείωση του ενεργειακού χάσματος, καθώς η επίδραση στην ενέργεια του LUMO είναι εντονότερη από αυτήν στην ενέργεια του HOMO.

Συμπερασματικά, η βελτίωση της έγχυσης των ηλεκτρονίων με χρήση αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου οφείλεται στο ισχυρό δίπολο που σχηματίζεται, λόγω της πολικότητας του άλατος, στη διεπιφάνεια με την κάθοδο και με το πολυμερές και αλλάζει την ενεργειακή κατανομή σε αυτές τις διεπιφάνειες προς όφελος της έγχυσης και μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο στρώμα εκπομπής. Σημαντικό ρόλο παίζει τόσο ο ιοντικός χαρακτήρας των ενώσεων αυτών όσο και η μορφολογία, καθώς ο σχηματισμός νανοράβδων αντί συνεχούς υμενίου φαίνεται ότι ενισχύει την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων με αύξηση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου.

Πίνακας 10-1: Τιμές οπτικού ενεργειακού χάσματος, ενέργειας HOMO και LUMO των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου με διαφορετικά ανιόντα, όπως υπολογίστηκαν από κάθε είδος μέτρησης, και τάση ανοιχτού κυκλώματος φωτοβολταϊκών μετρήσεων σε διατάξεις OLEDs.

Άλας τριφαινυλοσουλφωνίου	Ανιόν	E_g (eV)	CV		XPS	UPS		V_{oc} (V)
			E_p^{red} (V vs SCE)	LUMO (eV)	VB edge (eV)	IP (eV)	EA (eV)	
TPS-triflate	$CF_3SO_3^-$	4.35	-1.62	3.18	3.1	7.30	2.95	1.3
TPS-nonafate	$C_4F_9SO_3^-$	4.35	-1.60	3.20	3.4	6.40	2.05	1.4
TPS-PFOS	$C_8F_{17}SO_3^-$	4.06	-1.84	2.96	4.0	5.06	1.00	1.1

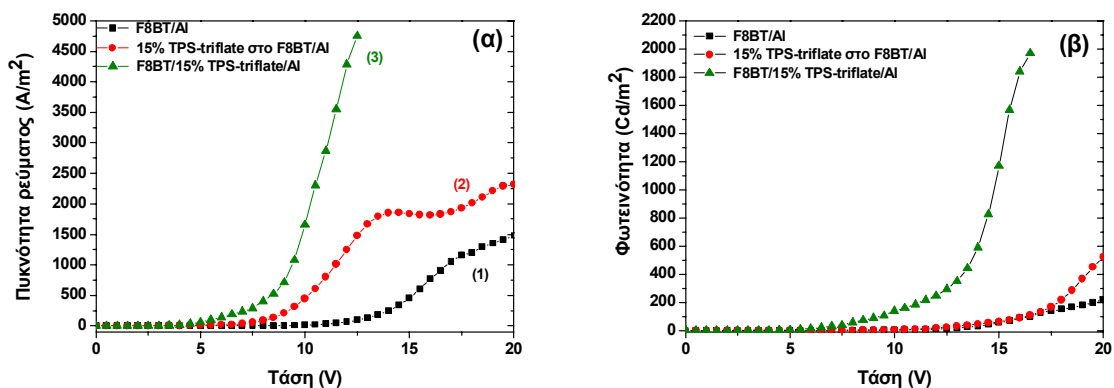
10.3.4 Σύγκριση των ηλεκτροπτικών χαρακτηριστικών των OLEDs διαφορετικής αρχιτεκτονικής δομής με TPS-triflate

Σε μια προσπάθεια σύνοψης των αποτελεσμάτων των τελευταίων τεσσάρων κεφαλαίων, κατασκευάστηκαν OLEDs με διαφορετικές αρχιτεκτονικές, έτσι ώστε να γίνει μια απευθείας σύγκριση των δυνατοτήτων που προσφέρουν τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου στη βελτιστοποίηση των διατάξεων αυτών. Όλες οι OLEDs βασίστηκαν στο συμπολυμερές F8BT. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν οι παρακάτω διατάξεις:

(1) Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / Al (200nm) : διάταξη αναφοράς

(2) Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / 15% TPS-triflate στο F8BT (70nm) / Al (200nm) : μίγμα άλατος TPS-triflate με πολυμερές ως στρώμα εκπομπής (Κεφάλαιο 7)

(3) Γυαλί / ITO / PEDOT:PSS (40nm) / F8BT (70nm) / 15% TPS-triflate / Al (200nm) : διάταξη OLED με TPS-triflate ως EIL (Κεφάλαιο 10)



Σχήμα 10-23: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης από OLEDs με διαφορετικές αρχιτεκτονικές δομές.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης των παραπάνω διατάξεων απεικονίζονται στο Σχήμα 10-23. Με μια πρώτη ματιά διακρίνεται ότι η πιο αποτελεσματική διάταξη στην εκπομπή του φωτός είναι αυτή με το άλας τριφαινυλοσουλφονίου ως διεπιφανειακό υμένιο (διάταξη 3). Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, το διεπιφανειακό υμένιο πλεονεκτεί της ανάμιξης του άλατος στο ενεργό υμένιο, καθώς έτσι δεν υπεισέρχονται φαινόμενα απόσβεσης λόγω αλληλεπίδρασης φορτίων με τα ιόντα ή σχηματισμού εξιτονίου στο τριφαινυλοσουλφώνιο και μη ακτινοβόλο αποδιέγερση αυτού.

10.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό αποδείχτηκε ότι τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως διεπιφανειακά στρώματα μεταξύ της καθόδου και του συμπολυμερούς F8BT και να οδηγήσουν στην κατασκευή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός με βελτιωμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας. Αυτό αποδόθηκε στις ακόλουθες ιδιότητες των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου:

- α. μπορούν να εναποτεθούν με περιστροφή από διαλύματα σε ορθογώνιους διαλύτες χωρίς να επηρεάζουν το πολυμερικό υμένιο που αποτελεί το στρώμα εκπομπής,
- β. παρουσιάζουν ευνοϊκές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου λόγω της ιοντικής αλλά και της ηλεκτρονικής τους αγωγιμότητας, καθώς και της κρυσταλλικότητάς τους,
- γ. η ιοντική τους φύση ευνοεί τη δημιουργία εσωτερικού πεδίου στη διεπιφάνεια με το Αλουμίνιο με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη έγχυση των ηλεκτρονίων και
- δ. η ενεργειακή θέση του επιπέδου LUMO τους διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο LUMO του συμπολυμερούς F8BT.

Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συμπεραίνεται ότι η τροποποίηση της μορφολογίας της επιφάνειας του πολυμερούς μετά την επίστρωση του άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου και της διεπιφάνειάς του με το Αλουμίνιο είναι υψίστης σημασίας για τη λειτουργία των διατάξεων. Στην τελική μορφολογία συνεισφέρει συνδυασμός παραγόντων, όπως ο τύπος του ανιόντος, η συγκέντρωση και ο διαλύτης του διαλύματος από τον οποίο έγινε η επίστρωση. Βρέθηκε ότι -σε αντίθεση με τις διαισθητικές προσδοκίες που μπορεί να είχε κανείς αρχικά- το συνεχές υμένιο άλατος δεν είναι πλεονεκτικότερο των διακριτών ομοιόμορφα διασκορπισμένων δομών. Αντίθετα, ο σχηματισμός νανοράβδων φαίνεται ότι ενισχύει την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων με αύξηση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, οι καλύτερες διατάξεις περιελάμβαναν άλατα TPS-triflate και TPS-nonafate που επιστρώθηκαν από διαλύματα μεθανόλης, ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση είναι διαφορετική για κάθε άλας εφόσον το ανιόν επηρεάζει τη διαλυτότητα αλλά και τη συνάφεια του άλατος με το πολυμερικό υπόστρωμα.

Τέλος, έγινε σύγκριση μεταξύ διατάξεων OLED διαφορετικών αρχιτεκτονικών δομών και προέκυψε ότι η βέλτιστη λειτουργικότητα των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου είναι ως στρωμάτων έγχυσης ηλεκτρονίων, καθώς σε αυτές τις διατάξεις παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη βελτίωση των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. W. Park, D. C. Shin, and S. H. Park, *Semiconductor Science and Technology* **26** (2011).
2. D. Braun, A. J. Heeger, and H. Kroemer, *Journal of Electronic Materials* **20**, 945 (1991).
3. I. D. Parker, *Journal of Applied Physics* **75**, 1656 (1994).
4. M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, G. Wittmann, A. Kanitz, H. Klausmann, W. Rogler, W. Roth, J. Schumann, and A. Winnacker, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**, 1791 (1999).
5. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Applied Physics Letters* **70**, 152 (1997).
6. T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, and F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **79**, 174 (2001).

7. K. Cho, S. W. Cho, P. E. Jeon, H. Lee, C. N. Whang, K. Jeong, S. J. Kang, and Y. Yi, *Applied Physics Letters* **92** (2008).
8. K. Xie, J. Qiao, L. Duan, Y. Li, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, *Applied Physics Letters* **93** (2008).
9. L. Ma, Z. Y. Xie, J. Liu, J. W. Yang, Y. X. Cheng, L. X. Wang, and F. S. Wang, *Applied Physics Letters* **87** (2005).
10. Y. J. Yi, S. J. Kang, K. Cho, J. M. Koo, K. Han, K. Park, M. Noh, C. N. Whang, and K. Jeong, *Applied Physics Letters* **86** (2005).
11. Y. Li, D. Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L. D. Wang, and Y. Qiu, *Applied Physics Letters* **90** (2007).
12. N. Tokmoldin, N. Griffiths, D. D. C. Bradley, and S. A. Haque, *Advanced Materials* **21**, 3475 (2009).
13. H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, and M. Sessolo, *Applied Physics Letters* **91** (2007).
14. L. C. Palilis, M. Uchida, and Z. H. Kafafi, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **10**, 79 (2004).
15. N. Li, P. F. Wang, S. L. Lai, W. M. Liu, C. S. Lee, S. T. Lee, and Z. T. Liu, *Advanced Materials* **22**, 527 (2010).
16. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chemistry of Materials* **16**, 4556 (2004).
17. H. Sasabe and J. Kido, *Chemistry of Materials* **23**, 621 (2011).
18. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, A. N. Stathopoulos, A. Iliadis, N. Konofaos, and D. Davazoglou, *Advances in Science and Technology* **75**, 74 (2010).
19. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. A. Stathopoulos, A. A. Iliadis, N. Konofaos, D. Davazoglou, and L. Sygellou, *Thin Solid Films* **519**, 5748 (2011).
20. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. Konofaos, A. A. Iliadis, and D. Davazoglou, *Applied Physics Letters* **98**, 123301 (2011).
21. M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, A. M. Douvas, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, N. A. Stathopoulos, and D. Davazoglou, *Advanced Functional Materials* **21**, 1489 (2011).
22. M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, L. C. Palilis, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, N. Konofaos, A. Iliadis, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, and D. Davazoglou, *Microelectronic Engineering* **90**, 59 (2012).
23. C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, and T. Q. Nguyen, *Advanced Materials* **20**, 3793 (2008).
24. A. Duarte, K. Y. Pu, B. Liu, and G. C. Bazan, *Chemistry of Materials* **23**, 501 (2011).
25. C. C. Hsiao, A. E. Hsiao, and S. A. Chen, *Advanced Materials* **20**, 1982 (2008).
26. L. C. Palilis, M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, and P. Argitis, *Organic Electronics: physics, materials, applications* **11**, 887 (2010).
27. R. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **85**, 3533 (1963).
28. Y. Yi, R. Ayothi, Y. Wang, M. Q. Li, G. Barclay, R. Sierra-Alvarez, and C. K. Ober, *Chemistry of Materials* **21**, 4037 (2009).
29. M. G. Helander, M. T. Greiner, Z. B. Wang, and Z. H. Lu, *Applied Surface Science* **256**, 2602 (2010).
30. H. B. Wu, F. Huang, Y. Q. Mo, W. Yang, D. L. Wang, J. B. Peng, and Y. Cao, *Advanced Materials* **16**, 1826 (2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ OLEDs

11.1 Εισαγωγή – Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η δυνατότητα φωτοχημικής τροποποίησης του χρώματος εκπομπής σύνθετων πολυμερικών υμενίων, με σκοπό τη βελτιστοποίηση της απόδοσης ή/και των διαδικασιών κατασκευής πολυμερικών οργανικών διόδων εκπομπής φωτός. Σε προηγούμενη εργασία¹ παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η σχηματοποίηση τριών χρωματικών περιοχών στο ίδιο πολυμερικό υμένιο με χρήση δύο φθορίζουσών φωτοεκπομπών και ενός φωτοπαραγωγού οξέος. Η εν λόγω τροποποίηση των φασμάτων γίνεται φωτοχημικά και βασίζεται στην ιδιότητα των φωτοπαραγωγών οξέος να απελευθερώνουν πρωτόνια (οξύ) όταν ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος. Τα φωτοχημικά παραγόμενα πρωτόνια (H^+) αντιδρούν στη συνέχεια με τις φωτοεκπέμπουσες ενώσεις, με συνέπεια τη μεταβολή των φασμάτων εκπομπής ή/και απορρόφησης των πρωτονιωμένων ουσιών.

Αρχικά επιχειρείται μια ανακεφαλαίωση της προσέγγισης φωτοχημικής τροποποίησης του χρώματος εκπομπής πολυμερικών OLEDs με *φθορίζουσες* ουσίες. Κατόπιν παρουσιάζεται συνοπτικά μια συμπληρωματική (πειραματική και θεωρητική) μελέτη της διεγερμένης κατάστασης των εν λόγω φθοριστών, που διεξήχθη σε συνεργασία με την ομάδα του Τμήματος Θεωρητικής Φυσικοχημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, με σκοπό να διελευκανθεί πλήρως ο μηχανισμός εκπομπής φωτός πριν και μετά την πρωτονίωση.

Στη συνέχεια, στοχεύοντας στην αύξηση της απόδοσης των διατάξεων, η ίδια προσέγγιση φωτοχημικής τροποποίησης του χρώματος εκπομπής πολυμερικών OLEDs εφαρμόζεται σε επιλεγμένους *φωσφορίζοντες* εκπομπούς. Αυτοί πλεονεκτούν έναντι των φθορίζόντων, καθώς είναι σε θέση να αξιοποιούν τα εξιτόνια που προέρχονται τόσο από τις απλές (singlet) όσο και από τις τριπλές (triplet) καταστάσεις, έχοντας ως αποτέλεσμα μια θεωρητική εσωτερική κβαντική απόδοση που φτάνει το 100 % (σε σύγκριση με το μόλις 25 % για τις φθορίζουσες ουσίες).

Το βασικό κριτήριο επιλογής των φωσφορίζουσών ενώσεων ήταν να διαθέτουν χημική ομάδα που να επιδέχεται πρωτονίωση και να έχουν υψηλή απόδοση φωτοφωταύγειας. Το σύμπλοκο του Λευκοχρύσου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προέκυψε από συνεργασία με την ομάδα του καθηγητή J.A.G. Williams στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Durham της Αγγλίας. Τα εμπορικά διαθέσιμα σύμπλοκα Ιριδίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία για τις υψηλές τους αποδόσεις σε φωσφορίζουσες OLEDs. Οι ενώσεις αυτές επιλέχθηκαν με βάση το ίδιο κριτήριο (να διαθέτουν βασική ομάδα) με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της πρωτονίωσης στα φωτοφυσικά τους χαρακτηριστικά και να εξαχθούν συμπεράσματα για τις προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν οι οργανομεταλλικές ενώσεις που προορίζονται για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

¹ Διπλωματική εργασία Δήμητρας Γ. Γεωργιάδου, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. (2005) και δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό *Advanced Functional Materials* 17, 3477 (2007).

11.2 Φωτοχημική Τροποποίηση του Φάσματος Εκπομπής Φθορίζουσών Εκπομπών για Εφαρμογή σε OLEDs: Ανακεφαλαίωση και Συμπλήρωση των Αποτελεσμάτων

11.2.1 Σχηματοποίηση χρωματικών περιοχών σε πολυμερικά υμένια

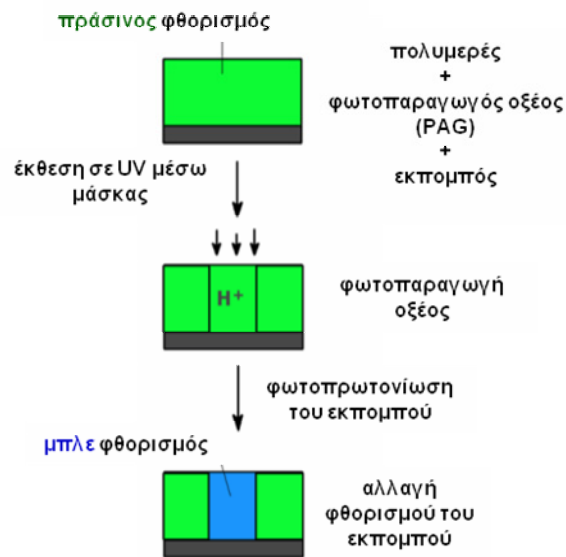
Η σχηματοποίηση διαφορετικών χρωματικών περιοχών σε ένα πολυμερικό υμένιο κατά κανόνα γίνεται με «κλασικές» λιθογραφικές τεχνικές, όπου ένα πολυμερικό υμένιο με κατάλληλες ομάδες, οι οποίες μπορούν να αποσπαστούν με φωτοκαταλυτική αντίδραση παρουσία οξέος, και μικρή ποσότητα φωτοπαραγωγού οξέος ακτινοβολείται μέσω μάσκας και στη συνέχεια εμβαπτίζεται σε διάλυμα μιας φθορίζουσας χρωστικής, με αποτέλεσμα να προσδεθεί χημικά η χρωστική στα σημεία που έχουν τροποποιηθεί φωτοχημικά [1]. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται πολυμερή με ομάδες που μπορούν να σχηματίσουν σταυροδεσμούς όταν αντιδράσουν με οξύ (ή με απευθείας φωτοχημική αντίδραση της αλυσίδας κατόπιν ακτινοβόλησης) και αλλαγή διαλυτότητας σε συγκεκριμένα σημεία (βλ. και Κεφάλαιο 1, §1.5.2.1, §1.5.2.2). Επειδή, όμως, η εμβάπτιση του πολυμερικού υμενίου σε διαλύτες δημιουργεί διαφόρων τύπων επιπλοκές στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων, έγιναν προσπάθειες να αποφευχθεί το στάδιο αυτό κατά τη σχηματοποίηση των υμενίων.

Ένας τρόπος που προτάθηκε από την ομάδα του Kim από το Πανεπιστήμιο Hanyang της Seoul στην Κορέα ήταν η σχηματοποίηση φθορίζουσών-σκοτεινών περιοχών (αρνητικού τόνου) με απευθείας ακτινοβόληση ενός πολυμερικού υμενίου που περιείχε τη χρωστική και μικρή ποσότητα φωτοπαραγωγού οξέος. Η χρωστική είχε τροποποιηθεί χημικά με προσθήκη στο μόριό της μιας ειδικής ομάδας που έχει την ιδιότητα να αποσπάται από το μόριο όταν αντιδράσει με το (φωτοχημικά παραγόμενο) οξύ (π.χ. η ομάδα *tert*-Butoxycarbonyl, *t*-Boc). Έτσι, η αρχικά μη φθορίζουσα χρωστική, φθορίζει όταν αποσπαστεί από το μόριό της η ομάδα αυτή [2].

Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί επίσης σε ειδικές περιπτώσεις διχρωματική (θετικού τόνου) σχηματοποίηση (σχηματισμός εξιμερών, παρουσία συγκεκριμένων ομάδων, σχηματισμός δεσμών υδρογόνου κλπ.) [3]. Παρ' όλα αυτά ο πιο δημοφιλής τρόπος για σχηματοποίηση διχρωματικών περιοχών είναι η **αλλαγή του φάσματος εκπομπής της χρωστικής με απευθείας φωτοχημική πρωτονίωση μιας βασικής της ομάδας**.

Γενικά, είναι γνωστό ότι για να επιτευχθεί μεγάλη απόδοση φθορισμού από οργανικά μόρια, αυτά πρέπει να έχουν εκτεταμένη π-συζυγία που να καταλήγει σε ομάδα *ηλεκτρονιοδότη*, όπως π.χ. **υδροξυλομάδα** και **αμινομάδα** [1]. Αν αυτή η ομάδα αντικατασταθεί από ομάδα *ηλεκτρονιοδέκτη*, όπως η νιτρομάδα, ο φθορισμός γίνεται ασθενέστερος ή και αποσβένεται πλήρως. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να επιφέρει και η πρωτονίωση π.χ. της αμίνης μετά από αντίδραση με κάποιο οξύ, καθώς έτσι αδρανοποιείται κατά κάποιο τρόπο η ιδιότητα ηλεκτρονιοδότη της αμινομάδας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα συνήθως τη μετατόπιση των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής προς μικρότερα μήκη κύματος.

Ένα παράδειγμα τέτοιας ένωσης είναι και το **1-(4-(διμεθυλαμινο)φαινυλ)-6-φαινυλ-1,3,5-εξατριένιο [1-(4-(dimethylamino)phenyl)-6-phenyl-1,3,5-hexatriene, DMA-DPH]** που προτάθηκε από μέλη της ομάδας του Δρ. Π. Αργεΐτη από το Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής και του Δρ. Γ. Πιστόλη από το Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος [4,5]. Η αρχική μορφή της ένωσης αυτής εκπέμπει πράσινο φως, ενώ μετά την πρωτονίωση εκπέμπει μπλε χρώμα (Σχήμα 11-1).



Σχήμα 11-1: Σχηματοποίηση μπλε-πράσινων περιοχών σε πολυμερικό υμένιο με φωτοχημική πρωτονίωση της χρωστικής διμεθυλαμινο-διφαινυλο-εξατριένιο (DMA-DPH).

Ακολουθώντας την ίδια λογική, τροποποίηση των φασματικών χαρακτηριστικών μπορούν να παρατηρηθούν σε χρωστικές που περιέχουν ομάδες με διαφορετική βασικότητα (pK_b), οι οποίες εκπέμπουν σε διαφορετική περιοχή του φάσματος ανάλογα με την έκταση της πρωτονίωσης, δηλ. αρχικά πρωτονιώνεται η περισσότερο βασική ομάδα και μετά, εφόσον συνεχίσει να παράγεται οξύ, πρωτονιώνεται και η δεύτερη ομάδα [6].

Μια άλλη περίπτωση είναι αυτή του συνδυασμού της προαναφερθείσας φωτοχημικής τροποποίησης της εκπομπής και του φαινομένου **ενδομοριακής μεταφοράς πρωτονίου στη διεγερμένη κατάσταση** (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) [7]. Το τελευταίο παρατηρείται σε ενώσεις με ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι διαρρηγνύονται με τη διέγερση του μορίου, έτσι παρατηρείται μεγάλη μετατόπιση Stokes μεταξύ των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής τους. Με πρωτονίωση τέτοιων ενώσεων επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του δεσμού υδρογόνου και η μετατόπιση του φάσματος εκπομπής σε μικρότερα μήκη κύματος [8].

Αντίστοιχες μετατοπίσεις στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής κατόπιν πρωτονίωσης έχουν παρατηρηθεί σε συζευγμένα πολυμερή που περιέχουν **πυριδίνες** στη βασική τους αλυσίδα. Για παράδειγμα, η μετατόπιση προς το κόκκινο της απορρόφησης συμπολυμερούς του πολύ(πυριδιλοβινυλενίου) [poly(*p*-pyridyl vinylene), PPyV] οφείλεται στη σταθεροποίηση μετά την πρωτονίωση της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει από τη μεταφορά ενέργειας από το βενζολικό δακτύλιο στην πυριδίνη [9,10]. Επίσης, πρόσφατα παρουσιάστηκε η μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης κι εκπομπής του συμπολυμερούς πολύ(πυριδιλοφλουορενίου) προς το κόκκινο με προσθήκη ενός οξέος κατά Lewis [11]. Η πυριδίνη κατέχει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο οποίο συνδέεται το οξύ $B(C_6F_5)_3$, «τραβάει» ηλεκτρονιακή πυκνότητα και σχηματίζει μια διεγερμένη κατάσταση μεταφοράς φορτίου χαμηλότερης ενέργειας. Η πρωτονιωμένη μορφή του συμπολυμερούς παρουσιάζει υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού, αποδιδόμενη σε λιγότερο επίπεδη γεωμετρία της αλυσίδας και απομάκρυνση των χρωμοφώρων λόγω στερικών αλληλεπιδράσεων, πράγμα που καθιστά το πολυμερές αυτό κατάλληλο για εφαρμογή σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός.

Παρομοίως, μια πολύ ενδιαφέρουσα δουλειά περιλαμβάνει τη σχηματοποίηση φθοριζουσών οργανικών νανοσωματιδίων σε πολυμερικό υμένιο PMMA με συνδυασμό των τεχνικών

φωτολιθογραφίας και **αυτοοργάνωσης με έκθεση σε ατμούς διαλύτη** (vapor driven self-assembly) [12]. Τα νανοσωματίδια, που εκπέμπουν ισχυρά στο μπλε, περιέχουν στο μόριό τους την ομάδα της πυριδίνης, η οποία αφού αντιδράσει με το φωτοχημικά παραγόμενο οξύ, παράγει τεταρτοταγή άλατα που έχουν πράσινο φθορισμό. Τα τελευταία, όταν εκτίθενται σε ατμούς διαλύτη διχλωρομεθανίου, δεν υπόκεινται πλέον σε αυτοοργανούμενο σχηματισμό συσσωματωμάτων (νανοσωματίδια), έτσι οι εκτεθειμένες περιοχές εκπέμπουν στο πράσινο, ενώ οι ανέκθετες παραμένουν μπλε.

Εκτός από την πυριδίνη (pyridine), άλλες ομάδες που μπορούν να πρωτονιωθούν είναι η **οξαζολίνη** (oxazoline) και η **βενζοξαζόλη** (benzoxazole) π.χ. συνδεδεμένες με ενώσεις ανθρακένιου, οι οποίες σε αυτήν την περίπτωση παρουσιάζουν ιδιότητες ηλεκτρονιοδότη. Έτσι, πρωτονίωση των παραπάνω ομάδων επιφέρει μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής προς το κόκκινο (χαμηλότερες ενέργειες) λόγω σταθεροποίησης των καταστάσεων **ενδομοριακής μεταφοράς φορτίου** από το ανθρακένιο (intramolecular charge transfer states, ICT) [13].

Τέλος, η χρήση φωτοπαραγωγού οξέος μπορεί να αποφευχθεί εφόσον χρησιμοποιηθούν χρωστικές, οι οποίες είναι φωτοχημικά ενεργές, δηλαδή δίνουν κάποια αντίδραση **φωτοϊσομερείωσης** με απευθείας έκθεση σε ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, και αυτή η αντίδραση μπορεί να επιφέρει αλλαγές στο φάσμα εκπομπής τους (φωτοχρωμικές ενώσεις) [1]. Τέτοιες ενώσεις είναι τα **αζοβενζένια** (cis-trans ισομερείωση), **σπιροπυρένια** (άνοιγμα δακτυλίου), **φαινοξυκινόνες** (μετατόπιση του βενζολικού δακτυλίου), **δισθειενυλαιθένια** (κλείσιμο δακτυλίου) κ.ά. Η αντιστρεπτότητα αυτής της διαδικασίας έκανε αυτές τις ενώσεις χρήσιμες σε εφαρμογές μνημών και αισθητήρων.

Στην περίπτωση **σχηματοποίησης και των τριών βασικών χρωμάτων** (Red-Green-Blue, RGB) που απαιτούνται στα εικονοστοιχεία (pixels) οθονών, μια πολύ ενδιαφέρουσα προσέγγιση περιλαμβάνει την ενσωμάτωση στις πλευρικές ομάδες του (κόκκινου) πολυδιακετυλενίου της πράσινης χρωστικής φθορεσίνης (fluorescein) και της μπλε φθορεσαμίνης (fluorescamine) [14]. Το γεγονός ότι το πολυμερές αυτό σχηματίζει **μικκύλια** με την πράσινη χρωστική παγιδευμένη μέσα σε αυτά και την μπλε στην εξωτερική πλευρά, επιτρέπει την επιλεκτική διέγερση της κάθε χρωμοφόρας και την αντίστοιχη εκπομπή.

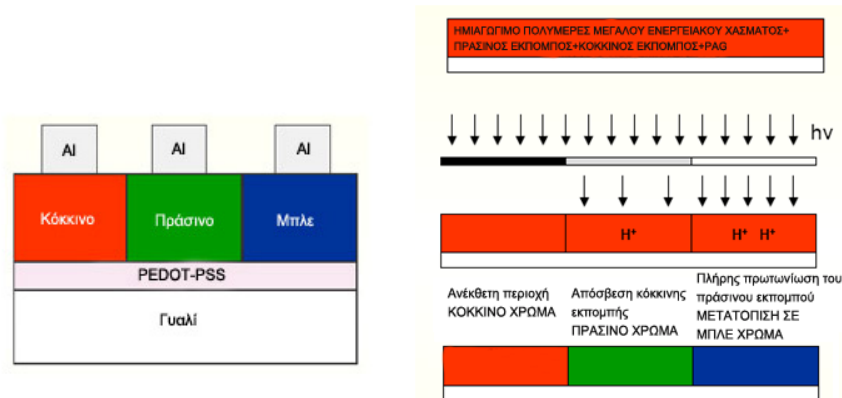
Συνεπώς, από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η οργανική συνθετική χημεία παρέχει μια πληθώρα εργαλείων για σχεδιασμό ενώσεων με επιθυμητές ιδιότητες, καθώς είναι εφικτό ξεκινώντας από μια γνωστή χρωμοφόρα με υψηλή κβαντική απόδοση να προσθέσει κανείς τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες που θα συμβάλλουν στην τροποποίηση του φάσματος εκπομπής τους και τελικά στη μονο- ή και πολυχρωματική σχηματοποίηση του υμενίου.

11.2.2 Φωτοχημική σχηματοποίηση των τριών χρωμάτων σε πολυμερικό υμένιο με χρήση *φθοριζουσών* εκπομπών

Η ερευνητική μας ομάδα έχει ήδη παρουσιάσει μια προσέγγιση για τη σχηματοποίηση των τριών βασικών χρωμάτων στο ίδιο πολυμερικό υμένιο και την εφαρμογή της σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός [15]. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργό στρώμα των κατασκευασθέντων OLEDs αποτελούνταν από το ημιαγώγιμο πολυμερές πολυ(βινυλική καρβαζόλη) [poly(vinylcarbazole), **PVK**], ποσότητα του φωτοπαραγωγού οξέος τριφλικού τριφαινουλοσουλφωνίου (**TPS-triflate**) και τις χρωστικές 1-(4-(διμεθυλαμινο)φαινουλο)-6-φαινουλο-1,3,5-εξατριένιο [1-(4-(dimethylamino)phenyl)-6-phenyl-1,3,5-hexatriene, **DMA-DPH**], η οποία αρχικά εκπέμπει στην πράσινη περιοχή του φάσματος, ενώ, μετά την πρωτονίωση εκπέμπει στην μπλε περιοχή, και τις κόκκινες φωτοεκπομπές 4-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ OLEDs

(δικυανομεθυλενο)-2-μεθυλ-6-(4-διμεθυλαμινο-στυρολο)-4H-πυράνιο [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylamino-styryl)-4H-pyran, **DCM**] και 4-διμεθυλαμινο-4'-νιτρο-στυλβένιο [4-dimethylamino-4'-nitrostilbene, **DANS**], των οποίων ο φθορισμός αποσβένεται μετά από πρωτονίωση. Η έκθεση των σύνθετων αυτών πολυμερικών υμενίων γίνεται στο μήκος κύματος της κορυφής απορρόφησης του φωτοπαραγωγού οξέος (δηλαδή στα 249 nm) μέσω μάσκας σύμφωνα με μια καθιερωμένη διαδικασία μικρολιθογραφίας κι έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος σε επιλεγμένες περιοχές του υμενίου το οποίο προσλαμβάνεται από τη φωτοεκπομπό ουσία και τροποποιεί το φάσμα της, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ευδιάκριτων χρωματικών περιοχών στο πολυμερικό υμένιο (Σχήμα 11-2).

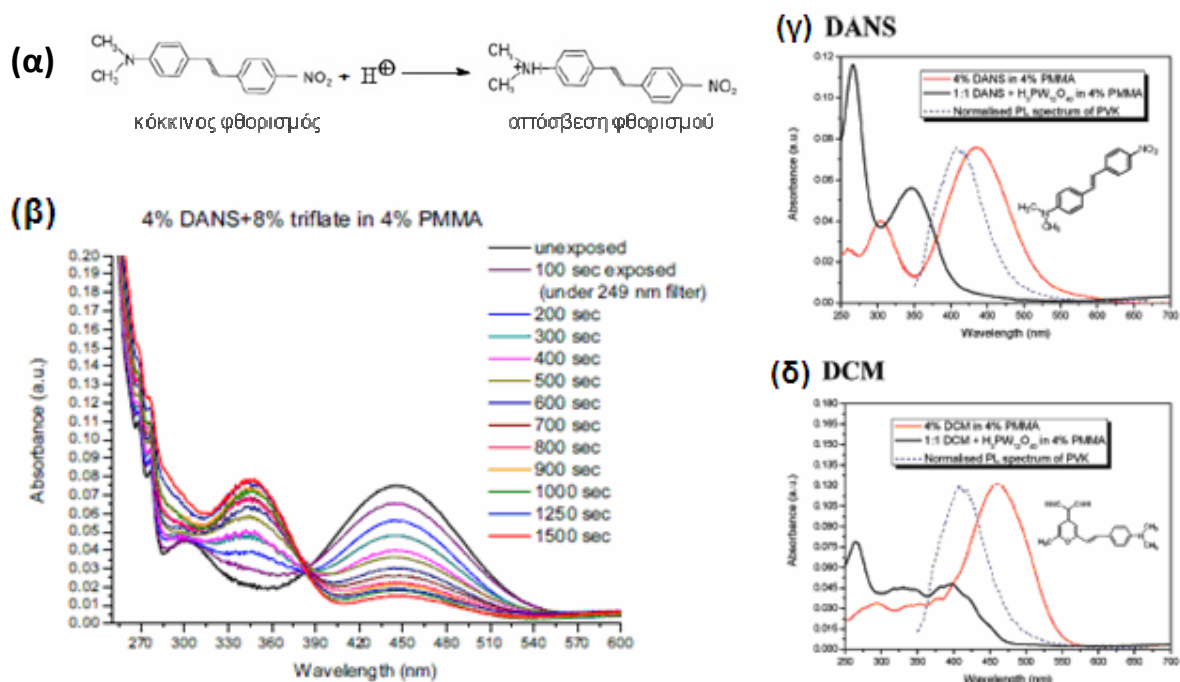


Σχήμα 11-2: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου σχηματοποίησης τριών βασικών χρωμάτων σε ένα πολυμερικό υμένιο με έκθεση των διαφορετικών περιοχών σε ακτινοβολία UV μέσω μάσκας.

Η επιλογή των κατάλληλων οργανικών υλικών (πολυμερή, φωτοεκπομποί, φωτοευαίσθητοποιητές) και των σχετικών αναλογιών των οργανικών προσθέτων (χρωστικών και φωτοευαίσθητοποιητή) είναι κρίσιμη για την επιτυχή σχηματοποίηση και των τριών χρωμάτων στο ίδιο υμένιο. Το συγκεκριμένο σύστημα βασίστηκε στην επιτυχή μεταφορά ενέργειας (κατά Förster) από το πολυμερές στις χρωστικές [16], όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11-2, με αποτέλεσμα στην εντελώς αφώτιστη περιοχή να εκπέμπει η χρωστική με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα, δηλαδή η κόκκινη. Η πρωτονίωση της κόκκινης χρωστικής που επιτυγχάνεται με μερική έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα την απόσβεση του κόκκινου φθορισμού και την εκπομπή πράσινου φωτός. Με περαιτέρω έκθεση πρωτονιώνεται πλήρως και η πράσινη χρωστική με αποτέλεσμα την εκπομπή μπλε φωτός.

Η τροποποίηση του φάσματος εκπομπής στις τρεις χρωματικές περιοχές βασίστηκε στην ιδιότητα του φάσματος απορρόφησης της πρωτονιωμένης DANS (Σχήμα 11-3α) να μετατοπίζεται προς το μπλε σε σχέση με την αρχική μορφή (Σχήμα 11-3β), έτσι ώστε να μην επικαλύπτεται επαρκώς με το φάσμα εκπομπής του πολυμερούς και να μη γίνεται πλέον τόσο αποτελεσματικός ο μηχανισμός της μεταφοράς ενέργειας, αφήνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την ενέργεια να απορροφηθεί εξολοκλήρου από την DMA-DPH. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση της DCM, η οποία συνεχίζει να απορροφά ενέργεια και μετά την πρωτονίωση οδηγώντας σε απόσβεση του φθορισμού (Σχήμα 11-3γ,δ)².

² Η συζήτηση των μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του πολυμερούς και των δύο φωτοεκπομπών έχει δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό *Physica Status Solidi (a)* 205 (11), 2526 (2008).



Σχήμα 11-3: (α) Αντίδραση πρωτονίωσης της DANS. (β) Φάσματα απορρόφησης υμενίου αποτελούμενο από 4% κ.β. DANS και 8% κ.β. TPS-triflate σε 4% κ.β. PMMA μετά από διαδοχικές εκθέσεις σε ακτινοβολία UV στα 248 nm (μέσω φίλτρου) [16]. (γ), (δ): Φάσματα απορρόφησης υμενίων της ουδέτερης (κόκκινη γραμμή) και της πρωτονιωμένης (μαύρη γραμμή) ουσίας (με προσθήκη ισομοριακής ποσότητας του στερεού οξέος H₃PW₁₂O₄₀, βλ. παρακάτω) σε PMMA για την (γ) DANS και τη (δ) DCM [17]. Και στις δύο περιπτώσεις γραφημάτων έχει προστεθεί το κανονικοποιημένο φάσμα εκπομπής του ημιαγώγιμου πολυμερούς PVK (μπλε διακεκομμένη γραμμή) για να συγκριθεί η επικάλυψη των φασμάτων πριν και μετά την πρωτονίωση για την κάθε ουσία, η οποία καθορίζει και την έκταση της μεταφοράς ενέργειας από το PVK στις φωτοεκπομπές.

11.2.3 Θεωρητική μελέτη της επίδρασης της πρωτονίωσης στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των κόκκινων φθοριστών DANS και DCM

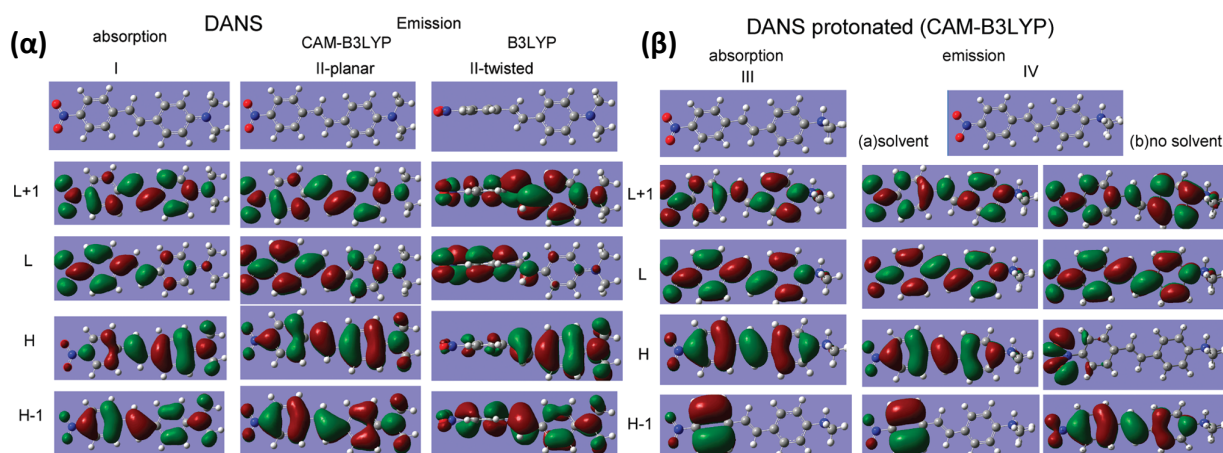
Στα πλαίσια της ολοκλήρωσης προηγούμενης μελέτης φωτοχημικής τροποποίησης του φάσματος εκπομπής των φθοριζουσών ουσιών DANS και DCM, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραματικών μετρήσεων φασματοσκοπίας απορρόφησης και φθορισμού αυτών σε διαλύτες διαφορετικής πολικότητας πριν και μετά την πρωτονίωσή τους μέσω προσθήκης φωτοευαίσθητοποιητή άλατος τριφαινυλοσουλφονίου και ακολούθως έκθεσή τους σε ακτινοβολία 249 nm. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να δοθούν συμπληρωματικά των ήδη υπαρχόντων στη σχετική βιβλιογραφία πειραματικά δεδομένα στην ομάδα των Δρ. Ι. Πετσαλάκη και Δρ. Ι. Θεοδωρακοπούλου του Τμήματος Θεωρητικής Φυσικοχημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για να τα συγκρίνουν με τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης (DFT και TDDFT) που διεξήγαγαν στα εν λόγω μόρια με σκοπό τη βαθύτερη κατανόηση των διεργασιών απορρόφησης και εκπομπής ακτινοβολίας αυτών³.

Συνοπτικά, από τη θεωρητική μελέτη βρέθηκε ότι η βέλτιστη γεωμετρία της θεμελιώδους κατάστασης της DANS είναι επίπεδης δομής με τους δύο φαινολικούς δακτυλίους, τον ενδιάμεσο διπλό δεσμό και την νιτρομάδα (-NO₂) να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ αντίθετα, η βέλτιστη γεωμετρία της διεγερμένης κατάστασης αποτελείται από μια συστρεμμένη δομή, όπου η ομάδα του

³ Τα αποτελέσματα του υποκεφαλαίου § 11.2.3 έχουν δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό *J. Phys. Chem. A* 114, 5580 (2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ OLEDs

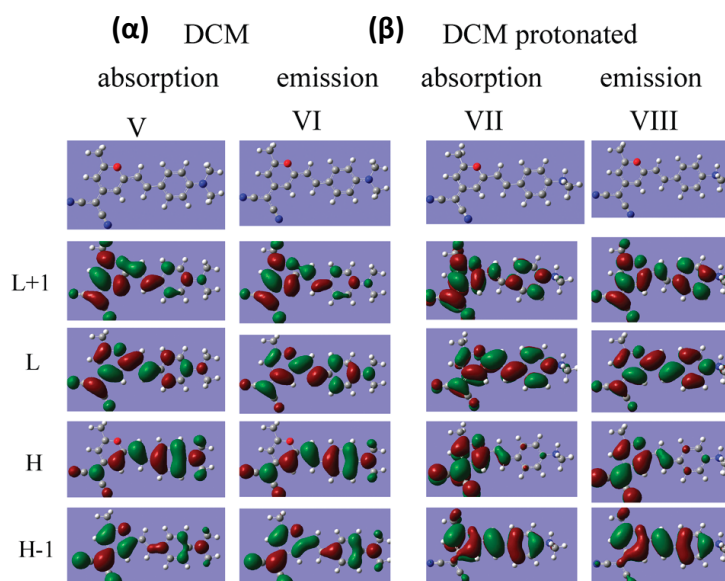
νιτροστιλβενίου είναι κάθετη στο επίπεδο του υπόλοιπου μορίου (Σχήμα 11-4α). Το γεγονός αυτό εξηγεί και τον έντονα διαλυτοχρωμικό χαρακτήρα αυτής της ένωσης. Επιπλέον, το μέγιστο της απορρόφησης της DANS, το οποίο αποδίδεται πρωτίστως σε διέγερση HOMO→LUMO, περιλαμβάνει μεταφορά φορτίου ηλεκτρονίων από την αμίνη (ηλεκτρονιοδότης) στη νιτρομάδα (ηλεκτρονιοδέκτης). Η μετατόπιση προς το μπλε της πρωτονιωμένης μορφής της DANS οφείλεται στην αλλαγή της κυρίαρχης διέγερσης από HOMO→LUMO (S_1) σε HOMO-1→LUMO (S_2), ενώ τόσο η γεωμετρία της θεμελιώδους όσο και της διεγερμένης κατάστασης είναι επίπεδη, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται πλέον το φαινόμενο του διαλυτοχρωμισμού (Σχήμα 11-4β). Τα θεωρητικά αποτελέσματα που ελήφθησαν με χρήση των συναρτήσεων CAM-B3LYP συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τα πειραματικά αποτελέσματα σε μια σειρά διαλυτών διαφορετικής πολικότητας.



Σχήμα 11-4: Δομές ισορροπίας για τη θεμελιώδη και χαμηλότερη singlet διεγερμένη κατάσταση (α) της DANS (δομές I, II-επίπεδη και II-συστρεμμένη) και (β) της πρωτονιωμένης DANS (δομές III και IV παρουσία και απουσία διαλύτη), καθώς και απεικονίσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των οριακών μοριακών τροχιακών. Το H αναφέρεται στα ανώτατα κατειλημμένα και το L στα κατώτατα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά [17].

Στην περίπτωση της DCM, η γεωμετρία της θεμελιώδους αλλά και της διεγερμένης κατάστασης είναι επίπεδη και το μέγιστο της απορρόφησης αποδίδεται σε διέγερση HOMO→LUMO και περιλαμβάνει μεταφορά φορτίου ηλεκτρονίων από την αμίνη (ηλεκτρονιοδότης) στο πυράνιο (ηλεκτρονιοδέκτης) (Σχήμα 11-5α). Στην πρωτονιωμένη δομή, οι δύο δεσμοί N-C βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του υπόλοιπου μορίου, ενώ ο δεσμός N-H είναι στο ίδιο επίπεδο και η διεγερμένη κατάσταση χαρακτηρίζεται από μεταφορά φορτίου από το πυράνιο στο υπόλοιπο μόριο (Σχήμα 11-5β). Το πιο κρίσιμο, όμως, είναι ότι η ταλαντωτική ισχύς των απορροφήσεων που αποδίδονται στις καταστάσεις S_1 , S_2 και S_3 είναι σημαντικές (με κυρίαρχη την S_1 , όπως και στην ουδέτερη μορφή), με αποτέλεσμα το πρωτονιωμένο μόριο να απορροφά σε μια ευρεία περιοχή του φάσματος, σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα (βλ. και Σχήμα 11-3β).

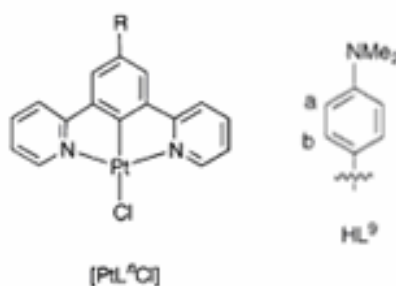
Από τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν οι λόγοι που καθιστούν τη DANS καταλληλότερη της DCM για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, ενώ αυτή η συνδυασμένη θεωρητική και πειραματική μελέτη μπορεί να αποτελέσει «οδηγό» για τη επιλογή άλλων φωτοεκπομπών υποψήφιων για χρήση σε φωτοχημική σχηματοποίηση εικονοστοιχείων οργανικών διατάξεων εκπομπής φωτός.



Σχήμα 11-5: Δομές ισορροπίας για τη θεμελιώδη και χαμηλότερη *singlet* διεγερμένη κατάσταση (α) της DCM (δομές V, VI) και (β) της πρωτονιωμένης DCM (δομές VII, VIII), καθώς και απεικονίσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των οριακών μοριακών τροχιακών. Το H αναφέρεται στα ανώτατα κατελιημμένα και το L στα κατώτατα μη κατελιημμένα μοριακά τροχιακά [17].

11.3 Φωτοχημικά Προκαλούμενη Μετατόπιση του Φάσματος Εκπομπής OLEDs Βασισμένων στο Σύμπλοκο του Λευκοχρύσου PtL^9Cl

Όπως προαναφέρθηκε, το βασικό κριτήριο επιλογής των φθορίζουσών εκπομπών ήταν (α) η παρουσία στη χημική δομή μιας ομάδας που να επιδέχεται πρωτονίωση και (β) η υψηλή απόδοση φωτοφωταύγειας τόσο της αρχικής όσο και της πρωτονιωμένης μορφής. Τα ίδια κριτήρια ελήφθησαν υπόψιν στην επιλογή των φωσφορίζοντων εκπομπών.

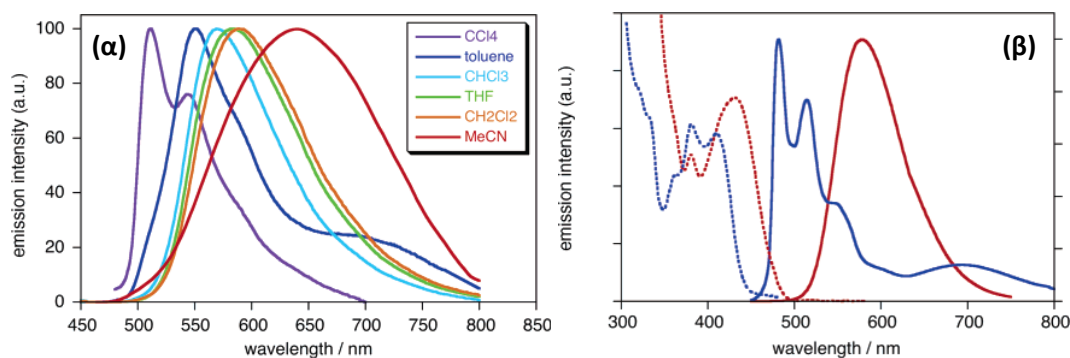


Σχήμα 11-6: Γενικός τύπος των συμπλόκων PtL^9Cl και υποκαταστάτης (4-διμεθυλαμινο)φαινόλιο (4-(dimethylamino)phenyl, HL^9) του συμπλόκου PtL^9Cl .

Η ομάδα του Καθηγητή J.A.G. Williams στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Durham στην Αγγλία, συνέθεσε και παρουσίασε το 2005 τις φυσικοχημικές ιδιότητες μιας σειράς συμπλόκων του Λευκοχρύσου (II) με N^C^N κυκλομετάλλωση και γενικό τύπο PtL^9Cl , βασισμένα σε υποκαταστάτες του 1,3-διπυριδυλοβενζολίου (1,3-dipyridylbenzene), που περιλάμβαναν αρυλικούς υποκαταστάτες στη θέση 5 του πρωταρχικού υποκαταστάτη (βλ. και Σχήμα 11-6), τα οποία είχαν αρκετά υψηλή κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας [18]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, αυτού του είδους η κυκλομετάλλωση δημιουργεί ισχυρό πεδίο υποκαταστάτη (ligand field). Αυτό διασφαλίζει τη μετατόπιση των d-d MC (Metal-Centered) καταστάσεων (βλ. Κεφάλαιο 2, §2.2.4.1), οι οποίες ευθύνονται για τις χαμηλές

αποδόσεις φωτοφωταύγειας λόγω μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης στα συνήθη σύμπλοκα Λευκοχρύσου, σε υψηλότερες μη προσβάσιμες ενέργειες. Το είδος του υποκαταστάτη R επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής του εκάστοτε συμπλόκου. Συγκεκριμένα, η ενέργεια εκπομπής μειώνεται (μήκος κύματος αυξάνεται) όσο περισσότερο πρωτονιόφιλος (electron rich) είναι ο υποκαταστάτης (κατ' αντιστοιχία όσο μειώνεται το δυναμικό οξειδώσεώς του).

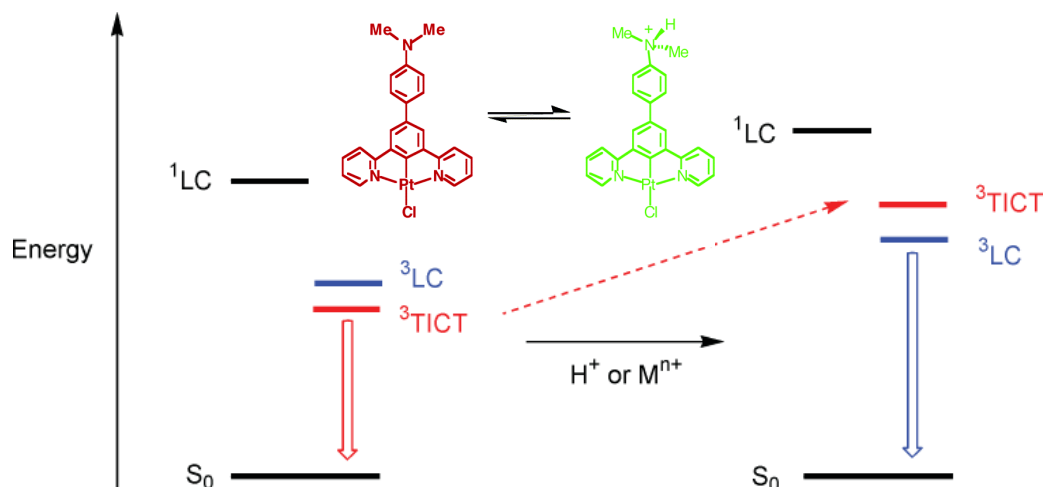
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το σύμπλοκο [1,3-δι(2-πυριδιλο)βενζεν-5-[4-(διμεθυλαμινο)φαινυλο]χλωρολευκόχρυσος (II), (Pt (II) [1,3-di(2-pyridyl)benzene-5-[4-(dimethylamino)phenyl]chloride, **PtL⁹Cl**), όπου ο HL⁹ υποκαταστάτης αντιστοιχεί στην R=(4-διμεθυλαμινο)φαινυλομάδα, 4-(dimethylamino) phenyl (Σχήμα 11-6). Η εισαγωγή του διμεθυλάμινο υποκαταστάτη οδηγεί σε αλλαγή του τύπου της μετάπτωσης χαμηλότερης ενέργειας από ³LC που ήταν στα άλλα σύμπλοκα σε ³ILCT (intraligand charge-transfer). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής προς το κόκκινο (σε σχέση με τα άλλα σύμπλοκα) και εμφάνιση έντονου θετικού διαλυτοχρωμισμού (Σχήμα 11-7α). Ειδικότερα, στην ακραία περίπτωση διάλυσης σε μη πολικούς διαλύτες, όπως ο τετραχλωράνθρακας, CCl₄, η διεγερμένη κατάσταση ³ILCT αποσταθεροποιείται και η εκπομπή γίνεται από την ³LC, η οποία πλέον γίνεται κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας (Σχήμα 11-8). Η μεταφορά φορτίου από το διμεθυλάμινο υποκαταστάτη στο κέντρο του συμπλόκου είναι παρόμοια με τις λεγόμενες συστρεμμένες καταστάσεις μεταφοράς φορτίου (Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT) που έχουν μελετηθεί σε άλλα οργανικά μόρια όπως το διμεθυλάμινο βενζονιτρίλιο και έχει βρεθεί για αυτές ότι σταθεροποιούνται σε πολικούς διαλύτες [19,20]. Σύμφωνα με την επικρατούσα θεωρία, η αρχικά εντοπισμένη διεγερμένη κατάσταση υφίσταται μια μη ακτινοβόλο αναδιοργάνωση του φορτίου στο μόριο όταν βρίσκεται σε πολικούς διαλύτες, με αποτέλεσμα στη νέα σχηματισθείσα κατάσταση η διμεθυλάμινο ομάδα να είναι κάθετη ως προς το δακτύλιο, και έτσι ηλεκτρονικά αποσυνζευγμένη, με ταυτόχρονη μεταφορά του φορτίου στον ηλεκτρονιοδέκτη (δηλ. εδώ: προς το μέταλλο). Έτσι, σε αυτά τα μόρια το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει πολύ πιο έντονα το φαινόμενο του διαλυτοχρωμισμού από ότι το φάσμα απορρόφησης.



Σχήμα 11-7: (α) Θετικός διαλυτοχρωμισμός του συμπλόκου PtL⁹Cl όπως αποτυπώνεται στα φάσματα εκπομπής του σε διαλύτες διαφορετικής πολικότητας. (β) Φάσματα απορρόφησης (διακεκομμένες καμπύλες) και εκπομπής (συνεχείς καμπύλες) του συμπλόκου PtL⁹Cl σε διχλωρομεθάνιο πριν (κόκκινο) και μετά (μπλε) την πρωτονίωση με προσθήκη τριφθοροξικού οξέος [18].

Το ίδιο αποτέλεσμα, μετάπτωση δηλαδή από την κόκκινη ³ILCT στην πράσινη ³LC κατάσταση, μπορεί να επιτευχθεί και με πρωτονίωση της αμίνης. Στο Σχήμα 11-7β παριστάνονται τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του εν λόγω συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) πριν και μετά την

πρωτονίωση με προσθήκη τριφθοροξικού οξέος (trifluoroacetic acid, TFA). Η μεταβολή του μήκους κύματος της κορυφής εκπομπής είναι >100 nm.



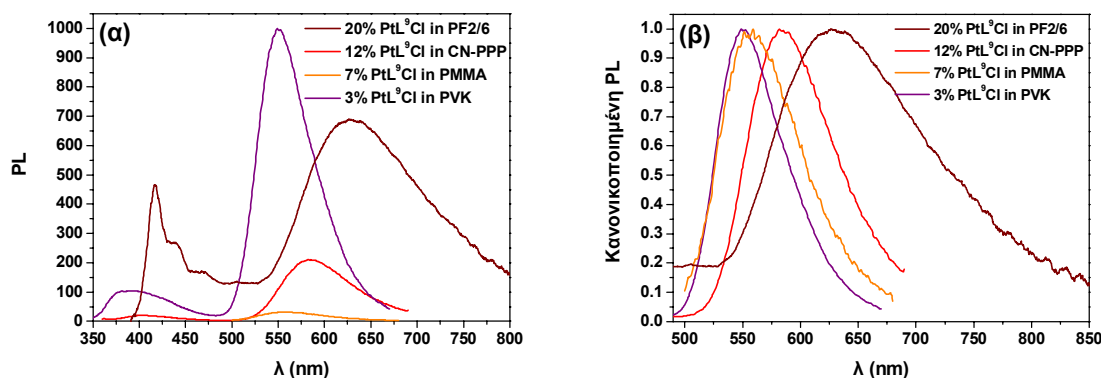
Σχήμα 11-8: Σχηματική αναπαράσταση της αλλαγής της χαμηλότερης ενέργειας διεγερμένης κατάστασης και συνεπώς και του χρώματος εκπομπής κατόπιν πρωτονίωσης ή επίδρασης κατιόντος μετάλλου (π.χ. Ca^{2+}) του συμπλόκου PtL^9Cl [21].

Ειδικότερα, θεωρητικοί υπολογισμοί με μεθόδους της θεωρίας των συναρτησιακών της πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) της ενέργειας των μοριακών τροχιακών του συμπλόκου PtL^9Cl έδειξαν ότι το HOMO του απαρτίζεται από τροχιακά της 4-(διμεθυλαμινο)φαινυλομάδας, ενώ το LUMO και LUMO+1 εντοπίζονται στο $\text{Pt-N}^+\text{C}^-\text{N}$ τμήμα του συμπλόκου [21]. Αυτό συνεπάγεται ότι το δυναμικό οξειδωσης είναι πιο ευαίσθητο σε αλλαγές του υποκαταστάτη από ότι το δυναμικό αναγωγής. Συνεπώς, οι μεταπτώσεις χαμηλότερης ενέργειας ($\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ και $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$) θα έχουν ξεκάθαρα χαρακτήρα **μεταφοράς φορτίου μεταξύ των διαφορετικών υποκαταστατών του συμπλόκου (intraligand charge transfer, ILCT)**, ενώ οποιαδήποτε αλλαγή στον διμεθυλαμινο υποκαταστάτη αναμένεται να επηρεάσει πρωτίστως το HOMO. Έτσι, η πρωτονίωση του αζώτου της αμίνης θα ελαχιστοποιήσει ή και θα εξαλείψει τελείως τη συνεισφορά του αντίστοιχου τροχιακού στο HOMO, το οποίο πλέον θα εντοπίζεται στο $\text{N}^+\text{C}^-\text{N}$ τμήμα του συμπλόκου και η χαμηλότερης ενέργειας διεγερμένη κατάσταση θα είναι τύπου $\pi-\pi^*$ (Σχήμα 11-8). Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να επιφέρει και η αντίδραση του συμπλόκου αυτού με άλλο κατιόν εκτός από το υδρογονοκατιόν, π.χ. κατιόντα αλκαλικών γαιών, όπως το Ca^{2+} .

11.3.1 Μελέτη των φασμάτων φωτοφωταύγειας του συμπλόκου PtL^9Cl σε διαφορετικές πολυμερικές μήτρες

Ο διαλυτοχρωμισμός που παρουσιάζει το σύμπλοκο PtL^9Cl σε διάλυμα, εμφανίζεται και στη στερεά κατάσταση, όταν αυτό αναμιγνύεται με διάφορα πολυμερή, έτσι ώστε να μπορεί να επιστρωθεί πάνω σε κάποιο υπόστρωμα ως λεπτό υμένιο. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πολυμερικές μήτρες σε συνδυασμό με το σύμπλοκο PtL^9Cl : το μη αγώγιμο πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) [poly(methyl methacrylate), **PMMA**] και τα ημιαγώγιμα πολυμερή πολυβινυλική καρβαζόλη [poly(9-vinylcarbazole), **PVK**], το παράγωγο του πολυφλουορενίου πολυ[9,9-δι-(2-αιθυλεξυλ)-2,7-διωλο-φλουορένιο] (poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl], **PF2/6**) και το

παράγωγο του πολυ(παρα-φαινυλενίου) πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλεπτυλοξυ)-1,4-φαινυλενίου] (poly[2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene], **CN-PPP**), όλα μπλε χρώματος εκπομπής (μεγάλου ενεργειακού χάσματος) (βλ. και Σχήμα 11-12 παρακάτω για τη χημική δομή του κάθε πολυμερούς). Στο Σχήμα 11-9 παρουσιάζονται τα φάσματα φωτοφωταύγειας των λεπτών υμενίων του PtL⁹Cl σε κάθε μια από αυτές τις πολυμερικές μήτρες. Είναι εμφανές ότι όχι μόνο το μήκος κύματος και το εύρος της κορυφής εκπομπής αλλά και ο βαθμός επίτευξης μεταφοράς ενέργειας και η απόδοση φωσφορισμού εξαρτώνται από τις ειδικές και μη ειδικές αλληλεπιδράσεις (*specific and non-specific interactions*) με το εκάστοτε πολυμερές. Έτσι, για παράδειγμα, πηγαίνοντας από το πολυφλουορένιο PF2/6 στο PVK η κορυφή εκπομπής μετατοπίζεται προς το μπλε (από τα 628 nm στο PF2/6 στα 548 nm στο PVK, Δλ = 80 nm) και το πλάτος της καμπύλης στο μισό ύψος από την κορυφή (full width at half maximum, FWHM) μειώνεται (από 133 nm στο PF2/6 σε 67 nm στο PVK, Δλ = 66 nm, δηλαδή το φάσμα σχεδόν συρρικνώθηκε στο μισό) (Σχήμα 11-9β). Επίσης είναι αξιοσημείωτο ότι στο PVK επιτυγχάνεται ικανός βαθμός μεταφοράς ενέργειας ήδη για συγκέντρωση 3 % PtL⁹Cl κάτι που δε συμβαίνει στην πολυμερική μήτρα PF2/6, όπου διακρίνεται η εκπομπή του πολυμερούς ακόμα και για συγκέντρωση 20 % PtL⁹Cl (Σχήμα 11-9α).



Σχήμα 11-9: (α) Φάσματα φωτοφωταύγειας και (β) κανονικοποιημένα φάσματα του συμπλόκου PtL⁹Cl σε διάφορες πολυμερικές μήτρες.

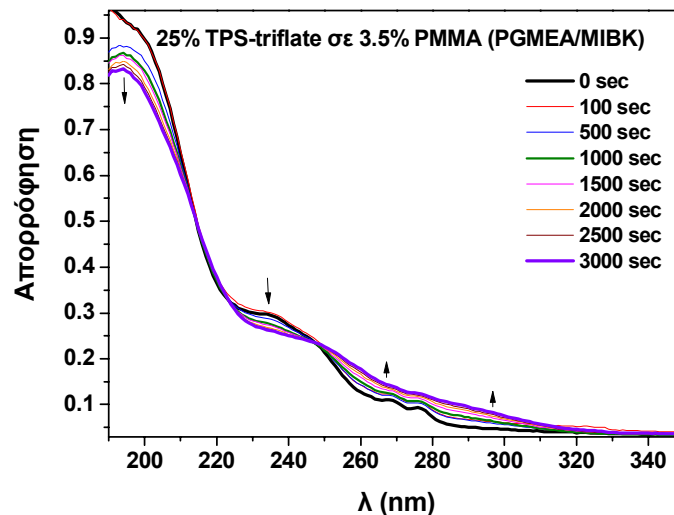
Συνεπώς, από τα παραπάνω γίνεται σαφής η επίδραση που έχουν οι ειδικές και μη-ειδικές αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών αλυσίδων με το σύμπλοκο του Λευκοχρύσου στη φύση και την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης.

11.3.2 Φωτοχημική τροποποίηση των φασμάτων απορρόφησης και φωτοφωταύγειας με χρήση τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου

Στη συνέχεια διερευνήθηκε η δυνατότητα φωτοχημικής τροποποίησης των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής των λεπτών υμενίων του PtL⁹Cl στις διάφορες πολυμερικές μήτρες. Αυτό έγινε με ανάμιξη του διαλύματος πολυμερούς-συμπλόκου με τον φωτοπαραγωγό οξέος τριφλικό τριφαινυλοσουλφώνιο και έκθεση του υμενίου που επιστρώθηκε από αυτό το πολυμερικό διάλυμα σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm για ορισμένο χρονικό διάστημα.

Αρχικά μελετήθηκαν οι μεταβολές του φάσματος απορρόφησης ενός λεπτού υμενίου PMMA που περιέχει μόνο το φωτοπαραγωγό οξέος TPS-triflate σε ποσοστό 25 % κ.β. μετά από διαδοχικούς χρόνους έκθεσης σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm (Σχήμα 11-10). Η απορρόφηση του υμενίου ξεκινάει από τα 285 nm με κορυφές στα 277 nm, 268 nm, 235 nm και στα 198 nm. Μετά την έκθεση

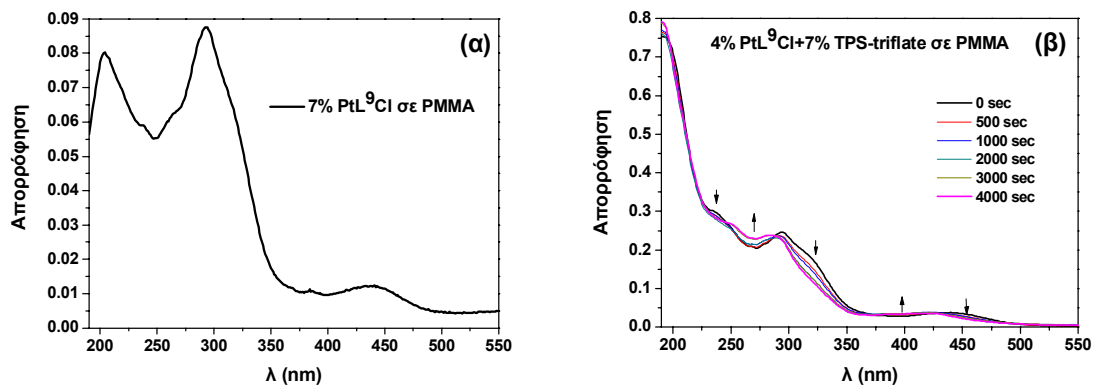
(3000 sec) η απορρόφηση ξεκινά από τα 317 nm, πράγμα που σημαίνει ότι το ενεργειακό χάσμα του υλικού έχει μεταβληθεί λόγω της φωτοχημικής αντίδρασης που έλαβε χώρα (συγκεκριμένα μειώθηκε κατά ~0.44 eV), ενώ η απορρόφηση αυξήθηκε στην περιοχή >248 nm με τις κορυφές στα 277 nm και 268 nm να μην είναι πλέον διακριτές και μειώθηκε στην περιοχή <248 nm. Η μετάβαση αυτή λοιπόν, πριν και μετά την έκθεση, χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του ισοσβεστικού σημείου στα 248 nm.



Σχήμα 11-10: Φάσματα απορρόφησης του λεπτού υμενίου 25 % TPS-triflate σε 3.5 % PMMA διαλυμένο σε μίγμα διαλυτών PGMEA/MIBK για διαδοχικούς χρόνους έκθεσης μέσω φίλτρου σε ακτινοβολία 249 nm.

Το πολυμερές PMMA επιλέχθηκε, λόγω του ότι δεν απορροφά στο ορατό τμήμα του φάσματος και έτσι μπορούν να μελετηθούν διεξοδικά οι μεταβολές του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου PtL^9Cl (Σχήμα 11-11α). Τα αποτελέσματα των φασματικών μεταβολών με την πρωτονίωση παριστάνονται στο Σχήμα 11-11β. Συγκεκριμένα παρατηρούνται τα εξής:

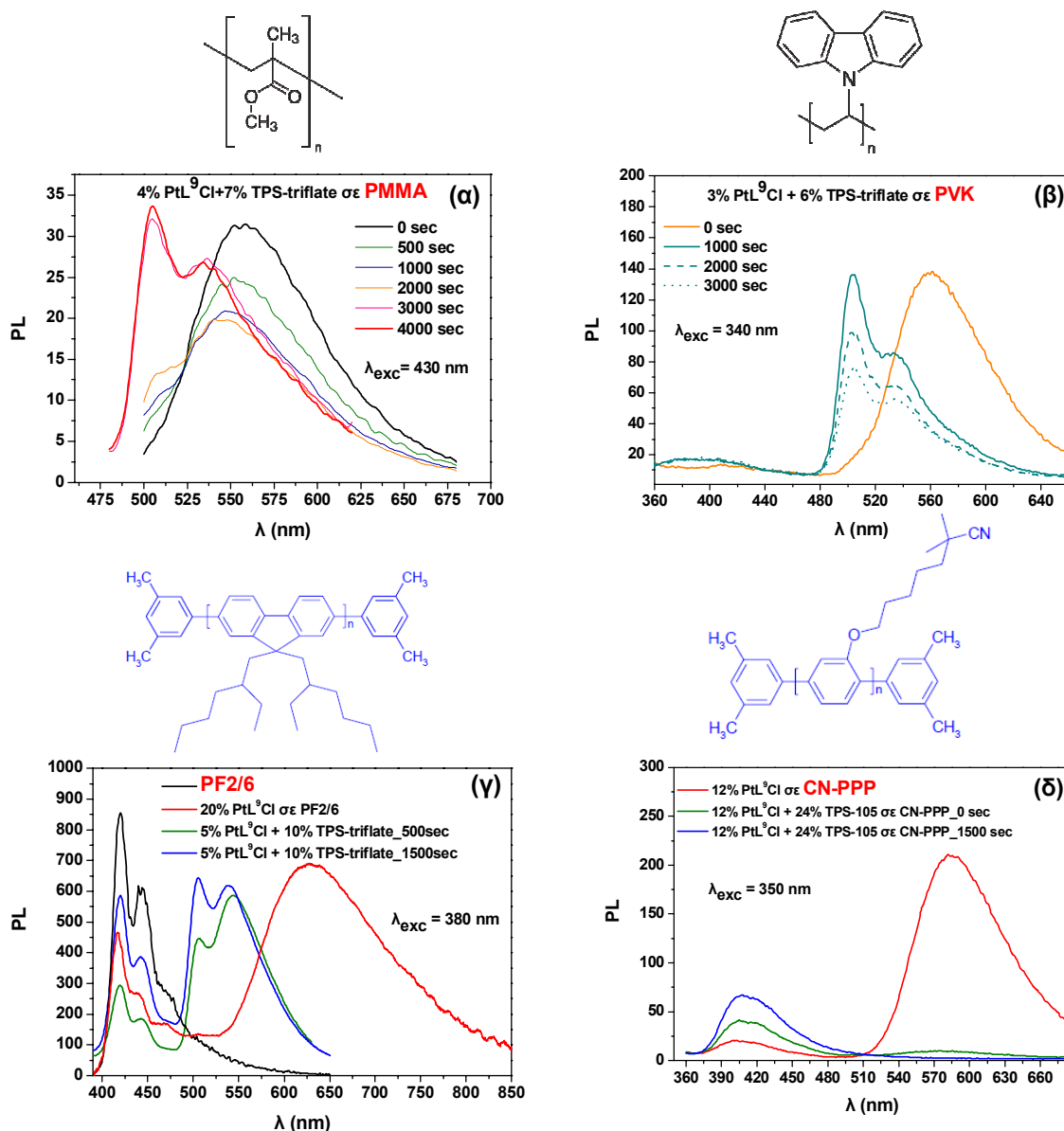
- Οι μεταβολές στα μήκη κύματος <350 nm και το ισοσβεστικό σημείο στα 245 nm οφείλονται κατά κύριο λόγο στη φωτοχημική αντίδραση του τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου (βλ. Σχήμα 11-10).
- Η απορρόφηση του συμπλόκου PtL^9Cl στα 450 nm μετατοπίζεται σταδιακά προς τα 400 nm περνώντας από ένα ισοσβεστικό σημείο στα 423 nm, το οποίο υποδηλώνει ότι η φωτοχημική αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία στη βασική κατάσταση.



Σχήμα 11-11: Φάσματα απορρόφησης λεπτού υμενίου (α) 7% PtL^9Cl σε PMMA και (β) 4% PtL^9Cl και 7% TPS-triflate σε PMMA για διαδοχικούς χρόνους έκθεσης σε ακτινοβολία (μέσω φίλτρου) μήκους κύματος 249 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ OLEDs

Τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής φαίνονται στο Σχήμα 11-12α, όπου η διέγερση έχει γίνει κοντά στο μήκος κύματος του ισοσβεστικού σημείου (430 nm). Όσο αυξάνεται η διάρκεια της έκθεσης του υμενίου στην υπεριώδη ακτινοβολία, η κορυφή στα 558 nm μετατοπίζεται προς χαμηλότερα μήκη κύματος μέχρι να σταθεροποιηθεί στα 535 nm, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 506 nm. Το σχήμα του προκύπτοντος πρωτονιωμένου φάσματος είναι παρόμοιο με αυτό του πρωτονιωμένου διαλύματος (βλ. παραπάνω Σχήμα 11-7β). Συνεπώς το φάσμα μετατοπίζεται κατά περίπου 50 nm μετά την πρωτονίωση.



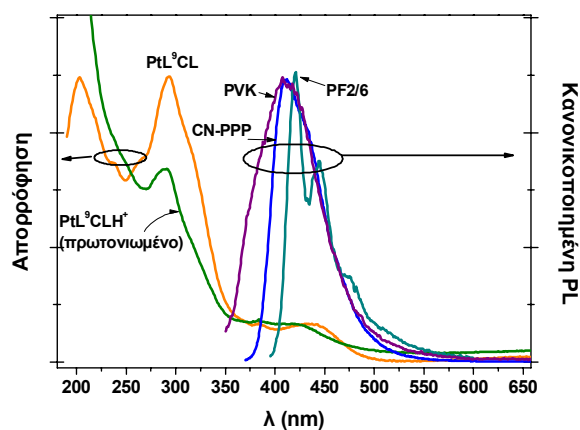
Σχήμα 11-12: Φάσματα φωτοφωταύγειας του συμπλόκου PtL⁹Cl παρουσία του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate σε (α) PMMA, (β) PVK, (γ) PF2/6 και (δ) CN-PPP για διαδοχικούς χρόνους έκθεσης σε ακτινοβολία 249 nm. Η δομή του κάθε πολυμερούς παριστάνεται πάνω από τα αντίστοιχα γραφήματα.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα πρωτονίωσης του συμπλόκου στις ημιαγωγίμες μήτρες PVK, PF2/6 και CN-PPP (Σχήμα 11-12β-δ) με σκοπό την εκμετάλλευση του φαινομένου αυτού σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός. Αναλυτικότερα παρατηρούνται τα εξής για τα διάφορα πολυμερή

που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία επιλέχθηκαν σύμφωνα με τα κριτήρια που θα αναλυθούν παρακάτω (§ 11.3.3):

- **PVK**: Η έκθεση του σύνθετου πολυμερικού υμενίου σε υπεριώδη ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της αρχικής κορυφής εκπομπής από τα 560 nm σε δύο νέες κορυφές στα 534 nm και 505 nm, ενώ στα 400 nm διακρίνεται και η ασθενής εκπομπή του πολυμερούς λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του συμπλόκου στο μίγμα (3 % κ.β. του πολυμερούς) που δεν επιτρέπει την πλήρη (100 %) μεταφορά της ενέργειας στο σύμπλοκο (Σχήμα 11-12β). Έκθεση πέραν των 1000 sec δεν αλλάζει τη μορφή του φάσματος εκπομπής αλλά μειώνεται η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (photo-bleaching).
- **PF2/6**: Η κορυφή της κόκκινης εκπομπής του $PtL^{\circ}Cl$ στα 628 nm δίνει τη θέση της μετά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία στις δύο κορυφές στα 538 nm και 505 nm (Σχήμα 11-12γ). Να σημειωθεί ότι σε αυτή την πολυμερική μήτρα είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης μεταφορά της ενέργειας διέγερσης στο σύμπλοκο ακόμα και για υψηλές συγκεντρώσεις του συμπλόκου (π.χ. 20% κ.β.), γι' αυτό διακρίνονται σε όλα τα φάσματα και οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος εκπομπής του PF2/6 στα 470 nm, 440 nm και 420 nm.
- **CN-PPP**: Στην περίπτωση αυτή η κορυφή στα 583 nm εξαφανίζεται μετά την έκθεση χωρίς όμως να εμφανίζεται το φάσμα της πρωτονιωμένης μορφής του $PtL^{\circ}Cl$ (Σχήμα 11-12δ). Αντίθετα, εμφανίζεται ελάχιστα πιο ενισχυμένη η κορυφή που αντιστοιχεί στην εκπομπή του πολυμερούς στα 410 nm.

Σε συμφωνία με τα παραπάνω, φαίνεται στο Σχήμα 11-13 ότι, το φάσμα εκπομπής του PVK επικαλύπτεται καλύτερα με το φάσμα απορρόφησης τόσο της ουδέτερης όσο και της πρωτονιωμένης μορφής του συμπλόκου του Λευκοχρύσου, ενώ το φάσμα εκπομπής του πολυμερούς PF2/6 δεν επικαλύπτεται επαρκώς, πράγμα το οποίο δικαιολογεί την ατελή μεταφορά ενέργειας σε αυτήν την πολυμερική μήτρα.

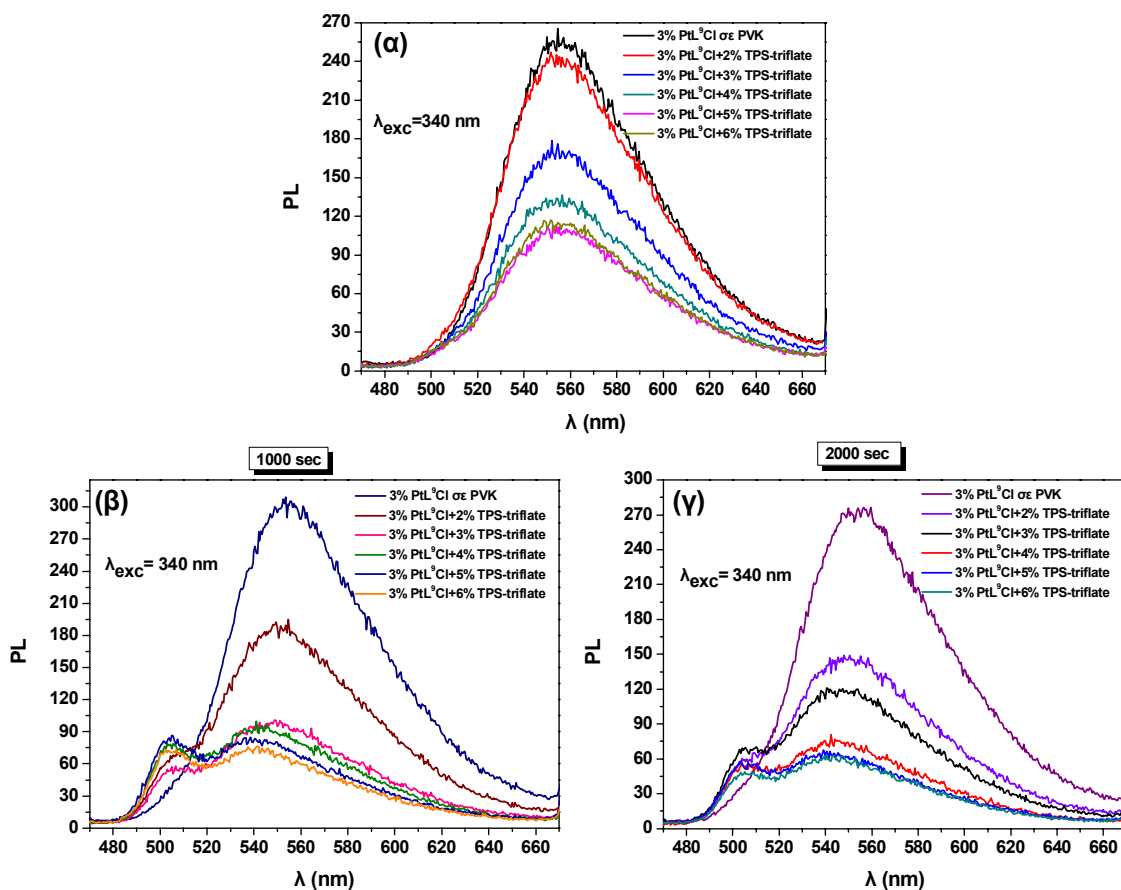


Σχήμα 11-13: Αλληλεπικάλυψη φασμάτων απορρόφησης του συμπλόκου $PtL^{\circ}Cl$ πριν και μετά την πρωτονίωση με το φάσμα εκπομπής του κάθε πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε.

Αυτό που είναι αξιοσημείωτο είναι ότι, σε αντίθεση με το αρχικό φάσμα του $PtL^{\circ}Cl$, το οποίο, όπως αναφέρθηκε, είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στην πολικότητα του περιβάλλοντος, η πρωτονιωμένη μορφή, $PtL^{\circ}ClH^+$, δεν είναι, με τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές της να εμφανίζονται πάντα στα ίδια μήκη κύματος.

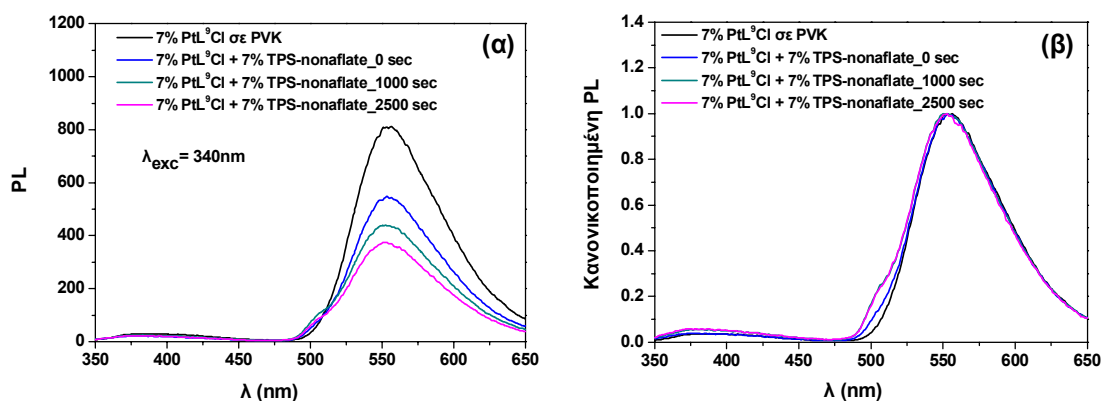
Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνουν κάποιες γενικές παρατηρήσεις:

1. Το μήκος κύματος διέγερσης που επιλέχθηκε ήταν αυτό της κορυφής απορρόφησης του εκάστοτε ημιαγωγικού πολυμερούς, έτσι ώστε η τελική εκπομπή του συμπλόκου να προέλθει από μεταφορά της ενέργειας διέγερσης σε αυτό με τους μηχανισμούς που έχουν παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 2, § 2.2.3. Στην περίπτωση του PMMA έγινε διέγερση απευθείας στην κορυφή απορρόφησης του συμπλόκου στα 430 nm.



Σχήμα 11-14: Φάσματα φωτοφωταύγειας λεπτών υμενίων 3 % PtL^9Cl και διαφορετικές συγκεντρώσεις (2 %-6 %) $TPS-triflate$ σε PVK : (α) ανέκθετο υμένιο και υμένιο μετά από έκθεση για (β) 1000 sec και (γ) 2000 sec σε ακτινοβολία 249 nm.

2. Η επιλογή των σχετικών συγκεντρώσεων συμπλόκου-φωτοευαισθητοποιητή προέκυψε μετά από βελτιστοποίηση, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη μεταφορά ενέργειας από το πολυμερές χωρίς όμως να απαιτείται πολύ μεγάλη προσθήκη του φωτοευαισθητοποιητή, καθώς, όπως αποδείχτηκε προηγουμένως στο Κεφάλαιο 9, τα άλατα τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου μπορεί να λειτουργήσουν αποσβεστικά στο φθορισμό των μπλε πολυμερών και ανταγωνιστικά της μεταφοράς ενέργειας στο σύμπλοκο και της ακόλουθης ακτινοβόλου εκπομπής του. Αυτό φαίνεται πιο καθαρά στο παραπάνω Σχήμα 11-14, όπου για σταθερή συγκέντρωση του συμπλόκου PtL^9Cl αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή και κατόπιν, τα αντίστοιχα υμένια εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Από το Σχήμα 11-14α παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται η ποσότητα του τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου, η ένταση της εκπομπής μειώνεται. Το ίδιο παρατηρείται και για τα εκτεθειμένα υμένια (Σχήμα 11-14β,γ), για τα οποία φαίνεται επίσης ότι πρωτονίωση επιτυγχάνεται μόνο στα υμένια που έχουν περίσσεια φωτοπαραγωγού οξέος σε σχέση με το σύμπλοκο (πάνω από το τριπλάσιο της ισομοριακής ποσότητας).



Σχήμα 11-15: (α) Φάσματα φωτοφωταύγειας και (β) κανονικοποιημένα φάσματα λεπτών υμενίων 7% PtL⁹Cl+7%TPS-nonaflate σε PVK για διάφορους χρόνους έκθεσης σε ακτινοβολία 249 nm.

3. Η επιλογή του τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου (TPS-triflate) ως φωτοπαραγωγού οξέος έγινε γιατί βρέθηκε ότι, πιθανότητα λόγω καλύτερης αναμιξιμότητας με την πολυμερική μήτρα, η φωτοχημική αντίδραση και η απελευθέρωση του οξέος προχωράει γρηγορότερα από ότι, για παράδειγμα, για το TPS-nonaflate (Σχήμα 11-15), χωρίς όμως να είναι απαγορευτική η χρήση άλλου φωτοπαραγωγού οξέος.

11.3.3 Ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά οργανικών διόδων εκπομπής φωτός βασισμένων στο σύμπλοκο PtL⁹Cl

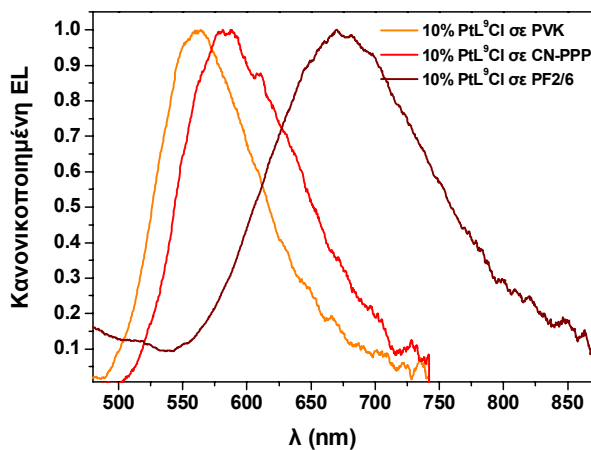
Οι OLEDs που κατασκευάστηκαν είχαν τη δομή ITO/PEDOT:PSS/πολυμερές+PtL⁹Cl+TPS-triflate/Al. Η πολυπλοκότητα του εν λόγω συστήματος έγκειται στο ότι ουσιαστικά πρόκειται για ένα τριαδικό σύστημα που περιλαμβάνει την πολυμερική μήτρα, τον φωτοεκπομπό και τον φωτοπαραγωγό οξέος στο στρώμα εκπομπής. Όπως αναφέρεται παρακάτω, τα επιμέρους χαρακτηριστικά του κάθε συστατικού μπορούν να επηρεάσουν ποικιλοτρόπως την απόδοση της διάταξης.

1) Όσον αφορά στο **πολυμερές**, τόσο η ικανότητά του να μεταφέρει ηλεκτρόνια, σπές αλλά και ιόντα όσο και τα ενεργειακά του χαρακτηριστικά είναι, όπως θα φανεί και παρακάτω, υψίστης σημασίας για την αποδοτική λειτουργία της OLED. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές πολυμερικές μήτρες: το PVK, το PF2/6 και το CN-PPP.

- Το **PVK** εξ ορισμού δε θεωρείται συζευγμένο πολυμερές, καθώς το συζυγικό τμήμα του δε βρίσκεται στη βασική αλυσίδα αλλά στην πλευρική ομάδα, δηλαδή στην καρβαζόλη. Χρησιμοποιείται ευρέως ως μήτρα για φωσφορίζουσες ενώσεις, λόγω της υψηλής ενέργειας της τριπλής του κατάστασης ($T_1 = 2.5-3.0$ eV) και των ενεργειακών του επιπέδων (HOMO = 5.8 eV, LUMO = 2.2 eV), έτσι ώστε να ευνοείται η παγίδευση των φορέων απευθείας στον φωτοεκπομπό, ειδικά αν είναι πράσινου ή κόκκινου χρώματος, διότι τα ενεργειακά επίπεδα αναμένεται να βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς [22,23]. Επίσης, το γεγονός ότι ο φθορισμός του PVK είναι εξαιρετικά ασθενής συνεπάγεται καλή χρωματική ποιότητα, καθώς η εκπομπή φωτός θα γίνεται μόνο από το πρόσθετο (dopant). Μειονέκτημα του PVK είναι ο σχετικά μεγάλος φραγμός δυναμικού που σχηματίζει με την άνοδο (ITO/PEDOT:PSS) και δυσχεραίνει την έγχυση των οπών και σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή ευκινησία των ηλεκτρονίων οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις και πολύ υψηλές τάσεις λειτουργίας [24].

- Το **PF2/6** έχει γενικά καλές ιδιότητες έγχυσης και μεταφοράς φορτίων αλλά η μικρή ενέργεια της τριπλής του κατάστασης ($T_1 = 2.1-2.3$ eV) [22,23] και, κυρίως, η σχετικά χαμηλή ενέργεια του LUMO ευνοούν την παγίδευση των φορέων στο πολυμερές με αποτέλεσμα να μην προκύπτει αποκλειστικά «καθαρή» εκπομπή από το σύμπλοκο. Ένα επιπλέον πρόβλημα των πολυφλουορενίων είναι ότι είναι επιρρεπή στη (φωτο)οξειδωση και την επακόλουθη δημιουργία καρβονυλικών ομάδων. Αυτές όχι μόνο διακόπτουν τη συζυγία και επηρεάζουν έτσι αρνητικά τη μεταφορά των φορέων, αλλά μεταβάλλουν και το χρώμα εκπομπής του πολυμερούς αλλάζοντας τις ιδιότητες μεταφοράς ενέργειας του πολυμερούς και εν γένει τα οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά της διάταξης [25-29].
- Το **CN-PPP** είναι ένα συζευγμένο πολυμερές με καλές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, σχετικά μεγάλο ενεργειακό φραγμό έγχυσης ηλεκτρονίων και υψηλή ενέργεια τριπλής ($T_1 \approx 2.6$ eV)[23], πράγμα που σε γενικές γραμμές το καθιστά καλό υποψήφιο για να συνδυαστεί με φωσφορίζοντες εκπομπούς.

2) Η διεγερμένη κατάσταση του **συμπλόκου του Λευκοχρύσου $PtL^{\circ}Cl$** επηρεάζεται από την πολικότητα της πολυμερικής μήτρας που το περιβάλλει και έτσι το μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής μετατοπίζεται ανάλογα με την μήτρα και σε ορισμένες περιπτώσεις και από τη συγκέντρωσή του μέσα σ' αυτή, όπως δείχτηκε παραπάνω για τα φάσματα φωτοφωταύγειας (Σχήμα 11-9). Αντίστοιχη τάση παρουσίασαν και τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας του συμπλόκου $PtL^{\circ}Cl$ στις ίδιες πολυμερικές μήτρες (Σχήμα 11-16). Τα φάσματα αυτά είναι μετατοπισμένα προς το κόκκινο (υψηλότερα μήκη κύματος) σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα φωτοφωταύγειας αλλά οι σχετικές μετατοπίσεις ανάλογα με την πολυμερική μήτρα είναι παρόμοιες.



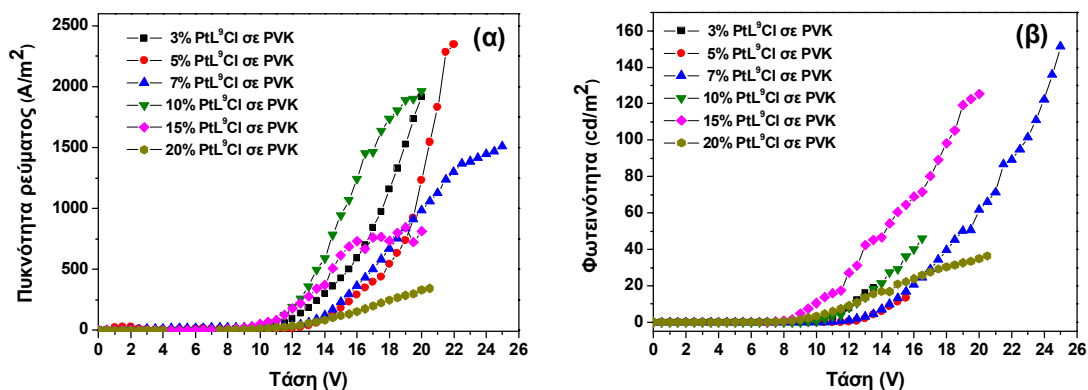
Σχήμα 11-16: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας 10% $PtL^{\circ}Cl$ στις ημιαγώγιμες πολυμερικές μήτρες PVK, PF2/6, CN-PPP.

3) Ο **φωτοπαραγωγός οξέος** είναι ένα άλας, το οποίο λόγω της ιοντικής του φύσης μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά προηγουμένως στα Κεφάλαια 7 και 8, ενώ η χημική φύση του κατιόντος μπορεί να επηρεάσει ποικιλοτρόπως τόσο τις ιδιότητες έγχυσης και μεταφοράς φορέων όσο και την τελική εκπομπή (Κεφάλαιο 9).

Έχοντας όλα αυτά υπόψιν, θα γίνει ακολούθως η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της φωτοχημικής τροποποίησης του φάσματος εκπομπής του συμπλόκου $PtL^{\circ}Cl$ σε καθεμιά από αυτές τις πολυμερικές μήτρες παρουσία του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate.

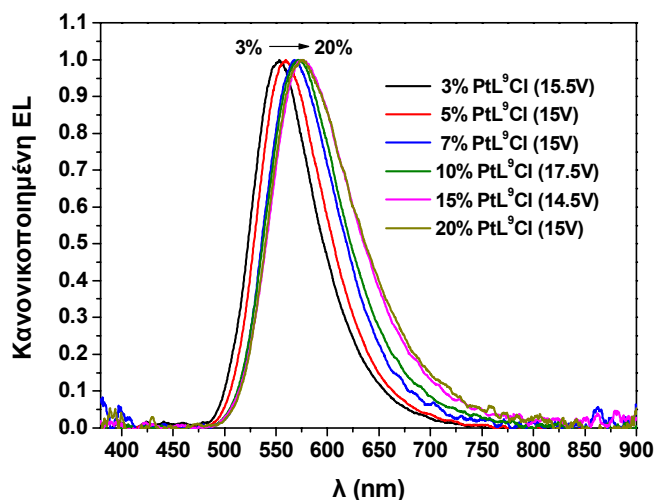
11.3.3.1 Περίπτωση Α - PtL⁹Cl σε PVK: Μετατόπιση εκπομπής από κίτρινο σε πράσινο

Αρχικά μελετήθηκαν OLEDs βασισμένες στο πολυμερές PVK, λόγω των θετικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από τη μελέτη φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας στα αντίστοιχα υμένα, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω (§ 11.3.2). Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/PtL⁹Cl in PVK/Al για διαφορετικές συγκεντρώσεις του συμπλόκου φαίνονται στο Σχήμα 11-17. Σε γενικές γραμμές η δίοδος παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση μέχρι και τη συγκέντρωση 15 % PtL⁹Cl, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τόσο το ρεύμα όσο και η φωτεινότητα μειώνονται πιθανότατα λόγω μηχανισμών απόσβεσης και παγίδευσης φορτίων στα σχηματιζόμενα συσσωματώματα.



Σχήμα 11-17: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/PtL⁹Cl σε PVK/Al για διαφορετικές συγκεντρώσεις του συμπλόκου PtL⁹Cl.

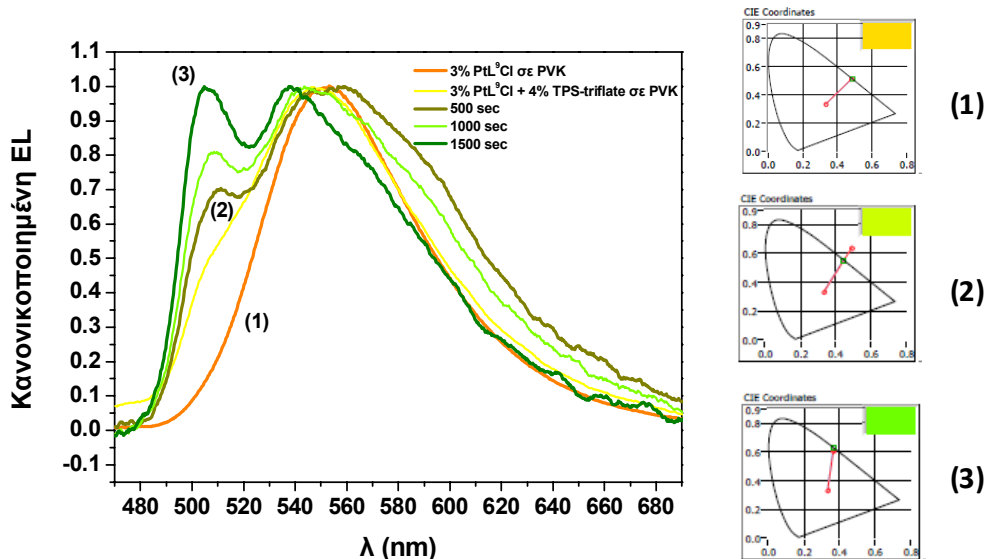
Τα αντίστοιχα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας παρουσιάζονται στο Σχήμα 11-18. Παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής εκπομπής προς το κόκκινο με αύξηση της συγκέντρωσης, το οποίο είναι ένδειξη για σχηματισμό συσσωματωμάτων. Έτσι, αυξάνοντας τη συγκέντρωση από 3 % σταδιακά μέχρι 20 %, η κορυφή του φάσματος ηλεκτροφωταύγειας μετατοπίζεται από τα 553 nm στα 575 nm ($\Delta\lambda = 22$ nm) και το FWHM του φάσματος διευρύνεται από 74 nm σε 96 nm ($\Delta\lambda = 22$ nm).



Σχήμα 11-18: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/PtL⁹Cl σε PVK/Al για διάφορες συγκεντρώσεις του συμπλόκου PtL⁹Cl. Σε παρένθεση η τάση στην οποία καταγράφηκαν τα φάσματα.

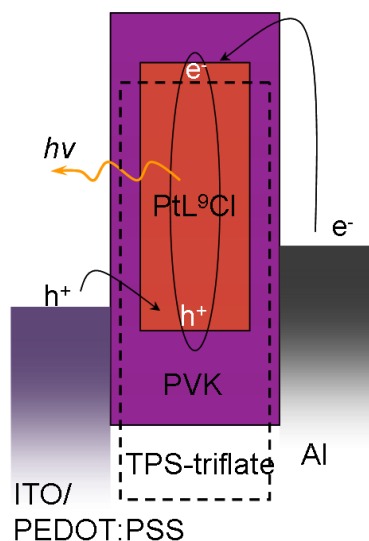
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΥΣΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ OLEDs

Στη συνέχεια προστέθηκε ο φωτοπαραγωγός οξέος TPS-triflate στο ενεργό στρώμα και οι διόδου εκτέθηκαν για διάφορους χρόνους σε υπεριώδη ακτινοβολία πριν την εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου. Τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 11-19.



Σχήμα 11-19: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/3 % PtL⁹Cl(+4 % TPS-triflate) σε PVK/Al πριν και μετά την έκθεση για διάφορους χρόνους σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm. Δεξιά παρουσιάζεται η θέση του χρώματος εκπομπής στο χρωματικό τρίγωνο σύμφωνα με τις CIE συντεταγμένες για τα αντίστοιχα φάσματα (1),(2),(3).

Το αρχικό φάσμα της διόδου με ενεργό στρώμα 3 % PtL⁹Cl στο PVK, όπως και αυτό της διόδου με 3 % PtL⁹Cl και 4 % TPS-triflate στο PVK που δεν έχει εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζουν μέγιστη κορυφή εκπομπής ηλεκτροφωταύγειας στα 553 nm. Τα αντίστοιχα υμένια (4 % TPS-triflate στο PVK) που έχουν εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία 249 nm παρουσιάζουν φάσματα μετατοπισμένα προς τα μικρότερα μήκη κύματος (ανάλογα με το χρόνο έκθεσης του κάθε δείγματος), καταλήγοντας στο γνωστό από τη μελέτη με φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας πρωτονιωμένο φάσμα με κορυφές στα 537 nm και 505 nm.



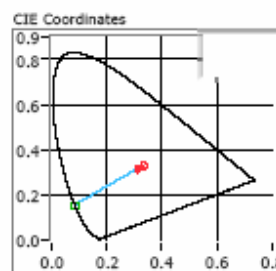
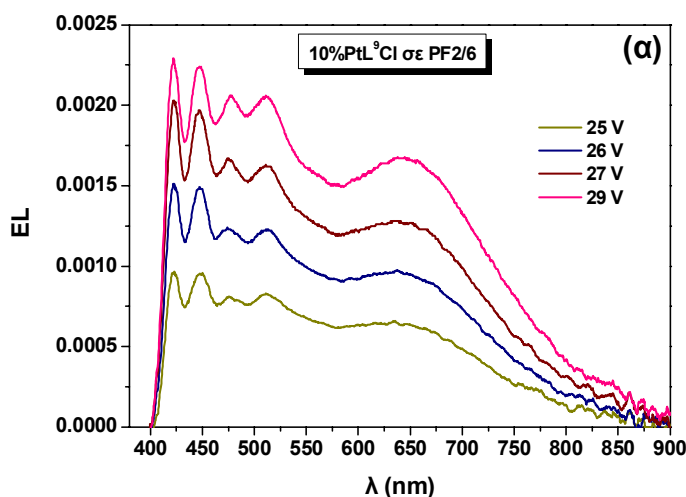
Σχήμα 11-20: Μηχανισμός έγχυσης φορέων, σχηματισμού εξιτονίου και ηλεκτροφωταύγειας σε OLEDs βασισμένων στο μίγμα PtL⁹Cl:PVK.

Ο μηχανισμός λειτουργίας των διόδων ηλεκτροφωταύγειας παριστάνεται στο Σχήμα 11-20. Σύμφωνα με το προσεγγιστικό αυτό σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα, η έγχυση τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών είναι ευνοϊκότερη στο σύμπλοκο PtL⁹Cl, όπου οι ενεργειακοί φραγμοί με τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια είναι μικρότεροι από ότι για το πολυμερές PVK. Ακόμα όμως κι αν το εξιτόνιο σχηματιστεί στο PVK, μέσω μεταφοράς ενέργειας θα μεταφερθεί στο PtL⁹Cl απ' όπου και θα γίνει τελικά η εκπομπή ηλεκτροφωταύγειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια του LUMO του TPS-triflate είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του PtL⁹Cl, συνεπώς δικαιολογείται η -σε ορισμένο βαθμό- απόσβεση του φωτός παρουσία του άλατος.

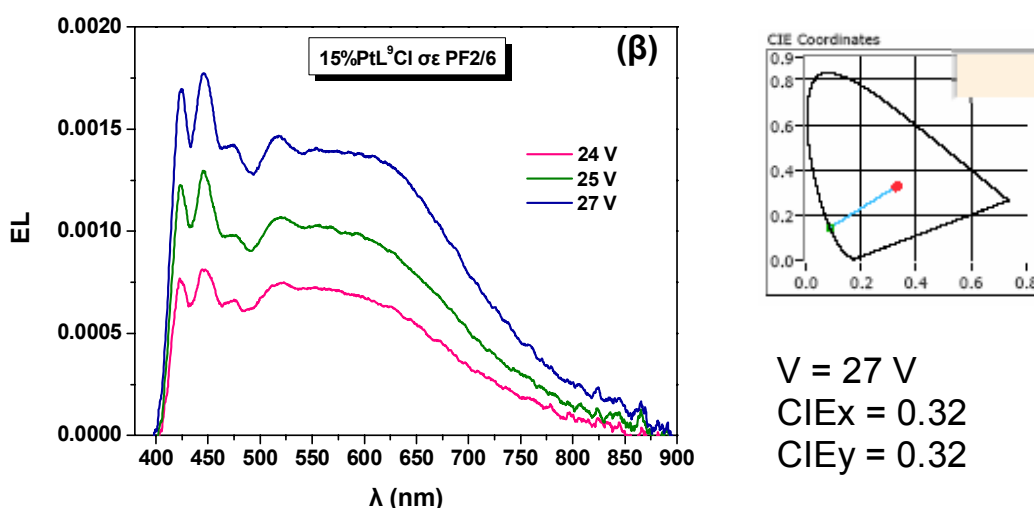
Συνεπώς, στην πολυμερική μήτρα της πολυ(βινυλικής καρβαζόλης) επιτεύχθηκε φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής οργανικών διόδων εκπομπής φωτός βασισμένων στο σύμπλοκο του Λευκοχρύσου PtL⁹Cl από κίτρινο σε πράσινο χρώμα.

11.3.3.2 Περίπτωση Β - PtL⁹Cl σε PF2/6: Εκπομπή λευκού φωτός

Οι διόδοι που βασίστηκαν στο ημιαγώγιμο πολυμερές PF2/6 (πολυφλουορένιο) και το σύμπλοκο του Λευκοχρύσου PtL⁹Cl με δομή ITO/PEDOT:PSS/PtL⁹Cl σε PF2/6/Al παρουσίασαν την εξής ιδιαιτερότητα: λόγω του ότι η μεταφορά της ενέργειας από το πολυμερές στο σύμπλοκο δεν ήταν πλήρης, ακόμα και για σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις του συμπλόκου, όπως φάνηκε και από τη μελέτη των φασμάτων φωτοφωταύγειας παραπάνω (βλ. Σχήμα 11-12γ), τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας απαρτιζόνταν από μια πληθώρα κορυφών σε μια ευρεία περιοχή μηκών κύματος, καταλήγοντας στην αντίληψή μας του «χρώματος» εκπομπής ως λευκό. Τέτοια φάσματα παριστάνονται στο Σχήμα 11-21 για δύο συγκεντρώσεις του συμπλόκου (10 % και 15 % PtL⁹Cl στο PF2/6) σε διάφορες τάσεις λειτουργίας, όπου φαίνεται ότι το φάσμα ηλεκτροφωταύγειας είναι σταθερό και δε μεταβάλλεται με την τάση.

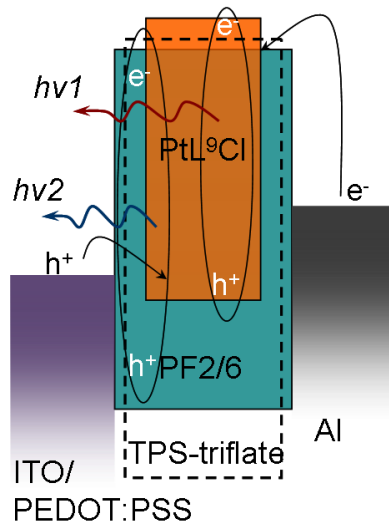


V = 29 V
CIE_x = 0.31
CIE_y = 0.32



Σχήμα 11-21: Φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/(α) 10 % και (β) 15 % PtL⁹Cl σε PF2/6/Al για διάφορες τάσεις λειτουργίας. Δίπλα σε κάθε γράφημα παρουσιάζεται η θέση του χρώματος εκπομπής ενός φάσματος σε μια συγκεκριμένη τάση λειτουργίας στο χρωματικό τρίγωνο και οι CIE συντεταγμένες.

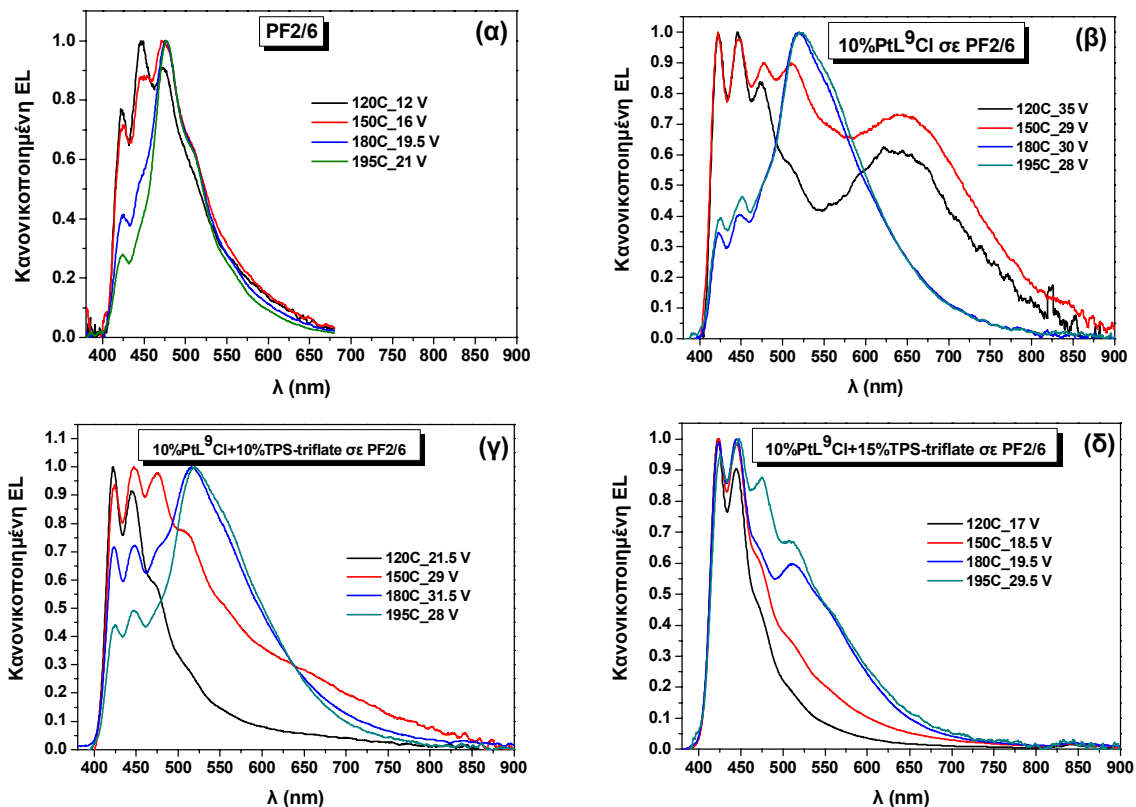
Επίσης, από τα διπλανά σχήματα, τα οποία απεικονίζουν τη θέση του χρώματος εκπομπής στο χρωματικό τρίγωνο σύμφωνα με τις CIE συντεταγμένες, φαίνεται ότι πληρούνται αρκετά καλά οι προδιαγραφές της «καθαρότητας» του λευκού χρώματος, δεδομένου ότι οι ιδανικές συντεταγμένες του λευκού είναι $(x,y) = (0.33, 0.33)$. Συγκεκριμένα, τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας παρουσιάζουν τέσσερις διακριτές κορυφές στα μήκη κύματος 422 nm, 447 nm, 472 nm και 510 nm που ανήκουν στο πολυμερές PF2/6, ενώ η ευρεία εκπομπή που εκτείνεται ως τα 900 nm με κορυφή τα 646 nm αποτελεί τη χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής του συμπλόκου PtL⁹Cl.



Σχήμα 11-22: Μηχανισμός έγχυσης φορέων, σχηματισμού εξιτονίου και ηλεκτροφωταύγειας σε OLEDs βασισμένων στο μίγμα PtL⁹Cl: PF2/6.

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν αν ληφθεί υπόψιν το προσεγγιστικό ενεργειακό διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 11-22, από όπου φαίνεται ότι η έγχυση των οπών ευνοείται ενεργειακά στο HOMO του συμπλόκου PtL⁹Cl, ενώ η έγχυση των ηλεκτρονίων γίνεται κατά κύριο λόγο στο LUMO του PF2/6. Τα εξιτόνια σχηματίζονται λοιπόν τόσο στο σύμπλοκο ($hv1$) όσο και στην

πολυμερική μήτρα ($h\nu_2$), γι' αυτό και προκύπτει σύνθετη εκπομπή και κατά συνέπεια λευκό φως. Πολυμερικές OLED λευκού φωτός με υψηλή απόδοση που βασίζονται σε ταυτόχρονη εκπομπή της μήτρας και του ή των εκπομπών έχουν αναφερθεί κι από άλλες ερευνητικές ομάδες για διάφορους συνδυασμούς υλικών [30].



Σχήμα 11-23: Κανονικοποιημένα (στο μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής) φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/ενεργό στρώμα/Al για διάφορες θερμοκρασίες θερμικής κατεργασίας. Το ενεργό στρώμα ήταν (α) PF2/6, (β) 10 % PtL⁹Cl σε PF2/6, (γ) 10 % PtL⁹Cl+10 % TPS-triflate σε PF2/6 και (δ) 10 % PtL⁹Cl+15 % TPS-triflate σε PF2/6.

Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα των φασμάτων φωτοφωταύγειας, η προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate και η ακόλουθη έκθεση του ενεργού υμενίου σε υπεριώδη ακτινοβολία δεν επέφερε κάποια μεταβολή στο φάσμα, αλλά αντίθετα ισχυρή απόσβεση της εκπομπής του συμπλόκου. Μάλιστα, η απόσβεση παρατηρήθηκε και στο ανέκθετο δείγμα πράγμα που σημαίνει ότι έλαβε χώρα μεταφορά ηλεκτρονίου από το LUMO του συμπλόκου στο LUMO του TPS δημιουργώντας μια διεγερμένη κατάσταση (εξιτόνιο) που αποδιεγείρεται χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (Σχήμα 11-22). Τα εξιτόνια που σχηματίζονται όμως στις πολυμερικές αλυσίδες του PF2/6 αποδιεγείρονται εκπέμποντας φως, έτσι λαμβάνεται μόνο το χαρακτηριστικό φάσμα του πολυμερούς, όπως φαίνεται αν συγκριθεί το φάσμα με τη μαύρη γραμμή στο Σχήμα 11-23α με τα αντίστοιχα στο Σχήμα 11-23γ και δ.

Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 11-23 απεικονίζεται η μεταβολή του φάσματος ηλεκτροφωταύγειας διόδων που βασίζονται είτε στο σκέτο πολυμερές PF2/6 (Σχήμα 11-23α), είτε στο μίγμα του πολυμερούς PF2/6 με το σύμπλοκο PtL⁹Cl (Σχήμα 11-23β) είτε στο τριαδικό μίγμα του πολυμερούς, συμπλόκου και διαφορετικών συγκεντρώσεων φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate (Σχήμα 11-23γ και δ) μετά από θερμική κατεργασία (annealing) σε διάφορες θερμοκρασίες. Στην πρώτη περίπτωση του σκέτου πολυμερούς (Σχήμα 11-23α), μετά από θερμική κατεργασία στους 180 °C, η κορυφή στα 422 nm

μειώνεται, ενώ αυξάνεται αισθητά αυτή στα 472 nm, άρα το φάσμα μετατοπίζεται τελικά προς το πράσινο. Η πράσινη αυτή μπάντα εκπομπής (*g-band*) έχει αποδοθεί είτε σε διεγερμένη κατάσταση που εντοπίζεται στο μόριο της **9-φλουορενόνης**, η οποία είναι προϊόν οξειδωσης, είτε σε μια κατάσταση **εξιμερούς** που σχηματίζεται μεταξύ δύο αντικριστών μορίων 9-φλουορενόνης, με την τελευταία εξήγηση να υπερισχύει της πρώτης [28]. Κάτι αντίστοιχο παρατηρείται και στην περίπτωση που το ενεργό στρώμα είναι το μίγμα του πολυμερούς PF2/6 με το σύμπλοκο PtL⁹Cl (Σχήμα 11-23β). Εδώ ο «ώμος» στα 507 nm γίνεται η βασική κορυφή εκπομπής εις βάρος όλων των άλλων κορυφών, ενώ η κορυφή στα 645 nm του συμπλόκου PtL⁹Cl που είναι διακριτή μέχρι και τη θέρμανση στους 160 °C εξαφανίζεται τελείως. Αυτό μπορεί να έχει δύο αιτίες:

- 1) Η θέρμανση έδρασε οξειδωτικά στο σύμπλοκο έχοντας τελικά την ίδια επίδραση με την πρωτονίωση. Το φάσμα του πρωτονιωμένου PtL⁹ClH⁺, όπως φάνηκε στην περίπτωση του PVK αλλά και στα φάσματα φωτοφωταύγειας παραπάνω (Σχήμα 11-12), βρίσκεται στην περιοχή 500-550 nm και το πολυμερές έχει επίσης κορυφή στην περιοχή 500-520 nm, άρα ενδέχεται αυτές οι δύο εκπομπές να υπερκαλύπτονται και να προκύπτει το συγκεκριμένο φάσμα.
- 2) Η θέρμανση επιφέρει διαχωρισμό φάσεων στο μίγμα κάνοντας πιο εύκολη τη μεταφορά ενέργειας ενδομοριακά σε κετονικές ατέλειες που έχουν δημιουργηθεί στη βασική αλυσίδα του πολυμερούς, από ότι στα μόρια-δέκτες του PtL⁹Cl που είναι διασπαρμένα στη μήτρα, καθώς έτσι αυξάνονται οι διαμοριακές αποστάσεις.

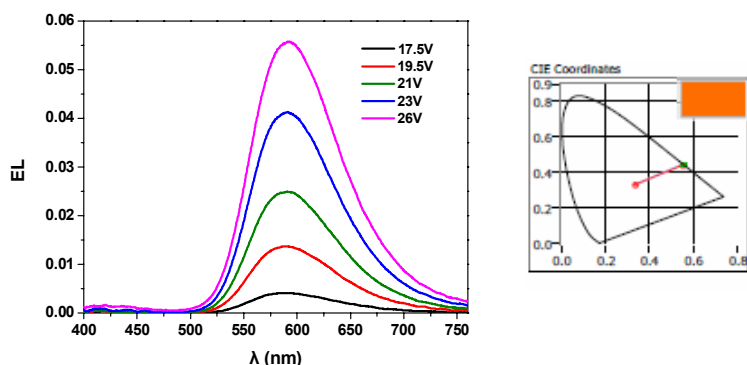
Όταν τώρα προστεθεί και ο φωτοπαραγωγός οξέος TPS-triflate (Σχήμα 11-23γ), η εκπομπή του συμπλόκου στο κόκκινο εξαφανίζεται, ενώ με θέρμανση σε θερμοκρασίες ≥ 180 °C, το φάσμα είναι ίδιο με αυτό που προέκυψε στην αμέσως προηγούμενη περίπτωση (απουσία δηλαδή του TPS-triflate). Αυτό σημαίνει ότι είτε η ILCT διεγερμένη κατάσταση είναι σταθερότερη έναντι της απόσβεσης από την ³LC είτε η κορυφή αυτή δε συνδέεται με το σύμπλοκο PtL⁹Cl αλλά ανήκει σε κάποια κετονική ατέλεια του πολυμερούς που σχηματίζεται με τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία οξυγόνου. Περιέργως, όμως, όταν αυξηθεί περαιτέρω η συγκέντρωση του TPS-triflate στο πολυμερικό μίγμα (Σχήμα 11-23δ), η κορυφή αυτή δεν εξελίσσεται όπως προηγουμένως και το φάσμα παραμένει κατά βάση μπλε. Αυτό σημαίνει ότι το TPS-triflate είτε δρα τελικά ως αποσβέστης (quencher) και της ILCT διεγερμένης κατάστασης είτε παρεμβάλλεται μεταξύ των μορίων της 9-φλουορενόνης, παρεμποδίζοντας το σχηματισμό των διεγερμένων διμερών (excimers), στα οποία οφείλεται η πράσινη εκπομπή.

Συμπερασματικά, οι OLEDs που βασίζονται στο σύμπλοκο PtL⁹Cl και το πολυφλουορένιο PF2/6 αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα πρόταση για επίτευξη λευκού φωτός, πράγμα το οποίο έχει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον για φτηνές και εύκαμπτες εφαρμογές φωτισμού. Η φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος δεν ήταν επιτυχής, ενώ η μονοσήμαντη ερμηνεία της παρατηρηθείσας φασματικής συμπεριφοράς συναρτήσει της θερμικής κατεργασίας χρίζει περαιτέρω μελέτης που ξεφεύγει από τους στόχους της παρούσας διατριβής.

11.3.3.3 Περίπτωση Γ - PtL⁹Cl σε CN-PPP: Εκπομπή κόκκινου χρώματος υψηλής απόδοσης

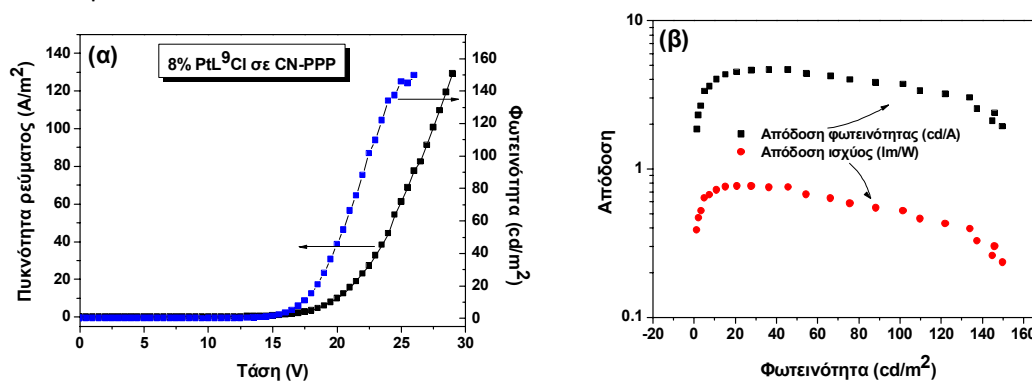
Τέλος, μελετήθηκαν δίοδοι εκπομπής φωτός βασιζόμενες στο πολυμερές, παράγωγο του πολυ(παρα-φαινυλενίου), CN-PPP. Στο Σχήμα 11-24 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής δίοδου με δομή ITO/PEDOT:PSS/8 % PtL⁹Cl σε CN-PPP/Al και οι χρωματικές συντεταγμένες αυτού στο χρωματικό τρίγωνο. Παρατηρείται ότι η μεταφορά ενέργειας είναι πλήρης και το χρώμα δεν περιέχει

συνεισφορά από την εκπομπή της πολυμερικής μήτρας, σε αντίθεση με τα φάσματα φωτοφωταύγειας που παρουσιάστηκαν προηγουμένως (Σχήμα 11-12δ), ενώ η δομή του φάσματος δε μεταβάλλεται με την αύξηση της τάσης.



Σχήμα 11-24: Φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/8 % PtL⁹Cl σε CN-PPP /Al για διάφορες τάσεις λειτουργίας και η θέση του χρώματος εκπομπής ενός φάσματος σε μια συγκεκριμένη τάση λειτουργίας στο χρωματικό τρίγωνο.

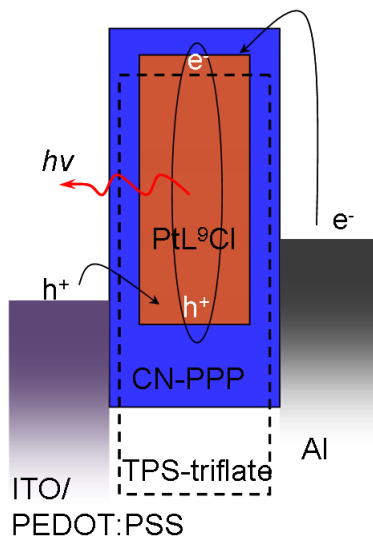
Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 11-25 φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης της εν λόγω OLED, καθώς και οι αποδόσεις φωτεινότητας και ισχύος. Οι τιμές αυτές είναι οι καλύτερες που μετρήθηκαν σε OLEDs που κατασκευάστηκαν με το σύμπλοκο PtL⁹Cl ως φωτοεκπομπό.



Σχήμα 11-25: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης και (β) αποδόσεων φωτεινότητας και ισχύος των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/8 % PtL⁹Cl σε CN-PPP /Al.

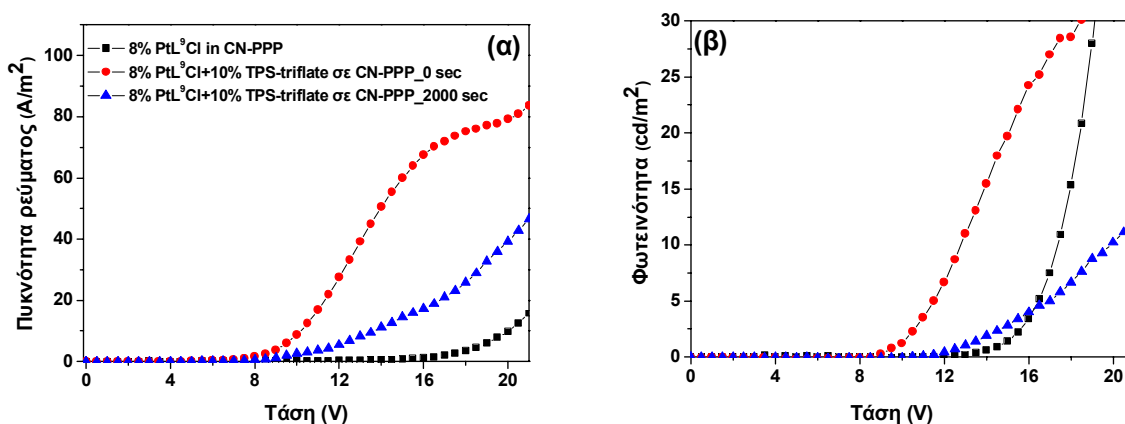
Παρατηρώντας το προσεγγιστικό ενεργειακό διάγραμμα του Σχήματος 11-26 για αυτό το σύστημα που αποτελεί το ενεργό στρώμα εκπομπής των OLEDs φαίνεται ότι η σχετική θέση των ενεργειακών επιπέδων των τριών συστατικών είναι παρόμοια με αυτή του PVK (Σχήμα 11-20), δηλαδή η έγχυση των ηλεκτρονίων και των οπών είναι ευνοϊκότερη στο LUMO και το HOMO του PtL⁹Cl. Ο λόγος για τον οποίο οι αποδόσεις είναι αρκετά υψηλές σε αυτό το σύστημα είναι, πιθανότητα, οι καλύτερες ιδιότητες μεταφοράς φορτίου που παρουσιάζει αυτή η μήτρα ή/και η καλύτερη αναμιξιμότητα του συμπλόκου με αυτό το πολυμερές.

Όταν τώρα προστεθεί ο φωτοπαραγωγός οξέος τριφλικό τριφαινυλοσουλφώνιο, οι μεταβολές στις χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης είναι σε συμφωνία με όσα αναπτύχθηκαν στο Κεφάλαιο 8 για το σύστημα CN-PPP:TPS-triflate, δηλαδή το μόριο του τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου βοηθάει την έγχυση και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στον εκπομπό.



Σχήμα 11-26: Μηχανισμός έγχυσης φορέων, σχηματισμού εξιτονίου και ηλεκτροφωταύγειας σε OLEDs βασισμένων στο μίγμα PtL^9Cl : CN-PPP.

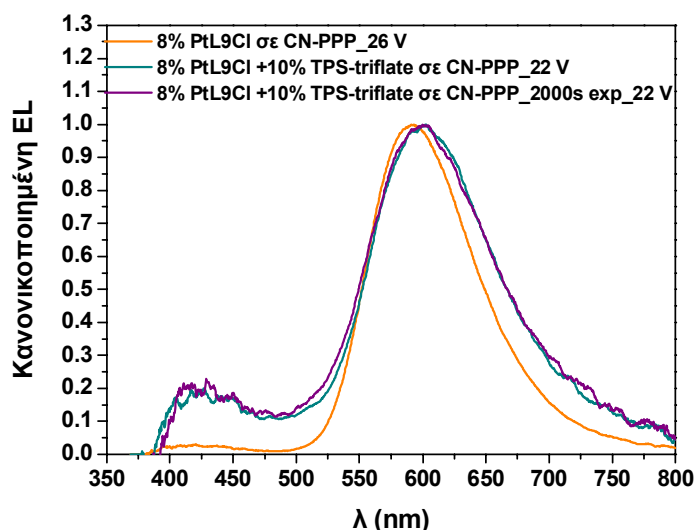
Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 11-27 φαίνεται ότι η τάση ανοίγματος, V_{on} , της διόδου μειώνεται από τα 13 V στα 9 V για το δείγμα που περιέχει το άλας τριφαινυλοσουλφωνίου, ενώ τόσο η πυκνότητα ρεύματος όσο και η φωτεινότητα αυξάνονται σε μικρότερες τάσεις, ένδειξη καλύτερης έγχυσης και μεταφοράς των φορέων μειωψηφίας (εδώ τα ηλεκτρόνια) και άρα καλύτερη ισορροπία φορέων στο στρώμα εκπομπής.



Σχήμα 11-27: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/8 % PtL^9Cl +10 % TPS-triflate σε CN-PPP /Al χωρίς έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία και μετά από έκθεση για 2000 sec σε ακτινοβολία 249 nm. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες της διόδου χωρίς το TPS-triflate έχουν προστεθεί για λόγους σύγκρισης.

Από την άλλη πλευρά όμως, η μέγιστη φωτεινότητα που επιτυγχάνεται στο ανέκθετο δείγμα είναι αρκετά πιο χαμηλή από αυτή του δείγματος χωρίς TPS-triflate, λόγω της απόσβεσης της φωταύγειας του PtL^9Cl παρουσία του άλατος, γιατί σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, η συσσώρευση φορτίων στο TPS οδηγεί στην αποδιέγερση των εξιτονίων από μη ακτινοβόλες διαδρομές. Η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία χειροτερεύει τη λειτουργία των διατάξεων -σε σχέση με το ανέκθετο δείγμα- αν και το ρεύμα παραμένει υψηλότερο του δείγματος χωρίς TPS-triflate. Παράλληλα, τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων που περιέχουν το άλας τριφαινυλοσουλφωνίου (είτε εκτεθειμένα είτε ανέκθετα) είναι μετατοπισμένα ελαφρώς προς το κόκκινο, το εύρος του φάσματος είναι λίγο

μεγαλύτερο από το σκέτο υμένιο $PtL^9Cl:CN-PPP$, ενώ εμφανίζεται και η ασθενής κορυφή εκπομπής του πολυμερούς (Σχήμα 11-28). Αυτό ενδέχεται να οφείλεται στην εκπομπή του ηλεκτρικού συμπλόκου (electroplex) που αναφέρθηκε προηγουμένως για την περίπτωση του σύνθετου υμενίου $CN-PPP:TPS-triflate$ (βλ. Κεφάλαιο 9), του οποίου η εκπομπή εκτείνεται ως τα 750-800 nm, ενώ η εκπομπή του πολυμερούς υποδηλώνει ότι τα μόρια του άλατος που παρεμβάλλονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων εμποδίζουν σε κάποιο βαθμό τη μεταφορά ενέργειας, ειδικά κατά *Dexter* που έχει ως προαπαιτούμενο να βρίσκονται σε ιδιαίτερος κοντινές αποστάσεις τα μόρια του δότη (πολυμερές) με αυτά του δέκτη (σύμπλοκο Λευκοχρύσου) (βλ. και Κεφάλαιο 2, § 2.2.3.2).



Σχήμα 11-28: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας των διόδων με δομή ITO/PEDOT:PSS/8 % PtL^9Cl (+10 % *TPS-triflate*) σε *CN-PPP/Al* με το ενεργό στρώμα ανέκθετο (πράσινο) και εκτεθειμένο (μωβ) για 2000 sec στα 249 nm.

Συμπερασματικά, το πολυμερές αυτό αποδείχτηκε πολύ καλή μήτρα για το σύμπλοκο PtL^9Cl , καθώς οι δίοδοι εμφάνισαν πολύ καλές αποδόσεις και καθαρό κόκκινο χρώμα. Η φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής όμως δεν κατέστη δυνατή, διότι η αποδιέγερση της πρωτονιωμένης μορφής γίνεται από μη ακτινοβόλες διαδρομές και έτσι δεν εκπέμπεται φως σε αυτήν την πολυμερική μήτρα.

11.3.4 Συμπεράσματα της μελέτης των σύνθετων πολυμερικών υμενίων με το σύμπλοκο PtL^9Cl

Στο υποκεφάλαιο αυτό (§ 11.3) έγινε διερεύνηση της δυνατότητας τροποποίησης του φάσματος του συμπλόκου του Λευκοχρύσου PtL^9Cl (όπου $L=5-[4-(\text{διμεθυλαμινο})\text{φαινυλο}]-1,3\text{-δι}(2\text{-πυριδιλο})\text{βενζόλιο}$), το οποίο διαθέτει διμεθυλάμινο υποκαταστάτη. Ο υποκαταστάτης αυτός έχει βρεθεί ότι δύναται να πρωτονιωθεί εάν βρεθεί σε όξινο περιβάλλον με επακόλουθη μεταβολή στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου. Η μεταβολή του χρώματος του εκπεμπόμενου φωτός οφείλεται στην αλλαγή της φύσης της κατωτάτης διεγερμένης κατάστασης από μετάπτωση μεταφοράς φορτίου μεταξύ τροχιακών διαφορετικών τμημάτων του υποκαταστάτη (Intra-Ligand Charge Transfer, ILCT), και πιο συγκεκριμένα, από τα διμεθυλάμινο τροχιακά στα τροχιακά του διπυριδιλοβενζολίου, σε μετάπτωση μεταξύ τροχιακών του ίδιου τμήματος του υποκαταστάτη (Ligand-Centered, LC), δηλαδή μεταξύ των τροχιακών του διπυριδιλοβενζολίου. Αυτό συμβαίνει γιατί η ενέργεια της ILCT μετάπτωσης ανεβαίνει

μετά την πρωτονίωση του διμεθυλάμινο υποκαταστάτη κι έτσι κατώτατη διεγερμένη κατάσταση (S_1) γίνεται η LC μετάπτωση.

Το σύμπλοκο $PtL^{\circ}Cl$ εισήχθη σε διάφορες αγώγιμες πολυμερικές μήτρες, όπως πολύ(βινυλική καρβαζόλη) [poly (9-vinylcarbazole), PVK], πολυ[9,9-δι-(2-αιθυλεξυλ)-2,7-διωλο-φλουορένιο] (poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl], PF2/6) και πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλεπτυλοξυ)-1,4-φαινυλένιο] (poly[2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene], CN-PPP) και μελετήθηκε αρχικά η δυνατότητα επιτυχούς μεταφοράς ενέργειας από το κάθε ένα πολυμερές στο φωσφορίζον σύμπλοκο με φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας. Η μεταφορά ενέργειας ήταν πλήρης στο PVK ακόμα και για μικρές συγκεντρώσεις του συμπλόκου, σε αντίθεση με το CN-PPP όπου απαιτούνται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί πλήρης μεταφορά ενέργειας, ενώ στο PF2/6 δεν μπορεί να αποφευχθεί η συνεισφορά της εκπομπής του πολυμερούς στο συνολικό φάσμα.

Κατόπιν, εξετάστηκε η δυνατότητα τροποποίησης του φάσματος εκπομπής του με προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου (triphenylsulfonium triflate) και ακολούθως την έκθεση του λεπτού υμενίου σε ακτινοβολία 249 nm μέσω κατάλληλου φίλτρου, έτσι ώστε να απελευθερωθεί H^+ από το φωτοπαραγωγό οξύ και να αντιδράσει με το σύμπλοκο. Βρέθηκε ότι σε κάθε περίπτωση η προσθήκη του TPS-triflate προκαλεί μερική απόσβεση του φωτός, ενώ η μεταβολή στο φάσμα εκπομπής του $PtL^{\circ}Cl$ κατόπιν έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία είναι εφικτή όταν ως μήτρα χρησιμοποιείται το PVK και το PF2/6, σε αντίθεση με το CN-PPP, όπου παρατηρείται απόσβεση του φωσφορισμού με προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs) με την εξής δομή: Γυαλί/ITO (100 nm)/PEDOT - PSS (40 nm)/αγώγιμο πολυμερές + $PtL^{\circ}Cl$ + (TPS-105) (70 nm)/Al (150 nm) και καταγράφηκαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης, I-V, φωταύγειας-τάσης, L-V, καθώς και τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας (electroluminescence, EL). Γενικά, ο μηχανισμός εκπομπής ηλεκτροφωταύγειας μπορεί να περιλαμβάνει οποιαδήποτε από τις παρακάτω διαδικασίες:

1. Σχηματισμός εξιτονίου στο πολυμερές και αποδιέγερση με εκπομπή φθορισμού από το πολυμερές.
2. Σχηματισμός εξιτονίου με απευθείας παγίδευση των φορέων στον εκπομπό και εκπομπή φωσφορισμού από το σύμπλοκο.
3. Σχηματισμός εξιτονίου στο πολυμερές και μεταφορά της ενέργειάς του στον εκπομπό με αποτέλεσμα την εκπομπή φωσφορισμού.

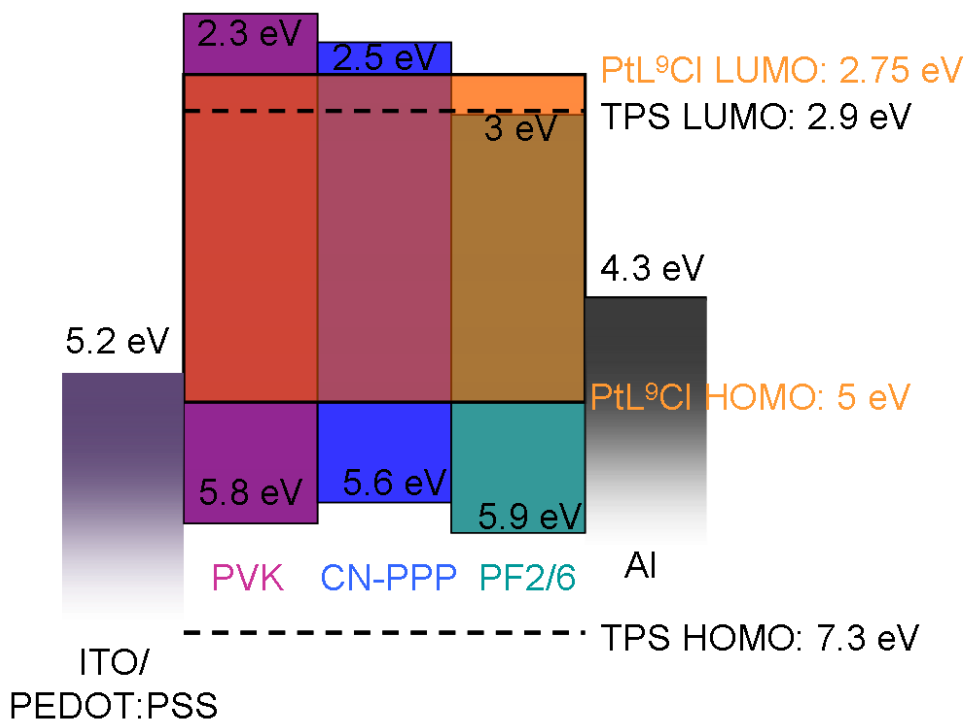
Στα συγκεκριμένα πολυμερή που εξετάστηκαν ως μήτρες της φωσφορίζουσας ένωσης $PtL^{\circ}Cl$ βρέθηκε ότι κυρίαρχοι μηχανισμοί στην περίπτωση του PVK και CN-PPP είναι οι 2 και 3, ενώ στο PF2/6 υπάρχει σημαντική συνεισφορά και από τον 1. Το συνολικό ενεργειακό διάγραμμα που περιλαμβάνει όλα τα πολυμερή, το σύμπλοκο $PtL^{\circ}Cl$ και το TPS-triflate παριστάνεται στο Σχήμα 11-29.

Οι καλύτερες αποδόσεις σημειώθηκαν στο πολυμερές CN-PPP για τα υμένια που δεν περιείχαν τον φωτοπαραγωγό οξύ, ενώ στο PF2/6 παρατηρήθηκε εκπομπή λευκού φωτός με πολύ καλούς χρωματικούς δείκτες (CIE Indices). Η επίδραση της προσθήκης του άλατος τριφαινυλοσουλφονίου ήταν διαφορετική για κάθε πολυμερικό μίγμα:

1. Στο PVK επετεύχθη η μεταβολή στο χρώμα εκπομπής κατόπιν φωτοχημικής τροποποίησης της δίοδου αλλά οι αποδόσεις ήταν αρκετά χαμηλές λόγω των κακών ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου της ημιαγώγιμης αυτής μήτρας.
2. Το PF2/6 κρίθηκε ακατάλληλο για αυτή την εφαρμογή, καθώς α) δεν μπορεί να αποφευχθεί η εκπομπή του πολυμερούς κι έτσι το τελικό χρώμα δεν είναι «καθαρό» και β) είναι φωτοχημικά ασταθές και επιρρεπές σε φωτοξείδωση.

3. Στο CN-PPP δεν ήταν δυνατή η μεταβολή του εκπεμπόμενου φωτός με την πρωτονίωση, κάτι που είχε ήδη παρατηρηθεί από τα φάσματα φωτοφωταύγειας. Οι αλληλεπιδράσεις όμως του άλατος τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου με τη συγκεκριμένη μήτρα και η συνεπακόλουθη βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς και έγχυσης φορέων βρέθηκε ότι συνεχίζουν να λαμβάνουν χώρα και παρουσία του φωσφορίζοντος συμπλόκου $PtL^{\circ}Cl$.

Τέλος, το ενεργό υμένιο των OLEDs που βασίστηκαν στο σύμπλοκο του Λευκοχρύσου $PtL^{\circ}Cl$, το οποίο αποδείχθηκε κατάλληλο για τη φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής των διόδων, βελτιστοποιήθηκε ως προς την καταλληλότερη πολυμερική μήτρα [πολυ(βινυλική καρβαζόλη), PVK], ως προς τη βέλτιστη συγκέντρωση του συμπλόκου σε αυτήν, ώστε να γίνεται πλήρης μεταφορά ενέργειας στο σύμπλοκο χωρίς να παρατηρείται σημαντική απόσβεση του φθορισμού, και τέλος ως προς τη σχετική συγκέντρωση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate και του συμπλόκου, έτσι ώστε - μετά από συγκεκριμένο χρόνο έκθεσης του υμενίου σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm - να υπάρχει μεταβολή στο φάσμα εκπομπής με ικανοποιητική απόδοση.



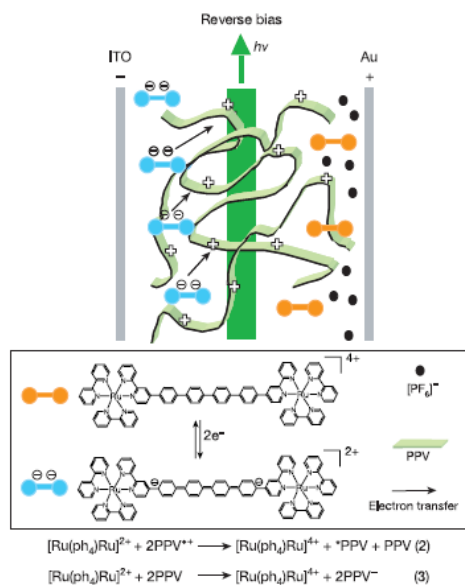
Σχήμα 11-29: Ενεργειακό διάγραμμα των OLEDs που κατασκευάστηκαν με το $PtL^{\circ}Cl$ σε διάφορες ημιαγώγιμες πολυμερικές μήτρες. Τα ενεργειακά επίπεδα του κάθε πολυμερούς παρατίθενται στο ίδιο διάγραμμα για λόγους σύγκρισης, ενώ με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται τα ενεργειακά επίπεδα του άλατος τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου.

11.4 Διερεύνηση Δυνατοτήτων Φωτοχημικής Τροποποίησης του Φάσματος Εκπομπής Συμπλόκων του Ιριδίου Παρουσία Οξέος

Παραπάνω (§ 11.3) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα επιτυχούς μετατόπισης του φάσματος εκπομπής ενός συμπλόκου Λευκοχρύσου με αλλαγή, κατόπιν πρωτονίωσης με φωτοχημικό τρόπο του τύπου της κατωτάτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Στην παράγραφο αυτή διερευνάται η δυνατότητα τροποποίησης του φωσφορισμού τριών συμπλόκων Ιριδίου, γνωστά για τις υψηλές τους αποδόσεις ηλεκτροφωταύγειας, με στόχο να αυξηθούν οι αποδόσεις των διατάξεων στις οποίες εφαρμόζεται η προσέγγιση της φωτοχημικής τροποποίησης του φάσματος εκπομπής.

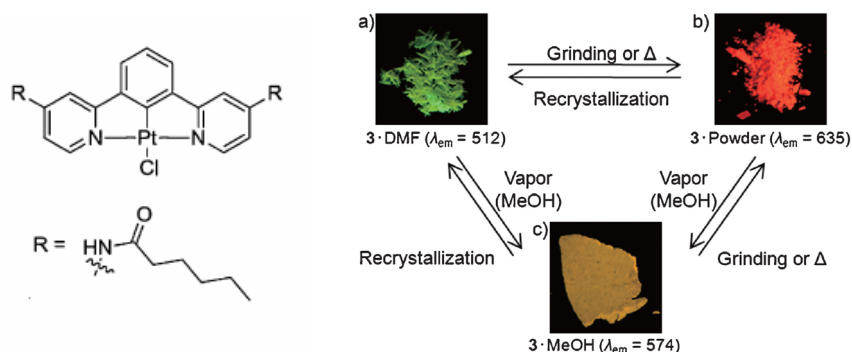
Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι, ενώ η τροποποίηση του φάσματος εκπομπής έχει μελετηθεί εκτενώς για την περίπτωση των φθορίζουσών υλικών, όπως παρουσιάστηκε νωρίτερα στην παράγραφο §11.2.1, οι αντίστοιχες αναφορές στη βιβλιογραφία για τροποποίηση του φάσματος φωσφορίζουσών εκπομπών είναι ελάχιστες. Αυτό καθιστά την παρούσα μελέτη εξαιρετικά επίκαιρη και ενδιαφέρουσα τόσο από επιστημονική όσο και από τεχνολογική σκοπιά.

Για παράδειγμα, πριν μια δεκαετία περίπου αναφέρθηκε από τα εργαστήρια της Philips η επίτευξη μετάβασης από κόκκινο σε πράσινο χρώμα με αλλαγή της πολικότητας σε μονοστρωματικές PLEDs όπου το ενεργό υμένιο αποτελούταν από το ημιαγωγίμο πολυμερές PPV και ένα θετικά φορτισμένο σύμπλοκο του Ρουθηνίου [31]. Η αλλαγή χρώματος οφείλεται στη διαφορετική διεγερμένη κατάσταση που δημιουργείται με αναστροφή της πόλωσης. Ειδικότερα, η κόκκινη εκπομπή του οργανομεταλλικού συμπλόκου σε ορθή πόλωση δίνει τη θέση της στην πράσινη εκπομπή του πολυμερούς στην ανάστροφη πόλωση. Αυτό οφείλεται στις οξειδοαναγωγικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύμπλοκο και διευκολύνουν τη μεταφορά του ηλεκτρονίου στο πολυμερές σε δομές με ασύμμετρα ηλεκτρόδια, δηλαδή με διαφορετικό έργο εξόδου (Σχήμα 11-30).



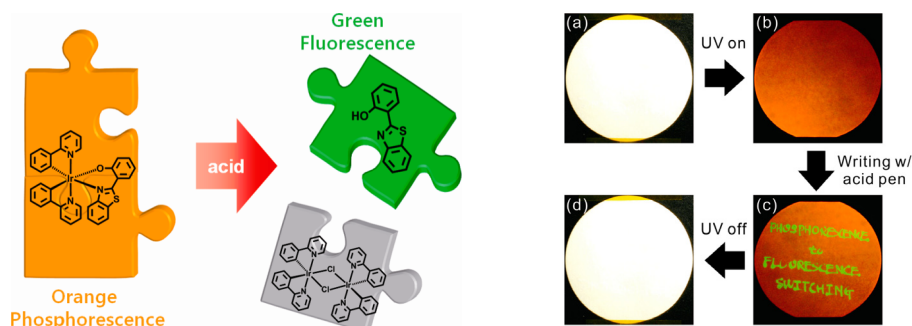
Σχήμα 11-30: Μηχανισμός αλλαγής διεγερμένης κατάστασης και εκπομπής κατά την εφαρμογή ανάστροφης πόλωσης: Η αναγωγή του συμπλόκου οδηγεί στη δημιουργία διπολαρονίου κατά μήκος του φαινολικού υποκαταστάτη που ενώνει τα δύο σύμπλοκα, το οποίο σταθεροποιεί το απεντοπισμένο φορτίο πάνω από τους βενζολικούς δακτυλίους μέσω της σχηματιζόμενης κινσιειδούς δομής. Έτσι, το διπλά ανηγμένο σύμπλοκο Ρουθηνίου τελικά μεταφέρει δύο ηλεκτρόνια στο πολυμερές με αποτέλεσμα τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές να καταλήγουν στις πολυμερικές αλυσίδες, όπου σχηματίζονται τα εξιτόνια και αποδιεγείρονται με εκπομπή πράσινης ακτινοβολίας [31].

Ένα άλλο ενδιαφέρον παράδειγμα που παρουσιάστηκε πρόσφατα αφορά σε ένα σύμπλοκο του Λευκοχρύσου με κυκλομεταλλωμένη N⁴C¹N γενική δομή PtClCl που περιλαμβάνει ως υποκαταστάτη (L) την ομάδα του εξανουλαμιδίου (hexanoylamide), το οποίο και εμφάνισε «μηχανοχρωμική» (mechanochromism) και «ατμοχρωμική» (varochromism) συμπεριφορά (Σχήμα 11-31) [32]. Στην περίπτωση αυτή, η αρχικά πράσινη εκπομπή κρυστάλλων του συμπλόκου, οι οποίοι προήλθαν από διάλυμα διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF), μετατράπηκε σε πορτοκαλί εκπομπή μετά από μηχανική κονιορτοποίηση των κρυστάλλων. Η σκόνη με τη σειρά της έδωσε κίτρινο χρώμα εκπομπής κατόπιν έκθεσής της σε ατμούς μεθανόλης. Η μεταβολή αυτή ήταν αντιστρεπτή υπό την έννοια ότι η μηχανική κονιορτοποίηση των πλέον κίτρινων κόκκων (ή εναλλακτικά η θέρμανση στους 200 °C) ξαναέδωσε πορτοκαλί εκπομπή, ενώ με διάλυση σε DMF και ανακρυστάλλωση προκύπτει πάλι πράσινη εκπομπή. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε σε μεταβολή του μήκους του δεσμού Pt-Pt λόγω της ευκολίας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου της ομάδας του εξανουλαμιδίου με τα μόρια του διαλύτη (μεθανόλη/DMF) και άρα αραίωση των μορίων του συμπλόκου (μπλε μετατόπιση, blue shift) ή με τα μόρια των υποκαταστατών των γειτονικών συμπλόκων (μηχανικά) και συνεπώς τη δημιουργία εξιμερών (κόκκινη μετατόπιση, red shift).



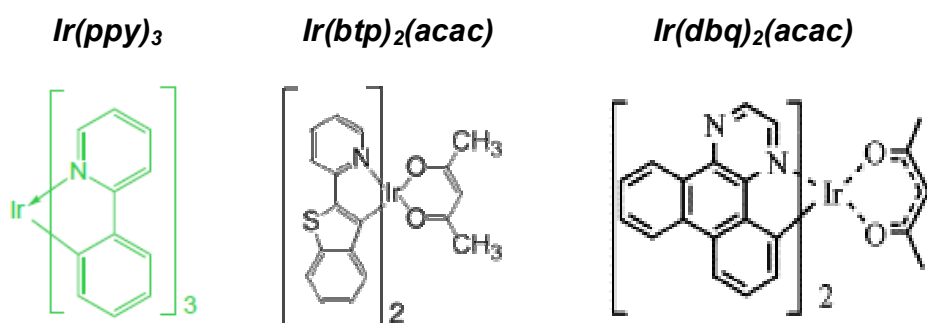
Σχήμα 11-31: Αλλαγή του χρώματος εκπομπής του συμπλόκου Λευκοχρύσου με μηχανικό τρόπο ή με έκθεση σε ατμούς διαλύτη [32].

Τέλος, πολύ πρόσφατα αναφέρθηκε η φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής του συμπλόκου του Ιριδίου δις(2-φαινυλοπυριδινατο-N,C^{2'})[2-(2-υδροξυφαινυλ)βενζοθειαζολατο-N,O]ιρίδιο (III) [Iridium(III) bis(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})(2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolato-N,O), IrHBT] κατόπιν αντίδρασης με οξύ σε πολυμερικό υμένιο PMMA παρουσία του φωτοπαραγωγού οξέος τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου (Σχήμα 11-32) [33].



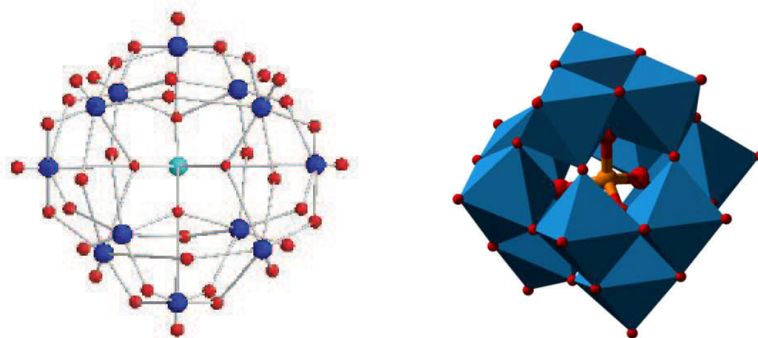
Σχήμα 11-32: (α) Η αντίδραση του συμπλόκου IrHBT με το (φωτοχημικά παραγόμενο) οξύ προκαλεί διάρρηξη του δεσμού Ιριδίου-Αζώτου του βενζοθειαζολικού υποκαταστάτη και ο αρχικά πορτοκαλί φωσφορισμός του συμπλόκου μετατρέπεται σε πράσινο φθορισμό του αποκολλημένου υποκαταστάτη. (β) Η ιδιότητα αυτή του συμπλόκου IrHBT βρίσκει εφαρμογή στην κρυπτογραφία και τον έλεγχο γνησιότητας για την προστασία σημαντικών εγγράφων από την παράνομη αντιγραφή και την πλαστογραφία.

Στα πλαίσια διερεύνησης των φωτοχημικών και φωτοφυσικών μεταβολών που υπεισέρχονται στο φάσμα απορρόφησης και εκπομπής οργανομεταλλικών συμπλόκων κατόπιν πρωτονίωσης μελετήθηκαν τρία σύμπλοκα του Ιριδίου. Στο Κεφάλαιο 2 (§ 2.2.4) αναλύθηκαν εκτενώς οι λόγοι για τους οποίους τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Ιριδίου είναι πλεονεκτικότερα των συμπλόκων άλλων μετάλλων μετάπτωσης για εφαρμογή στις OLEDs. Τα τρία σύμπλοκα του Ιριδίου που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο, ένα πράσινης εκπομπής και δύο κόκκινης, επιλέχθηκαν, πρώτον γιατί είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία για την υψηλή τους απόδοση φωτο- και ηλεκτροφωταύγειας και, δεύτερον, γιατί όλα εμπεριέχουν στο μόριο του υποκαταστάτη αζωτούχες (βασικές) ομάδες (Σχήμα 11-33) που θεωρήθηκαν ικανές προς πρωτονίωση κατόπιν αντιδράσεως με οξύ.



Σχήμα 11-33: Χημική δομή των τριών συμπλόκων Ιριδίου που μελετήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο.

Η δυνατότητα αυτή ελέγχθηκε αρχικά με ανάμιξη των συμπλόκων Ιριδίου με το στερεό οξύ $H_3PW_{12}O_{40}$ (12-βολφραμοφωσφορικό οξύ) (Σχήμα 11-34) μέσα σε κάποια πολυμερική μήτρα. Η ένωση $H_3PW_{12}O_{40}$ αποτελεί ισχυρό οξύ στερεάς κατάστασης, καθώς κάθε μόριό του περιέχει τρία δραστικά υδρογονοκατιόντα (H^+) [34]. Είναι μέλος της ευρύτερης κατηγορίας των πολυοξομεταλλικών ενώσεων (polyoxometallates, POMs), μια κατηγορία ανόργανων ενώσεων που περιγράφονται ως «διαλυτά μοριακά ημιαγώγιμα οξειδία» [35].



Σχήμα 11-34: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας, δομή Keggin, του ανιόντος του μοριακού οξειδίου ($PW_{12}O_{40}$)³⁻, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το άτομο του Φωσφόρου (P), ενώ τα άτομα Βολφραμίου (W) είναι στα κέντρα κανονικών οκταέδρων με τα άτομα Οξυγόνου (O) να καταλαμβάνουν τις κορυφές [36].

Γενικά πολυοξομεταλλικές ενώσεις μπορούν να σχηματιστούν με τα εξής μέταλλα: V, Nb, Ta, Mo, W λόγω της ακτίνας του κατιόντος των μετάλλων αυτών και της δυνατότητάς τους να δημιουργούν ρη δεσμούς με το οξυγόνο. Παρ' όλα αυτά οι πιο σταθερές ενώσεις είναι αυτές του W και Mo, οι οποίες είναι γνωστές για την καθορισμένη και σταθερή δομή τους, όπως και για τις οξειδοαναγωγικές, θερμικές, φωτοχημικές και καταλυτικές τους ιδιότητες.

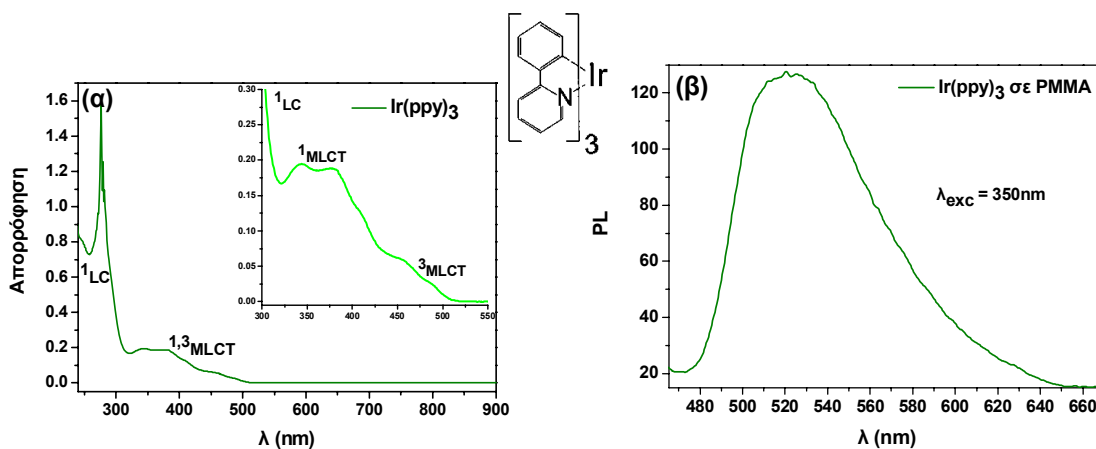
Το συγκεκριμένο POM, $H_3PW_{12}O_{40}$, προστέθηκε στη μη αγώγιμη (πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), poly(methyl methacrylate), PMMA) ή ημιαγώγιμη πολυμερική μήτρα (CN-PPP) που περιείχε διαλυμένη ποσότητα των συμπλόκων Ιριδίου, ώστε να ελεγχθεί η δυνατότητα μετατόπισης του φάσματός τους με πρωτονίωση του οργανικού υποκαταστάτη.

Κατόπιν έγινε διερεύνηση της δυνατότητας φωτοχημικής πρωτονίωσης με ανάμιξη του εκάστοτε πολυμερικού διαλύματος που περιείχε το σύμπλοκο του Ιριδίου με ποσότητα τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου και ακόλουθη έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (249 nm) με σκοπό τη φωτοχημική παραγωγή οξέος. Τα αποτελέσματα για καθένα από τα τρία αυτά σύμπλοκα παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με τους πιθανούς μηχανισμούς που διέπουν την κάθε περίπτωση.

11.4.1 Περίπτωση A: $Ir(ppy)_3$

Το σύμπλοκο τρις(2-φαινυλοπυριδινο)ιρίδιο (III) [tris(2-phenylpyridine)iridium (III), $Ir(ppy)_3$] αποτελεί «πρότυπη» ένωση των συμπλόκων του Ιριδίου για την περιγραφή των διεγερμένων απλών και τριπλών καταστάσεων και λειτουργεί ως αφετηρία για μελέτη παρόμοιων συμπλόκων με σταδιακή τροποποίηση ή αντικατάσταση ενός ή περισσότερων υποκαταστατών του. Η ένωση αυτή, αν και ήταν γνωστή από το 1985 [37,38], χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε OLEDs από την ομάδα των Baldo και Forrest από το Πανεπιστήμιο του Princeton και την ομάδα του Thompson από το Πανεπιστήμιο της Νότιας Καλιφόρνιας το 1999 [39,40] και έκτοτε χρησιμοποιείται κατά κόρον σε OLEDs υψηλής απόδοσης. Η ενέργεια της χαμηλότερης τριπλής κατάστασης του $Ir(ppy)_3$ είναι ίση με $E_T = 2.48$ eV και η αντίστοιχη εκπομπή φωσφορισμού πράσινου χρώματος έχει κορυφή στο μήκος κύματος 520 nm. Οι ενέργειες των οριακών τροχιακών του έχουν βρεθεί ίσες με: HOMO = 5.2 eV και LUMO = 2.8 eV [41]. Θεωρητικοί υπολογισμοί της θεμελιώδους και των διεγερμένων καταστάσεων (με τη μέθοδο B3LYP και time-dependent density functional theory, TD-DFT, αντίστοιχα) [42] έδειξαν ότι τα τρία 5d τροχιακά (από τα οποία τα δύο είναι ενεργειακά εκφυλισμένα) που απαρτίζουν το HOMO εμπεριέχουν σημαντική συνεισφορά από τα π τροχιακά του υποκαταστάτη και ειδικότερα εντοπίζονται στους βενζολικούς δακτυλίους (συγκεκριμένα ο μεταλλικός χαρακτήρας υπολογίστηκε σε 44% για τα δύο εκφυλισμένα και σε 52 % για το τρίτο λίγο υψηλότερης ενέργειας), ενώ τα τρία χαμηλότερα τροχιακά που απαρτίζουν το LUMO είναι συνδυασμοί του χαμηλότερου π^* τροχιακού του υποκαταστάτη ppy και εντοπίζονται περισσότερο στους δακτυλίους της πυριδίνης. Η ενέργεια της χαμηλότερης απλής κατάστασης υπολογίστηκε 0.2 eV υψηλότερα από αυτήν της χαμηλότερης τριπλής (Δ_{S-T}), ενώ τα τροχιακά που την απαρτίζουν είναι ίδιου τύπου με τα αντίστοιχα της τριπλής κατάστασης. Συνεπώς, οι κυρίαρχες διεγέρσεις είναι τύπου MLCT (metal-to-ligand charge transfer). Επίσης, έχει βρεθεί ότι το $\Delta(ZFS) = 83 \text{ cm}^{-1} = 10.3 \text{ meV}$, δηλαδή το ηλεκτρονιακό νέφος των τριπλών καταστάσεων είναι σε μεγάλο βαθμό απεντοπισμένο πάνω από τα αντίστοιχα τροχιακά, έτσι ώστε να επιτρέπει την ικανή ανάμιξη με τις κοντινότερες απλές καταστάσεις. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών που παρουσιάζει το σύμπλοκο $Ir(ppy)_3$ η αποδιέγερση από την τριπλή κατάσταση γίνεται σε μεγάλο βαθμό επιτρεπτή και έτσι παρατηρείται υψηλή απόδοση φωτοφωταύγειας στη στερεά κατάσταση (φτάνει μέχρι και 100 %) και επιπλέον ικανοποιητικά μικρός χρόνος ζωής (< 1 msec) με επακόλουθο την επιτυχημένη εφαρμογή του σε διατάξεις OLEDs υψηλών αποδόσεων. Για παράδειγμα, υμένιο $Ir(ppy)_3$:CBP έφτασε αποδόσεις φωτοφωταύγειας $\eta_{PL} = 97 \pm 2 \%$ για συγκέντρωση μόλις 2 % κ.β. και $\eta_{PL} = 92 \pm 3 \%$ για 6 % κ.β., ενώ παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του $Ir(ppy)_3$ η η_{PL} μειώθηκε δραστικά φτάνοντας σε $\eta_{PL} < 3 \%$ στο υμένιο του σκέτου (100 % κ.β.) $Ir(ppy)_3$ [43]. Εκτός αυτού, η κορυφή της εκπομπής

μετατοπίστηκε προς χαμηλότερες ενέργειες (μεγαλύτερα μήκη κύματος) και το FWHM του φάσματος διευρύνθηκε. Αυτά αποτελούν ισχυρές ενδείξεις για τάση των μορίων Ir(ppy)₃ προς μηχανισμούς αυτοαπόσβεσης (self-quenching) σε υψηλές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 11-35: Φάσματα (α) απορρόφησης και αντίστοιχοι τύποι οπτικών διεγέρσεων και (β) εκπομπής φωσφορισμού του συμπλόκου Ir(ppy)₃ σε διάλυμα THF και υμένιο PMMA αντίστοιχα. Ένθετο: μεγεθυμένη περιοχή του φάσματος απορρόφησης όπου διακρίνονται καθαρά οι κορυφές χαμηλότερης απορρόφησης.

Στο Σχήμα 11-35α παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος Ir(ppy)₃ σε τετραϋδροφουράνιο (THF), το οποίο εμφανίζει πληθώρα κορυφών και «ώμων» απορρόφησης. Λαμβάνοντας υπόψιν τη θεωρητική μελέτη του Jeffrey Hay από τα εργαστήρια του Los Alamos στο New Mexico [42] μπορεί να αποδοθεί η κάθε διακριτέα κορυφή στους αντίστοιχους τύπους διεγέρσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11-35α. Στην πραγματικότητα όμως, αυτό δεν είναι απόλυτα σωστό καθώς οι απλές και οι τριπλές καταστάσεις MLCT στο σύμπλοκο αυτό είναι αναμεμιγμένες σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα την ισχυρά επιτρεπτή αποδιέγερση από την T₁ και τη μεγάλη απόδοση φωσφορισμού. Το φάσμα εκπομπής του υμενίου Ir(ppy)₃ στην αδρανή πολυμερική μήτρα του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστερά (PMMA) παρουσιάζει κορυφή στα 520 nm και αρκετά διευρυμένο φάσμα με FWHM = 83 nm (Σχήμα 11-35β).

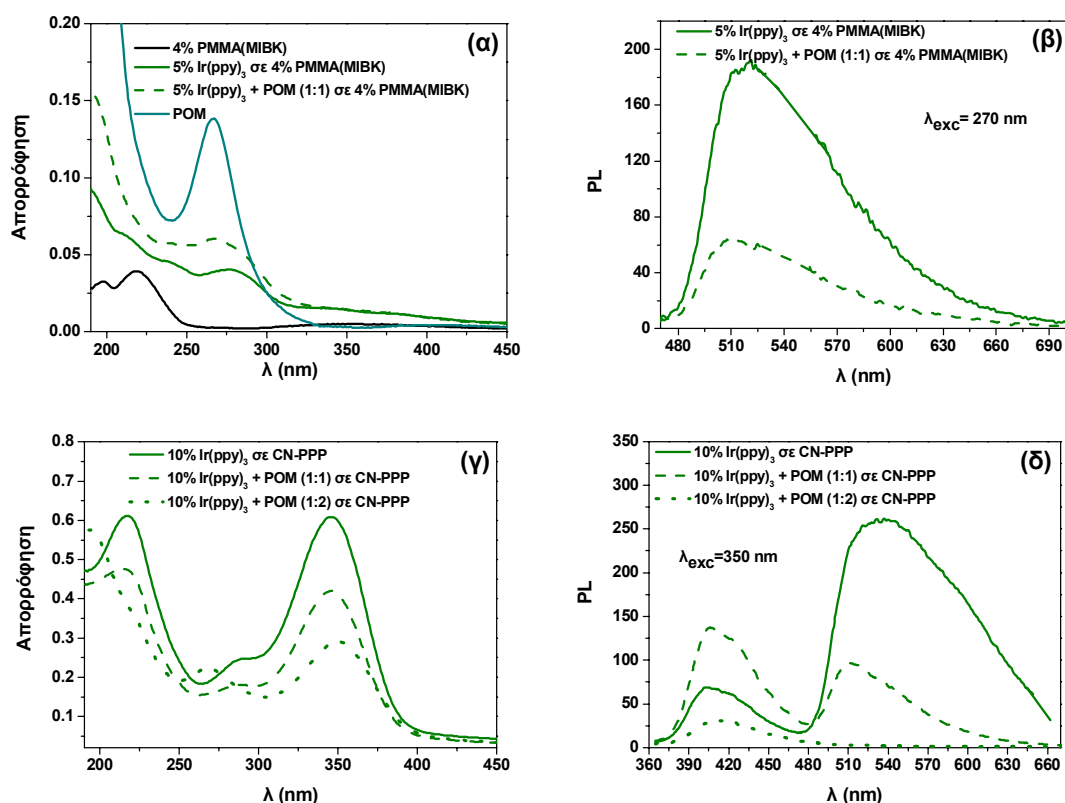
11.4.1.1 Πρωτονίωση με προσθήκη του στερεού οξέος H₃PW₁₂O₄₀ (POM)

Στο Σχήμα 11-36 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης (α και γ) και εκπομπής φωσφορισμού (β και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου Ir(ppy)₃ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στην ημιαγώγιμη μήτρα CN-PPP (γ και δ) πριν και μετά την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας (1:1) ή/και περίσσειας (1:2) POM. Στο Σχήμα 11-36α έχουν προστεθεί και τα φάσματα απορρόφησης υμενίων σκέτου PMMA και POM για σύγκριση. Συγκεκριμένα, στο φάσμα του POM, η κορυφή στα 270 nm είναι χαρακτηριστική της δομής Keggin των ανιόντων [PW₁₂O₄₀]³⁻ και αποδίδεται στη μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από το οξυγόνο στο μέταλλο (Oxygen-to-Metal Charge Transfer, OMCT, O→M) [44], ενώ το PMMA φαίνεται ότι είναι διαφανές στα μήκη κύματος >250 nm. Εστιάζοντας αρχικά στα φάσματα απορρόφησης (Σχήμα 11-36α και γ) παρατηρούνται τα εξής:

- Στην περίπτωση της πολυμερικής μήτρας PMMA (Σχήμα 11-36α), η απορρόφηση στην περιοχή <325 nm αυξάνει με την προσθήκη του POM, καθώς στην περιοχή αυτή απορροφά το POM και το Ir(ppy)₃ αλλά όχι το PMMA.

- Το αντίθετο παρατηρείται στην περίπτωση της ημιαγώγιμης μήτρας CN-PPP (Σχήμα 11-36γ), όπου η απορρόφηση μειώνεται με την προσθήκη του POM. Αυτό οφείλεται στο ότι στην ίδια περιοχή απορροφά ισχυρά το πολυμερές και η προσθήκη του POM οδηγεί σε αραίωση του πολυμερούς και μείωση της απορρόφησής του. Μάλιστα με προσθήκη περίσσειας POM (1:2) η κορυφή στα 350 nm μειώνεται περαιτέρω ενώ αυξάνεται η απορρόφηση στα χαμηλά μήκη κύματος (<250 nm) που οφείλεται αποκλειστικά στο POM.

Σε ό,τι αφορά τα φάσματα εκπομπής (Σχήμα 11-36β και δ), και στις δύο πολυμερικές μήτρες η προσθήκη του POM επιφέρει απόσβεση του φωσφορισμού του $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ και μικρή μετατόπιση της κορυφής του φάσματος εκπομπής προς υψηλότερες ενέργειες. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην αραίωση του φωτοεκπομπού στο πολυμερικό υμένιο λόγω της προσθήκης του POM. Ειδικότερα, στο Σχήμα 11-36δ, η προσθήκη ισομοριακής ποσότητας POM, σε σχέση με την ποσότητα του εκπομπού, αρχικά επιφέρει μείωση της έντασης εκπομπής του συμπλόκου Ιριδίου και παράλληλα αύξηση της εκπομπής του πολυμερούς CN-PPP, πράγμα το οποίο υποδηλώνει τη μερική παρεμπόδιση του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας από το πολυμερές στο σύμπλοκο παρουσία POM. Με διπλασιασμό της ποσότητας του POM, η απόσβεση του φωσφορισμού είναι πλήρης, ενώ έχει μειωθεί και η ένταση της εκπομπής του πολυμερούς.

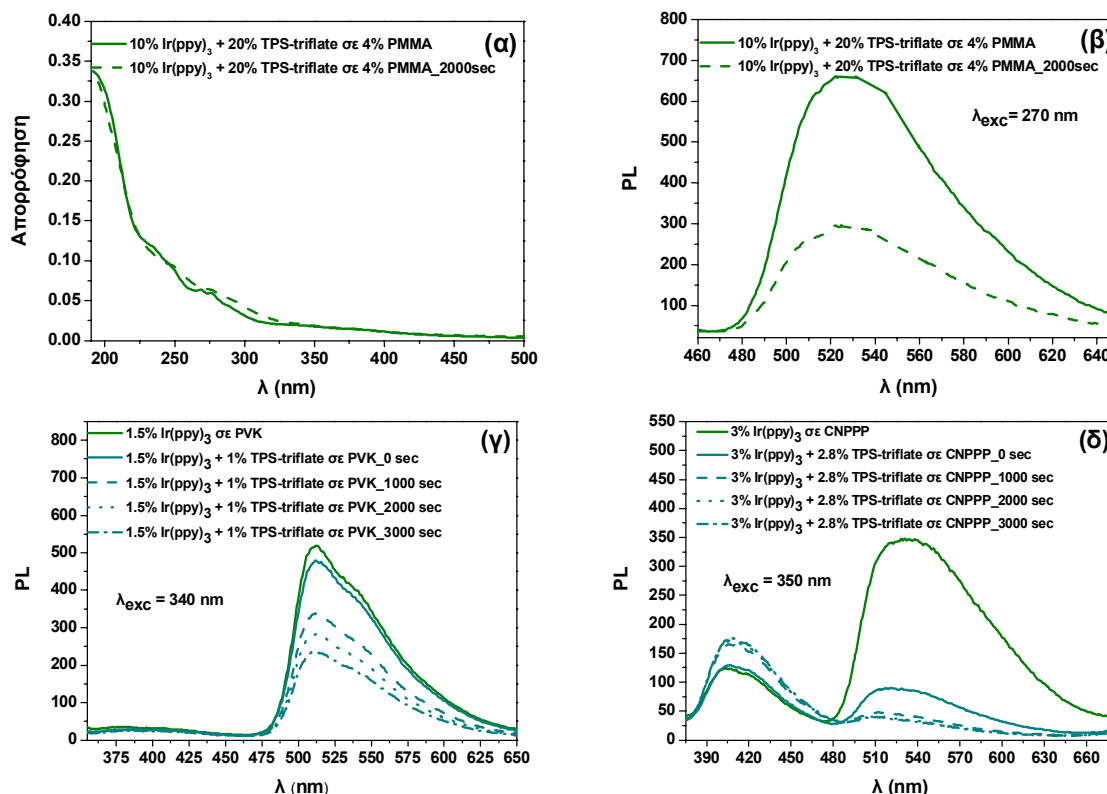


Σχήμα 11-36: Φάσματα απορρόφησης (α και γ) και εκπομπής (β και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στην ημιαγώγιμη μήτρα CN-PPP (γ και δ) πριν (συνεχής γραμμή) και μετά την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας (1:1) (διακεκομμένη γραμμή) ή/και περίσσειας (1:2) (γραμμή με τελίτσες) POM. Στο γράφημα (α) έχουν προστεθεί και τα φάσματα απορρόφησης υμενίων σκέτου PMMA (μαύρη συνεχής γραμμή) και POM (κυπαρισσί συνεχής γραμμή) για σύγκριση.

Συνεπώς η μελέτη αυτή μας δίνει μια πρώτη ένδειξη ότι η πρωτονίωση του συμπλόκου αυτού δε συνεπάγεται αλλαγή του φάσματος εκπομπής αλλά μάλλον απόσβεση του φωσφορισμού.

11.4.1.2 Φωτοχημική πρωτονίωση με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate

Στη συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα τροποποίησης του φάσματος εκπομπής φωσφορισμού φωτοχημικά με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος τριφλικού τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-triflate). Στο Σχήμα 11-37 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης (α) και εκπομπής (β, γ και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου Ir(pppy)₃ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στις ημιαγώγιμες μήτρες PVK (γ) και CN-PPP (δ) με προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate πριν και μετά την έκθεση σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm. Από τα σχήματα αυτά παρατηρούνται τα εξής:



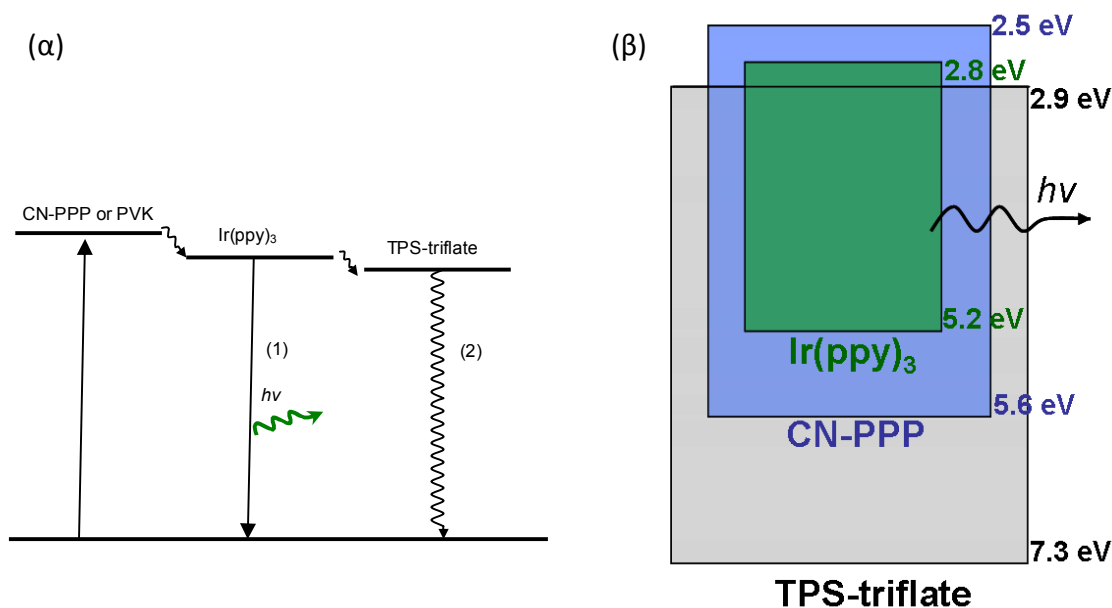
Σχήμα 11-37: Φάσματα απορρόφησης (α) και εκπομπής φωσφορισμού (β, γ και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου Ir(pppy)₃ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στις ημιαγώγιμες μήτρες PVK (γ) και CN-PPP (δ) με προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate πριν και μετά την έκθεση σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm.

- Τα φάσματα απορρόφησης (Σχήμα 11-37α) δεν επηρεάζονται από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, πράγμα που σημαίνει ότι η βασική κατάσταση (ground state, S₀) παραμένει η ίδια.
- Και στις τρεις πολυμερικές μήτρες η έκθεση επιφέρει απόσβεση της φωτοφωταύγειας χωρίς μετατόπιση του φάσματος (Σχήμα 11-37β, γ και δ).

11.4.1.3 Μηχανισμός εκπομπής με μεταφορά ενέργειας και απόσβεσης φωτοφωταύγειας

Κατ' αρχήν στο δυαδικό σύστημα πολυμερούς:Ir(pppy)₃ η εκπομπή του συμπλόκου Ιριδίου στα 540 nm επιτυγχάνεται μέσω μεταφοράς ενέργειας κατά Förster ή/και κατά Dexter (βλ. Κεφάλαιο 2, § 2.2.3) από τις διεγερμένες καταστάσεις του πολυμερούς σε αυτές του συμπλόκου και τελικά αποδιέγερση από την τριπλή κατάσταση του τελευταίου. Η βασική προϋπόθεση και των δύο

μηχανισμών, δηλαδή η επικάλυψη των φασμάτων εκπομπής του πολυμερούς-δότη (380-480 nm με κορυφή στα 400-410 nm και για τα δύο πολυμερή) και της απορρόφησης του συμπλόκου-δέκτη (περιοχή 300-500 nm), με μια πρώτη ματιά φαίνεται να πληρείται. Παρ' όλα αυτά, από το φάσμα εκπομπής του 3 % κ.β. Ir(ppy)₃ στο CN-PPP φαίνεται ότι η μεταφορά της ενέργειας δεν είναι πλήρης, καθώς εμφανίζεται εκτός από την εκπομπή του Ir(ppy)₃ και η αντίστοιχη του CN-PPP (Σχήμα 11-37δ), πράγμα που δε συμβαίνει στο υμένιο 1.5 % κ.β. Ir(ppy)₃ στο PVK (Σχήμα 11-37γ). Αυτό σημαίνει ότι χρειάζεται περισσότερη ποσότητα του Ir(ppy)₃ στο μίγμα με το CN-PPP για να επιτευχθεί πλήρης μεταφορά ενέργειας. Ακόμα κι έτσι όμως, η προσθήκη ισομοριακής ποσότητας του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate ως προς το Ir(ppy)₃ στο PVK (1 % κ.β, 1:1) και λίγο περισσότερο από ισομοριακή στο CNPPP (2.8 % κ.β, 1.4:1) προκαλεί απόσβεση της φωτοφωταύγειας του Ir(ppy)₃, η οποία επιδεινώνεται με την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία στα 249 nm. Ο προτεινόμενος πιθανός μηχανισμός της απόσβεσης της φωτοφωταύγειας περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 11-38:



Σχήμα 11-38: (α) Μηχανισμός απόσβεσης φωσφορισμού μέσω μεταφοράς ενέργειας διέγερσης από το πολυμερές CN-PPP ή το PVK στο σύμπλοκο Ιριδίου Ir(ppy)₃, το οποίο μπορεί να αποδιεγερθεί με εκπομπή πράσινου φωτός (1), και ακολούθως μεταφοράς φορτίου στο φωτοπαραγωγό οξύ TPS-triflate, από όπου και γίνεται τελικά η αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (2). (β) Στο σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα απεικονίζονται οι ενέργειες HOMO και LUMO του κάθε συστατικού. Το PVK παραλείπεται για λόγους απλοποίησης του σχήματος, καθώς η σχετική θέση των ενεργειακών του επιπέδων είναι παρόμοια με του CN-PPP (PVK HOMO ≈ 5.8 eV, LUMO ≈ 2.4 eV).

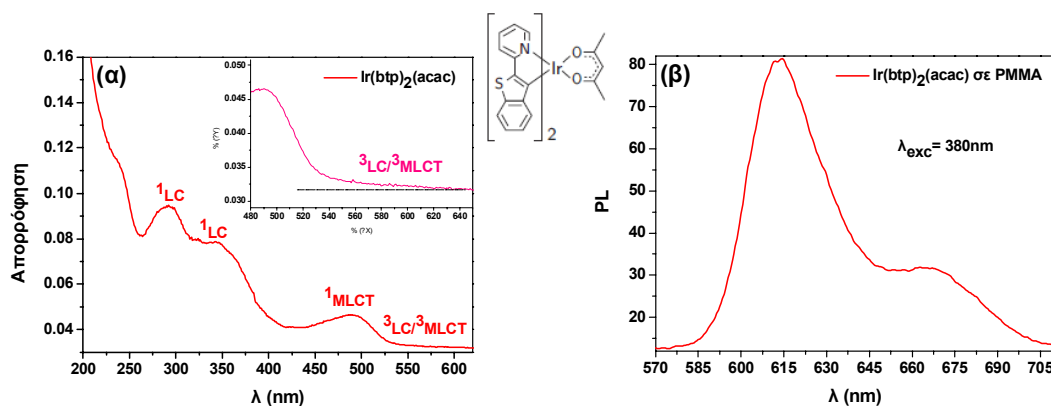
Οπτική διέγερση του πολυμερούς με ακτινοβολία 350 nm δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις στο πολυμερές. Μέρος της ενέργειας αυτής μεταφέρεται, όπως αναλύθηκε προηγουμένως, στο Ir(ppy)₃, από όπου γίνεται ακολούθως μεταφορά φορτίου στο άλας τριφαινυλοσουλφωνίου, καθώς το LUMO του βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από αυτό του Ir(ppy)₃. Συνεπώς, η αποδιέγερση θα συμβεί κατά κύριο λόγο από τη διεγερμένη κατάσταση του άλατος TPS χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (μηχανισμός 2 στο Σχήμα 11-38α).

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η πρωτονίωση του συμπλόκου Ir(ppy)₃ επιφέρει απόσβεση της εκπομπής του και όχι μετατόπιση αυτής προς άλλα μήκη κύματος. Αυτή η ιδιότητα θα μπορούσε να βρει εφαρμογή π.χ. σε αισθητήρες ανίχνευσης οξέος, καθώς πολύ μικρή ποσότητα

συμπλόκου χρειάζεται να προστεθεί στο πολυμερικό υμένιο για να δώσει έντονο φωσφορισμό, λόγω της υψηλής απόδοσης φωτοφωταύγειας της εν λόγω ένωσης.

11.4.2 Περίπτωση Β: $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$

Το σύμπλοκο ακετυλοακετονικό δι(2-(2'-βενζοθειενυλο)πυριδινάτοN,C3')ιριδίου (III) [bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C3')-iridium(acetylacetonate), $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$] αποτελείται από τον οπτικά ενεργό υποκαταστάτη βενζοθειενυλοπυριδίνη και τον οπτικά αδρανή ακετυλοακετονικό υποκαταστάτη. Αποτελεί έναν κόκκινο φωτοεκπομπό με κορυφή εκπομπής περίπου στα 612 nm (Σχήμα 11-39β) υψηλής απόδοσης (21 % σε διάλυμα και 50 % σε υμένιο CBP σε συγκεντρώσεις 2-33 % κ.β. [43]) και σχετικά μικρό χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης (5.8 μs). Η εκπομπή γίνεται από την κατώτατη τριπλή κατάσταση, η οποία σε αντίθεση με το $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, έχει χαρακτήρα LC (Ligand-Centered), προέρχεται δηλαδή από μετάπτωση μεταξύ των τροχιακών του υποκαταστάτη ($\pi \rightarrow \pi^*$), αλλά εμπεριέχει σημαντική συνεισφορά από τις κοντινές ενεργειακά MLCT καταστάσεις [45]. Οι ενέργειες των οριακών τροχιακών του έχουν υπολογιστεί: HOMO = 5.5 eV και LUMO = 3.5 eV [46], με το HOMO να εντοπίζεται στο μέταλλο του Ιριδίου και στο βενζοθειελο- τμήμα του υποκαταστάτη, ενώ το LUMO στην πυριδίνη, όπως συμβαίνει άλλωστε με τα περισσότερα κυκλομεταλλωμένα (C^N) σύμπλοκα του Ιριδίου(III) [47]. Επιλέχθηκε για τον επιπλέον λόγο ότι η θέση των ενεργειακών του επιπέδων (ειδικά του LUMO) είναι ευνοϊκότερη του $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, καθώς στην περίπτωση αυτή δεν αναμένεται έντονη απόσβεση λόγω μεταφοράς ενέργειας στο φωτοπαραγωγό οξέος, όπως συνέβη στην προηγούμενη περίπτωση που μελετήθηκε.



Σχήμα 11-39: Φάσματα (α) απορρόφησης και αντίστοιχοι τύποι οπτικών διεγέρσεων και (β) εκπομπής φωσφορισμού του συμπλόκου $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ σε διάλυμα χλωροφορμίου (2.4 mg/ml) και υμένιο PMMA αντίστοιχα. Ένθετο: μεγεθυμένο τμήμα του φάσματος απορρόφησης όπου διακρίνονται καθαρά οι περιοχές χαμηλότερης απορρόφησης που αντιστοιχούν σε τριπλές καταστάσεις.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 11-39α) αποδίδονται στις εξής μεταπτώσεις:

- $\lambda < 390 \text{ nm}$: ^1LC (btp) $\pi \rightarrow \pi^*$
- $410 \text{ nm} < \lambda < 535 \text{ nm}$: $^1\text{MLCT}$ 5d (Ir) $\rightarrow \pi^*$ (btp)
- $\lambda > 535 \text{ nm}$: $^3\text{LC} / ^3\text{MLCT}$

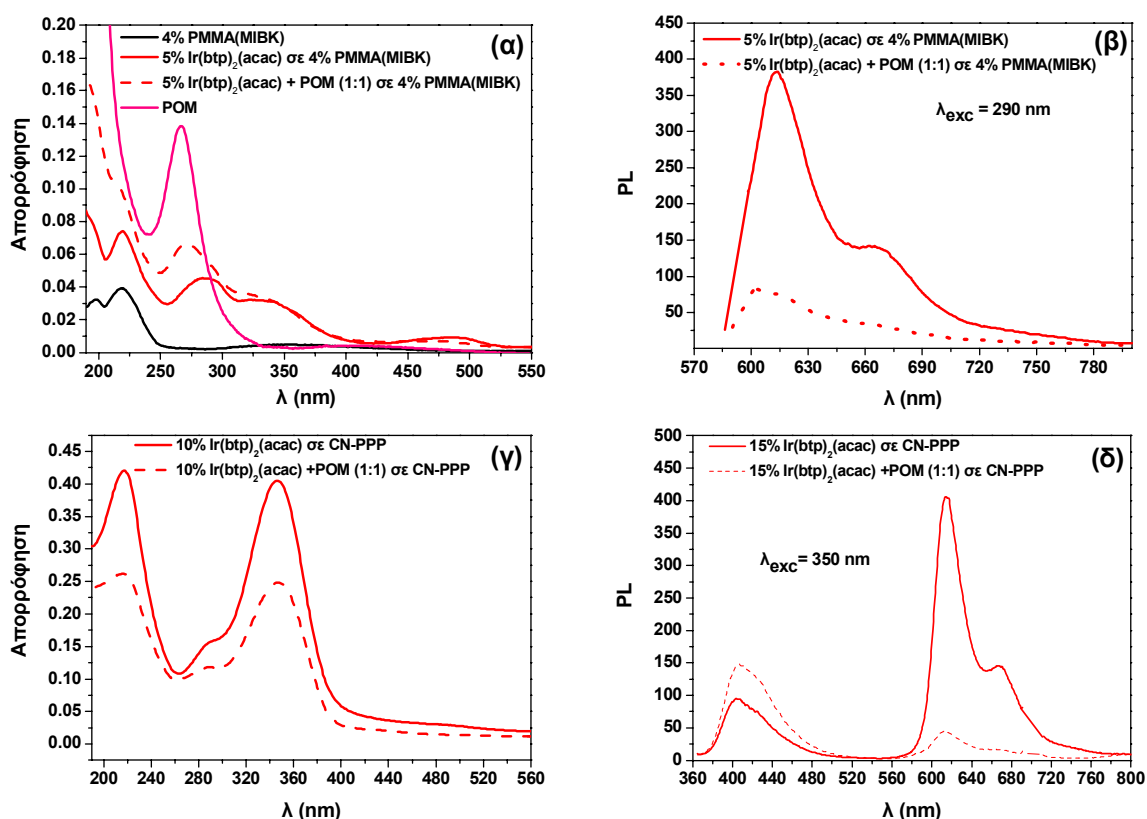
Να σημειωθεί ότι τα τροχιακά που δεν ανήκουν στο μέταλλο αντιστοιχούν στον btp υποκαταστάτη, καθώς αυτά του acac βρίσκονται σε πολύ υψηλότερες ενέργειες. Σε ό,τι αφορά την κατώτατη τριπλή διεγερμένη κατάσταση, αυτή έχει κυρίως LC χαρακτήρα αλλά η επίδραση που δέχεται

από τις γειτονικές MLCT καταστάσεις κάνουν την απορρόφηση αρκετά επιτρεπτή έτσι ώστε να διακρίνεται, αν και αμυδρά, στο φάσμα (να αποκτά μεγαλύτερη ταλαντωτική ισχύ από ότι συνήθως εμφανίζουν οι τριπλές μεταπτώσεις). Στην πραγματικότητα, η χαμηλή αυτή ενεργειακά περιοχή των τριπλών καταστάσεων παρουσιάζει μια δομή αποτελούμενη από δύο κορυφές που οφείλονται σε δονητικούς δορυφόρους (vibrational satellites) και απέχουν μεταξύ τους κατά περίπου 34 nm, ενώ η δομή τους φαίνεται πιο ξεκάθαρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το γεγονός ότι η κατώτατη τριπλή από την οποία γίνεται τελικά και η εκπομπή έχει κατά μεγάλο μέρος LC χαρακτήρα φαίνεται και στο φάσμα εκπομπής (Σχήμα 11-39β), το οποίο απαρτίζεται από δύο ευδιάκριτες κορυφές διαφορετικής έντασης (στα 613 nm και 665 nm), έχει δηλαδή δονητική δομή χαρακτηριστική των οργανικών μορίων.

11.4.2.1 Πρωτονίωση με προσθήκη του στερεού οξέος $H_3PW_{12}O_{40}$ (POM)

Η επίδραση της προσθήκης του στερεού οξέος $H_3PW_{12}O_{40}$ (POM) στο μίγμα του $Ir(btp)_2(acac)$ με το εκάστοτε πολυμερές (Σχήμα 11-40) είναι παρόμοια με αυτήν που περιγράφηκε για την περίπτωση του $Ir(ppy)_3$:

- Η απορρόφηση δε μεταβάλλεται αισθητά (ισχύει ό,τι αναφέρθηκε και παραπάνω) (Σχήμα 11-40α και γ).
- Η φωτοφωταύγεια του $Ir(btp)_2(acac)$ αποσβήνεται (Σχήμα 11-40β και δ).

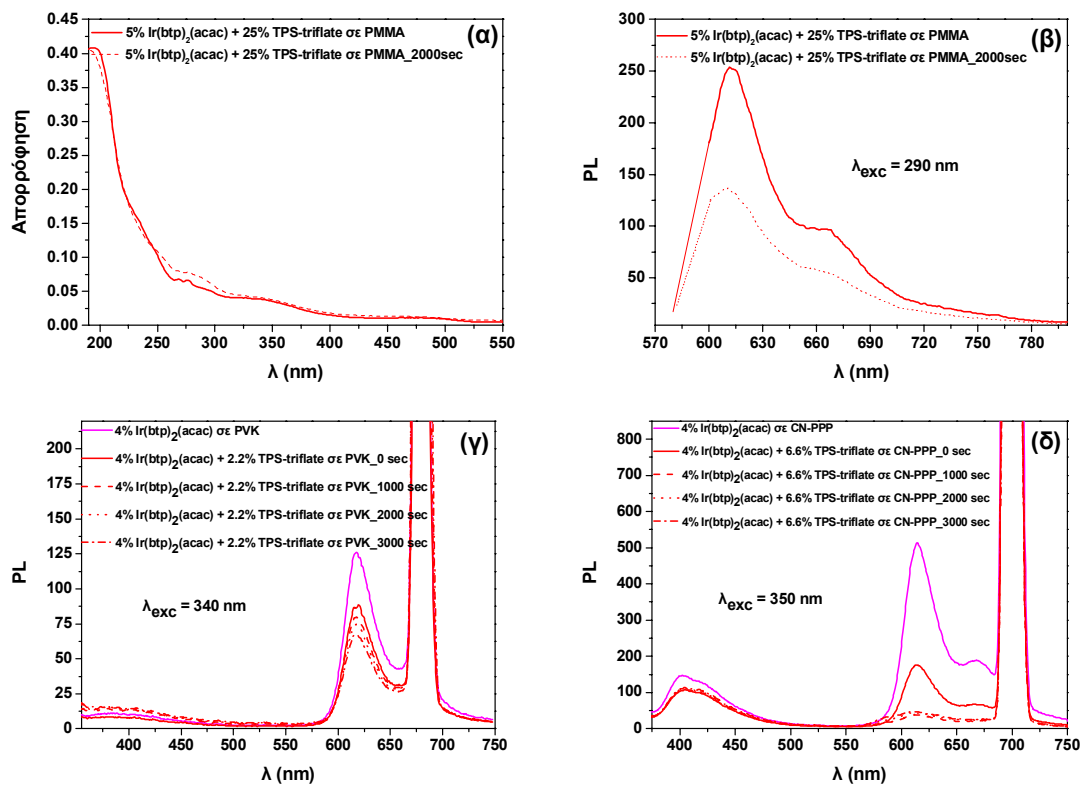


Σχήμα 11-40: Φάσματα απορρόφησης (α και γ) και εκπομπής (β και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου $Ir(btp)_2(acac)$ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στην ημιαγώγιμη μήτρα CN-PPP (γ και δ) πριν (συνεχής γραμμή) και μετά την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας (1:1) (διακεκομμένη γραμμή) POM. Στο γράφημα (α) έχουν προστεθεί και τα φάσματα απορρόφησης υμενίων σκέτου PMMA (μαύρη συνεχής γραμμή) και POM (ροζ συνεχής γραμμή) για σύγκριση.

Συνεπώς ούτε το σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ φαίνεται να μεταβάλλει το χρώμα εκπομπής φωσφορισμού με την πρωτονίωση. Βέβαια, η απόσβεση του φωσφορισμού από το σύμπλοκο και η διατάραξη του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας συνεπάγονται τη μικρή αύξηση της έντασης του μπλε φθορισμού του πολυμερούς, οπότε το σύστημα αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς μπορεί να μετατρέψει την κόκκινη εκπομπή σε μπλε μετά από πρωτονίωση του εκπομπού.

11.4.2.2 Φωτοχημική πρωτονίωση με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate

Η συμπεριφορά των πολυμερικών υμενίων που περιέχουν το σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ και ποσότητα του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate σε μη αγώγιμη (PMMA) και ημιαγώγιμες (PVK, CN-PPP) πολυμερικές μήτρες πριν και μετά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για το σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ και τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής παριστάνονται στο Σχήμα 11-41.



Σχήμα 11-41: Φάσματα απορρόφησης (α) και εκπομπής (β, γ και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στις ημιαγώγιμες μήτρες PVK (γ) και CN-PPP (δ) με προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate πριν και μετά την έκθεση σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm.

Έτσι, στην περίπτωση της **μη αγώγιμης πολυμερικής μήτρας PMMA** μετά την έκθεση:

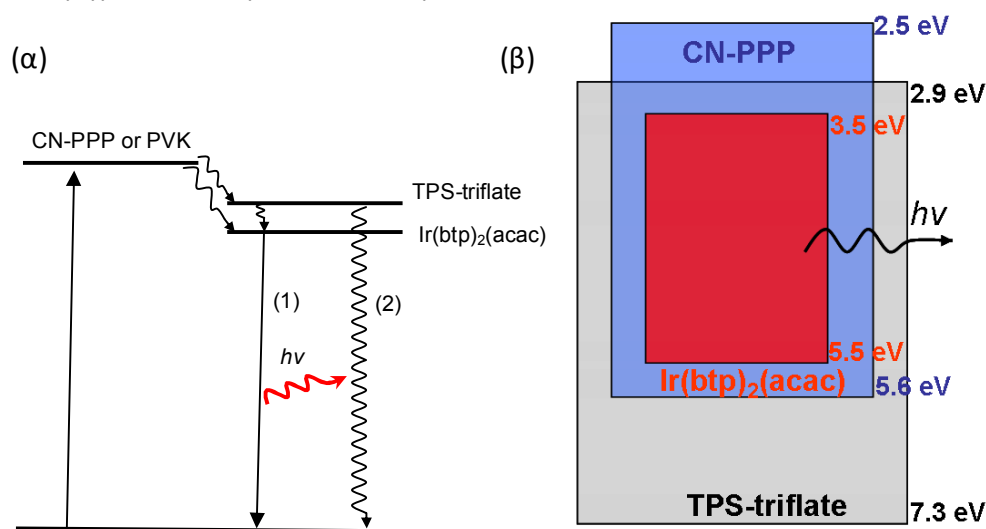
- Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 11-41α) παραμένει αμετάβλητο.
- Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μειωμένη ένταση κατά το ήμισυ σε σχέση με το ανέκθετο υμένιο (Σχήμα 11-41β).

Στην περίπτωση των **ημιαγώγιμων πολυμερών** μετά την έκθεση παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Στο **PVK**, η απόσβεση που παρατηρείται μετά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (249 nm) είναι αμελητέα σε σύγκριση με αυτή που σημειώνεται με την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate (ανέκθετο δείγμα, ροζ γραμμή) (Σχήμα 11-41γ).
- Στο **CN-PPP**, η απόσβεση είναι ακόμα πιο δραματική με προσθήκη φωτοπαραγωγού οξέος τριπλάσιας της ισομοριακής ποσότητας (TPS-triflate:Ir(btp)₂(acac) 3:1). Έτσι, ενώ η απόσβεση της κόκκινης εκπομπής που οφείλεται στο Ir(btp)₂(acac) είναι πλήρης μετά την έκθεση στο υπεριώδες, παραμένει η μπλε εκπομπή του πολυμερούς, η οποία παρουσιάζει μόνο μια μικρή μείωση της αρχικής της έντασης (Σχήμα 11-41δ).

11.4.2.3 Μηχανισμός εκπομπής με μεταφορά ενέργειας

Όπως αναφέρθηκε και για την περίπτωση του Ir(ppy)₃ (Κεφάλαιο 11, § 11.4.1.3), η εκπομπή του Ir(btp)₂(acac) στα 613 nm επιτυγχάνεται μέσω μεταφοράς ενέργειας κατά Förster ή/και κατά Dexter από τις διεγερμένες καταστάσεις του πολυμερούς σε αυτές του συμπλόκου και τελικά αποδιέγερση από την τριπλή κατάσταση του τελευταίου. Και εδώ ικανοποιείται η βασική προϋπόθεση της επαρκούς επικάλυψης των φασμάτων εκπομπής του εκάστοτε πολυμερούς-δότη (380-480 nm με κορυφή στα 400-410 nm) και της απορρόφησης του συμπλόκου-δέκτη (περιοχή 250-550 nm). Από το φάσμα εκπομπής, όμως, φαίνεται ότι η μεταφορά της ενέργειας ούτε εδώ είναι πλήρης στο πολυμερές CN-PPP (σε αντίθεση με το PVK), καθώς εμφανίζεται εκτός από την εκπομπή του Ir(btp)₂(acac) και η αντίστοιχη του CN-PPP. Ο πιθανός μηχανισμός της εκπομπής ή της απόσβεσης της φωτοφωταύγειας του εν λόγω συστήματος περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 11-42:



Σχήμα 11-42: (α) Μηχανισμός εκπομπής φωτός μέσω μεταφοράς της ενέργειας διέγερσης από το πολυμερές CN-PPP ή το PVK στο σύμπλοκο Ιριδίου Ir(btp)₂(acac) από όπου και γίνεται η ακτινοβόλος αποδιέγερση με εκπομπή κόκκινου φωτός (1). Εναλλακτικά, η αποδιέγερση μπορεί να γίνει από τη διεγερμένη κατάσταση του TPS-triflate χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (2). (β) Στο σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα απεικονίζονται οι ενέργειες HOMO και LUMO του κάθε συστατικού. Το PVK παραλείπεται για λόγους απλοποίησης του σχήματος, καθώς η σχετική θέση των ενεργειακών του επιπέδων είναι παρόμοια με του CN-PPP (PVK HOMO ≈ 5.8 eV, LUMO ≈ 2.4 eV).

Οπτική διέγερση του πολυμερούς με ακτινοβολία 350 nm δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις στο CN-PPP. Από εκεί μπορεί να ακολουθηθούν οι παρακάτω δύο πιθανοί μηχανισμοί αποδιέγερσης (Σχήμα 11-42α):

- (1) Μεταφορά ενέργειας από το πολυμερές στο $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ ή μεταφορά φορτίου στο άλας TPS και κατόπιν στο $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$, απ' όπου γίνεται και η ακτινοβόλος αποδιέγερση (μηχανισμός 1).
- (2) Μεταφορά φορτίου στο άλατι TPS και αποδιέγερση από αυτή τη διεγερμένη κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (μηχανισμός 2).

Από τα φάσματα εκπομπής του τριαδικού συστήματος πολυμερές: $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$:TPS-triflate φαίνεται ότι μάλλον ακολουθούνται και οι δύο μηχανισμοί, ενδεχομένως με διαφορετικούς ρυθμούς.

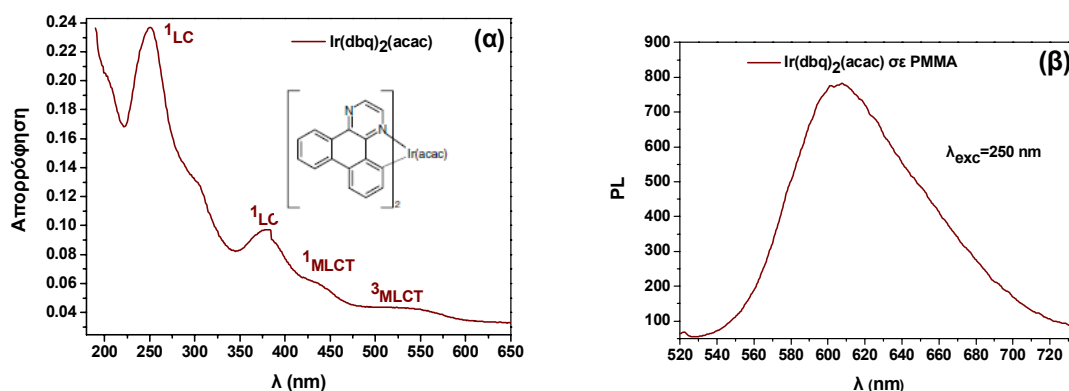
Τέλος, παρατηρείται ότι, στην περίπτωση της πολυμερικής μήτρας CN-PPP, η έκθεση του υμενίου σε ακτινοβολία 249 nm προκαλεί σταδιακή απόσβεση του φωσφορισμού του $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ ενώ διατηρείται σχεδόν σταθερή η αρχική ένταση του φθορισμού του πολυμερούς. Συνεπώς, η έκθεση στα 249 nm και το φωτοχημικά παραγόμενο οξύ διαρρηγνύουν τη διεγερμένη κατάσταση του συμπλόκου οδηγώντας την αποδιέγερση από μη ακτινοβόλες διαδρομές, δημιουργώντας όμως τις προϋποθέσεις για την μετατόπιση του χρώματος εκπομπής παρουσία οξέος από κόκκινο του συμπλόκου Iριδίου σε μπλε του CN-PPP. Ένας πιθανός μηχανισμός απόσβεσης κατόπιν πρωτονίωσης (αντίδρασης με οξύ) περιλαμβάνει την αποκόλληση του βοηθητικού ακετυλοακετονικού υποκαταστάτη και τη δημιουργία του κατιονικών συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{btp})_2]^+$, τα οποία δρουν ως παγίδες εξιτονίων ή/και φορτίων, όπως αποδείχτηκε πρόσφατα από την ομάδα των Grätzel και Nazeeruddin για σύμπλοκα Iριδίου με βοηθητικούς ακετυλοακετονικούς (acetylacetonate, *acac*, O^\wedgeO) και πικολινικούς (picolinate, *pic*, N^\wedgeO) υποκαταστάτες [48].

11.4.3 Περίπτωση Γ: $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$

Το σύμπλοκο ακετυλοακετονικό δι(διβενζο[f,h]-κινόξαλινο)ιρίδιο (III) [Iridium(III) bis(dibenzo[f,h]-quinoxaline) (acetylacetonate), $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$] αποτελεί επίσης ένα κυκλομεταλλωμένο C^\wedgeN σύμπλοκο στο οποίο η πυριδίνη έχει αντικατασταθεί από ένα παράγωγο της *πυραζίνης* και συγκεκριμένα από τη *διβενζοκινόξαλίνη*. Ο ακετυλοακετονικός υποκαταστάτης χρησιμοποιείται κι εδώ ως βοηθητικός⁴. Η ενέργεια της χαμηλότερης τριπλής κατάστασης του $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ είναι ίση με $E_T = 2.17 \text{ eV}$ και αντιστοιχεί σε εκπομπή φωσφορισμού κόκκινου χρώματος με κορυφή στο μήκος κύματος 610 nm [49]. Οι ενέργειες των οριακών τροχιακών του είναι: HOMO = 5.42 eV και LUMO = 3.25 eV [50]. Το σύμπλοκο αυτό επιλέχθηκε για τον επιπλέον των ήδη αναφερθέντων λόγο, ότι περιέχει στο μόριό του ένα δεύτερο Άζωτο, το οποίο δεν ενώνεται με το μέταλλο, άρα πιθανή πρωτονίωσή του δεν αναμένεται να επηρεάσει τη σταθερότητα του συμπλόκου.

Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 11-43α) παρουσιάζει έντονες κορυφές σε περιοχές υψηλής ενέργειας (250 nm, 305 nm *sh* (ώμος) και 380 nm) που αντιστοιχούν σε απλές LC μεταπτώσεις και απορροφήσεις μικρότερης έντασης στα 440 nm και 530 nm που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις MLCT απλής και τριπλής κατάστασης αντίστοιχα [51]. Το φάσμα εκπομπής είναι κατά βάση κόκκινο και περιλαμβάνει την ευρεία περιοχή 540-720 nm με κορυφή στα 605 nm και FWHM = 90 nm (Σχήμα 11-43β), ενώ η απουσία δονητικής δομής είναι ένδειξη ότι η κατώτατη τριπλή κατάσταση από την οποία γίνεται η εκπομπή είναι τύπου MLCT.

⁴ Η χρονική περίοδος επιλογής των συμπλόκων και διεξαγωγής των πειραμάτων προηγήθηκε της δημοσίευσης του ευρήματος της ομάδας του Nazeeruddin περί της ακαταλληλότητας του ακετυλοακετονικού (και πικολινικού) υποκαταστάτη σε εφαρμογές που περιέχουν αντίδραση των οργανομεταλλικών συμπλόκων με οξέα.



Σχήμα 11-43: Φάσματα (α) απορρόφησης και αντίστοιχοι τύποι οπτικών διεγέρσεων και (β) εκπομπής φωσφορισμού του συμπλόκου Ir(dbq)₂(acac) σε διάλυμα χλωροφορμίου (2.4 mg/ml) και υμένιο PMMA αντίστοιχα.

11.4.3.1 Πρωτονίωση με προσθήκη του στερεού οξέος H₃PW₁₂O₄₀ (POM)

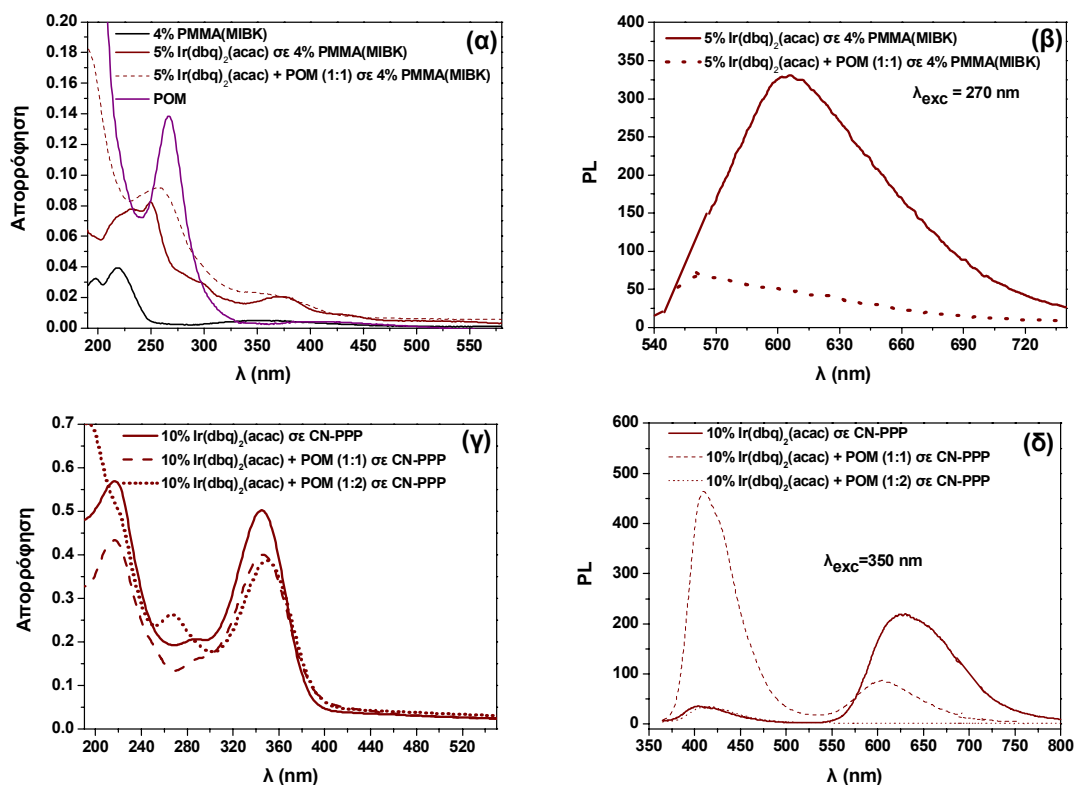
Στο Σχήμα 11-44 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του Ir(dbq)₂(acac) στις δύο πολυμερικές μήτρες πριν και μετά την πρωτονίωση με το POM. Η προσθήκη POM στο μίγμα του Ir(dbq)₂(acac) με τον **PMMA** επηρεάζει τα φάσματα απορρόφησης (Σχήμα 11-44α) και εκπομπής (Σχήμα 11-44β) ως εξής:

- Η απορρόφηση του συμπλόκου δε μεταβάλλεται αισθητά παρά μόνο για την περιοχή του φάσματος <350 nm, όπου αυξάνεται λόγω της απορρόφησης του POM.
- Η φωτοφωταύγεια του Ir(dbq)₂(acac) αποσβήνεται με την προσθήκη του POM.

Για την ημιαγώγιμη μήτρα **CN-PPP** μπορούν να γίνουν οι παρακάτω παρατηρήσεις:

- Η απορρόφηση της βασικής κορυφής του πολυμερούς μειώνεται λόγω της αραίωσης του πολυμερούς από το POM, ενώ με περίσσεια POM (1:2) διακρίνεται καθαρά στο φάσμα απορρόφησης η χαρακτηριστική κορυφή του POM στα 270 nm (Σχήμα 11-44γ).
- Το φάσμα εκπομπής (Σχήμα 11-44δ) του υμενίου 10 % Ir(dbq)₂(acac) στο CN-PPP αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από την εκπομπή του συμπλόκου, δηλαδή η μεταφορά ενέργειας από το πολυμερές έχει πραγματοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό. Η προσθήκη του POM λειτουργεί αποσβεστικά για την εκπομπή του Ir(dbq)₂(acac), ενώ παράλληλα ενισχύεται η εκπομπή του πολυμερούς. Περαιτέρω προσθήκη POM όμως εξαφανίζει κάθε ακτινοβόλο εκπομπή.

Συνεπώς ούτε το σύμπλοκο Ir(btp)₂(acac) φαίνεται να μεταβάλλει το χρώμα εκπομπής με την πρωτονίωση. Βέβαια, η απόσβεση του φωσφορισμού από το σύμπλοκο και η διατάραξη του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας συνεπάγονται τη μικρή αύξηση της έντασης του μπλε φθορισμού του πολυμερούς, οπότε το σύστημα αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς μπορεί να μετατρέψει την κόκκινη εκπομπή σε μπλε μετά από πρωτονίωση του εκπομπού.



Σχήμα 11-44: Φάσματα απορρόφησης (α και γ) και εκπομπής (β και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α και β) και στην ημιαγώγιμη μήτρα CN-PPP (γ και δ) πριν (συνεχής γραμμή) και μετά την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας (1:1) (διακεκομμένη γραμμή) ή/και περίσσειας (1:2) (γραμμή με τελίτσες) POM. Στο γράφημα (α) έχουν προστεθεί και τα φάσματα απορρόφησης υμενίων σκέτου PMMA (μαύρη συνεχής γραμμή) και POM (μωβ συνεχής γραμμή) για σύγκριση.

11.4.3.2 Φωτοχημική πρωτονίωση με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate

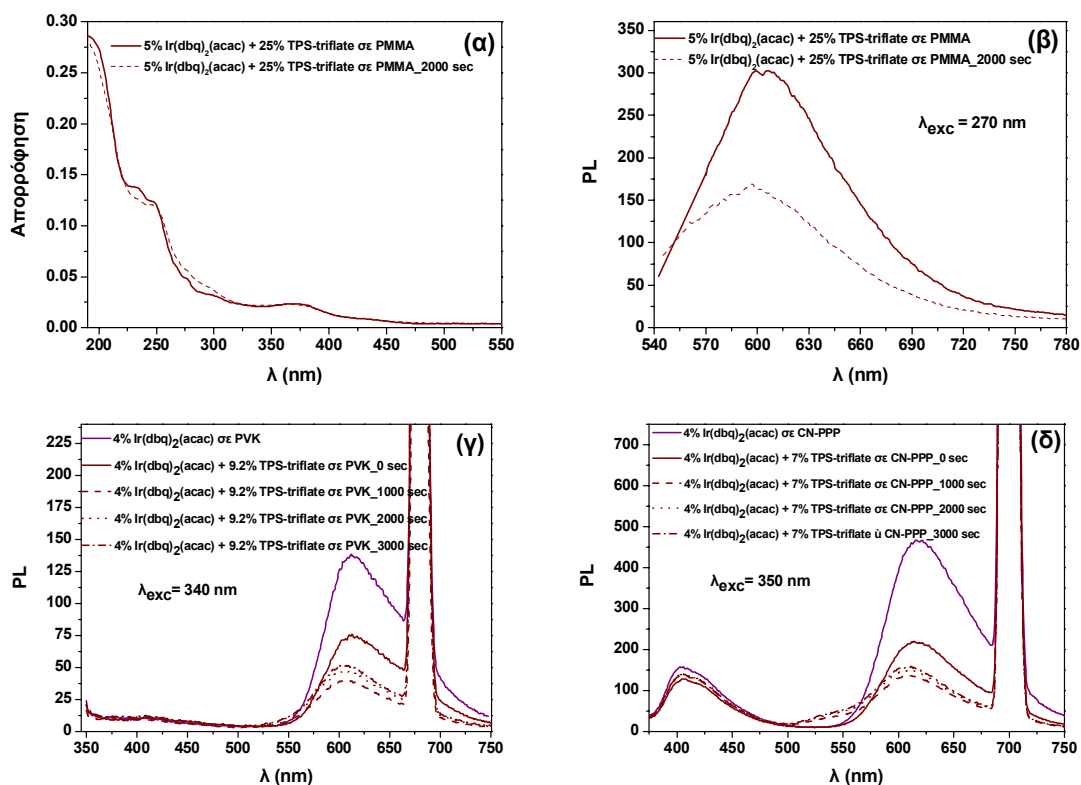
Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και με χρήση του φωτοπαραγωγού οξέος, TPS-triflate, όπου η μετατόπιση του φάσματος από το κόκκινο στο μπλε επιτυγχάνεται φωτοχημικά, με έκθεση στα 249 nm, όπως φαίνεται από τα γραφήματα που περιλαμβάνονται στο Σχήμα 11-45.

Έτσι, στην περίπτωση της **μη αγώγιμης πολυμερικής μήτρας PMMA** μετά την έκθεση:

- Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 11-45α) παραμένει αμετάβλητο.
- Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μειωμένη ένταση κατά το ήμισυ σε σχέση με το ανέκθετο υμένιο και μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά (Σχήμα 11-45β).

Στην περίπτωση των **ημιαγώγιμων πολυμερών** μετά την έκθεση παρατηρούνται τα ακόλουθα:

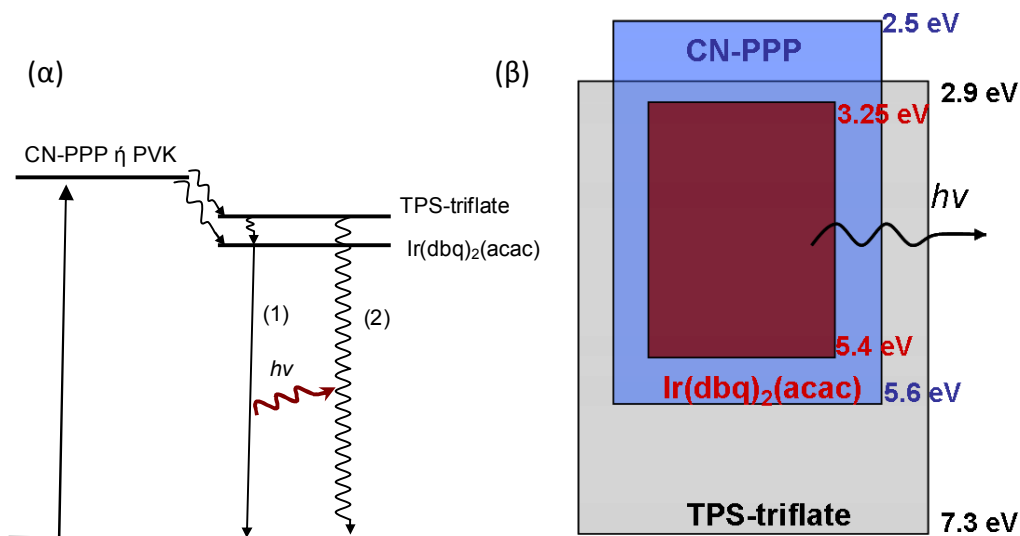
- Η προσθήκη ποσότητας φωτοπαραγωγού οξέος τετραπλάσιας (4:1) και τριπλάσιας (3:1) της ισομοριακής του συμπλόκου στο PVK και στο CN-PPP, αντίστοιχα, οδηγεί σε μερική απόσβεση του φωτός.
- Στο **PVK** η έκθεση στα 249 nm μειώνει περαιτέρω την ένταση της φωτοφωταύγειας που οφείλεται στο $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ (Σχήμα 11-45γ).
- Στο **CN-PPP** η κόκκινη εκπομπή του $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ μετατοπίζεται προς το πράσινο (χαμηλότερα μήκη κύματος: 500-550 nm) μετά την έκθεση, ενώ παραμένει η μπλε εκπομπή του πολυμερούς, η οποία παρουσιάζει μια μικρή μείωση της έντασης (Σχήμα 11-45δ).



Σχήμα 11-45: Φάσματα απορρόφησης (α) και εκπομπής (β, γ και δ) λεπτών υμενίων του συμπλόκου $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ στη μη αγώγιμη μήτρα PMMA (α) και στις ημιαγώγιμες μήτρες PVK (γ) και CN-PPP (δ) με προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate πριν και μετά την έκθεση σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm.

11.4.3.3 Μηχανισμός εκπομπής με μεταφορά ενέργειας

Η εκπομπή του $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ στα 605 nm επιτυγχάνεται μέσω μεταφοράς ενέργειας κατά Förster ή/και κατά Dexter από τις διεγερμένες καταστάσεις του πολυμερούς σε αυτές του συμπλόκου και τελικά αποδιέγερση από την τριπλή κατάσταση του τελευταίου, καθώς το φάσμα εκπομπής του πολυμερούς-δότη (380-480 nm με κορυφή στα 410 nm) επικαλύπτεται με το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου-δέκτη (περιοχή 350-600 nm). Η μεταφορά της ενέργειας δεν είναι πλήρης, καθώς εμφανίζεται εκτός από την εκπομπή του $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ και η αντίστοιχη του CN-PPP. Ο πιθανός μηχανισμός της εκπομπής φωτός και της απόσβεσης της φωτοφωταύγειας περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 11-46 και είναι παρόμοιος με αυτόν που περιγράφηκε προηγουμένως για το σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ (Κεφάλαιο 11, § 11.4.2.3), καθώς οι σχετικές θέσεις των ενεργειακών επιπέδων είναι περίπου ίδιες.



Σχήμα 11-46: (α) Μηχανισμός εκπομπής φωτός μέσω μεταφοράς της ενέργειας διέγερσης από το πολυμερές CN-PPP ή το PVK στο σύμπλοκο Ιριδίου Ir(dbq)₂(acac) από όπου και γίνεται η ακτινοβόλος αποδιέγερση με εκπομπή κόκκινου φωτός (1). Εναλλακτικά, η αποδιέγερση μπορεί να γίνει από τη διεγερμένη κατάσταση του TPS-triflate χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (2). (β) Στο σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα απεικονίζονται οι ενέργειες HOMO και LUMO του κάθε συστατικού. Το PVK παραλείπεται για λόγους απλοποίησης του σχήματος, καθώς η σχετική θέση των ενεργειακών του επιπέδων είναι παρόμοια με του CN-PPP (PVK HOMO ≈ 5.8 eV, LUMO ≈ 2.4 eV).

Η μικρή μετατόπιση του φάσματος προς το πράσινο που παρατηρείται με την έκθεση του υμενίου σε υπεριώδη ακτινοβολία πιθανότητα είναι μια ένδειξη πρωτονίωσης της πυραζίνης και συγκεκριμένα του αζώτου που δεν είναι συναρμοσμένο με το μέταλλο του Ιριδίου (αλλιώς θα αναμενόταν παρόμοια συμπεριφορά και στα άλλα δύο σύμπλοκα που επίσης περιλαμβάνουν δεσμό N-Ir). Παρ' όλα αυτά, ακόμα και με αύξηση της ποσότητας του φωτοπαραγωγού οξέος ή/και της δόσης έκθεσης, η πράσινη εκπομπή της πρωτονιωμένης μορφής δεν είναι ποτέ κυρίαρχη, οπότε το σύστημα αυτό δεν είναι κατάλληλο για σχηματοποίηση περιοχών διαφορετικού χρώματος στο ίδιο υμένιο με φωτοχημικό τρόπο. Παρουσιάζει όμως και αυτό ενδιαφέρον για άλλες εφαρμογές, όπως ανιχνευτής οξέος ή υπεριώδους ακτινοβολίας.

11.4.4 Συμπεράσματα της μελέτης των σύνθετων πολυμερικών υμενίων με τα σύμπλοκα Ιριδίου

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μελέτη της πρωτονίωσης των τριών συμπλόκων του Ιριδίου, Ir(ppy)₃, Ir(btp)₂(acac), Ir(dbq)₂(acac), στις διάφορες πολυμερικές μήτρες προκύπτει ότι:

1. Κατ' αρχήν η μεταφορά της ενέργειας που επιτυγχάνεται από το πολυμερές CN-PPP δεν είναι πλήρης -σε αντίθεση με το PVK- για σχετικά παρόμοιες συγκεντρώσεις των συμπλόκων. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας του CN-PPP είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του PVK, έτσι στο τελευταίο, ακόμα κι αν δεν είναι πλήρης η μεταφορά ενέργειας, δε φαίνεται η εκπομπή του πολυμερούς. Μια επιπλέον ένδειξη προς αυτήν την κατεύθυνση είναι το γεγονός ότι η ένταση της εκπομπής ήταν πάντα μεγαλύτερη στο CN-PPP από ότι στο PVK για τις ίδιες συγκεντρώσεις των συμπλόκων, όπως φαίνεται π.χ. και από το Σχήμα 11-45γ και δ.

2. Η προσθήκη είτε του στερεού οξέος $H_3PW_{12}O_{40}$ (POM) είτε του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate επιφέρει σε όλες τις περιπτώσεις μερική απόσβεση της φωτοφωταύγειας του συμπλόκου, η οποία όμως είναι πιο έντονη όταν το σύμπλοκο αναμιγνύεται με το πολυμερές CN-PPP.

3. Η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (249 nm) επιφέρει σε όλες τις περιπτώσεις μια μικρή περαιτέρω μείωση της εκπομπής του συμπλόκου, ενώ ειδικά για το σύμπλοκο $Ir(dbq)_2(acac)$ παρατηρείται και μια μετατόπιση προς το πράσινο -αν και σε μικρή έκταση- που υποδηλώνει πρωτονίωση της πυραζίνης και συγκεκριμένα του αζώτου που βρίσκεται εξωτερικά του δακτυλίου.

4. Η απόσβεση του φωσφορισμού του συμπλόκου $Ir(ppy)_3$ οφείλεται πιθανότατα στη μεταφορά ηλεκτρονίου από το σύμπλοκο στο φωτοπαραγωγό οξύ, λόγω της σχετικής θέσης των ενεργειακών επιπέδων της διεγερμένης κατάστασης. Η εικόνα δεν είναι η ίδια για τα σύμπλοκα $Ir(btp)_2(acac)$ και $Ir(dbq)_2(acac)$, στα οποία δεν ευνοείται ενεργειακά η απόσβεση της εκπομπής μέσω των ενεργειακών επιπέδων του TPS-triflate. Η ερμηνεία που δίνεται είναι ότι το φωτοπαραγόμενο οξύ αντιδρά με τα σύμπλοκα αυτά και συγκεκριμένα με τον ακετυλοακετονικό (acetylacetonate, acac) βοηθητικό υποκαταστάτη, η αποκόλληση του οποίου οδηγεί σε δημιουργία κατιοντικών συμπλόκων και απόσβεση του φωσφορισμού μέσω των πλέον θερμικά προσιτών καταστάσεων του μετάλλου (MC) [48].

Παρ' όλα αυτά, εκμεταλλευόμενοι την ατελή μεταφορά ενέργειας του πολυμερούς CN-PPP στα σύμπλοκα του Ιριδίου που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία, είναι δυνατή η μετάβαση από το πράσινο ή το κόκκινο στο μπλε με έκθεση των σύνθετων υμενίων σε υπεριώδη ακτινοβολία παρουσία του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate.

Συμπερασματικά, η μελέτη της επίδρασης της πρωτονίωσης στις φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιοτήτων των σύνθετων πολυμερικών υμενίων που περιείχαν τα σύμπλοκα Ιριδίου που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, επέτρεψε τη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν αυτές τις διεργασίες και θέτουν τις προδιαγραφές για σχεδιασμό (ή επιλογή από την πληθώρα των ήδη υπάρχοντων) οργανομεταλλικών συμπλόκων που κατέχουν τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. M. Kim, *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 1191 (2007).
2. J. M. Kim, T. E. Chang, J. H. Kang, D. K. Han, and K. D. Ahn, *Advanced Materials* **11**, 1499 (1999).
3. J. M. Kim, S. J. Min, S. W. Lee, J. H. Bok, and J. S. Kim, *Chemical Communications*, 3427 (2005).
4. G. Pistolis and A. Malliaris, *Chemical Physics* **226**, 83 (1998).
5. G. Pistolis, S. Boyatzis, M. Chatzichristidi, and P. Argitis, *Chemistry of Materials* **14**, 790 (2002).
6. K. D. Belfield and K. J. Schafer, *Chemistry of Materials* **14**, 3656 (2002).
7. S. Kim and S. Y. Park, *Advanced Materials* **15**, 1341 (2003).
8. S. Park, J. E. Kwon, and S. Y. Park, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2012).
9. D. K. Fu, B. Xu, and T. M. Swager, *Tetrahedron* **53**, 15487 (1997).
10. S. Scheiner and T. Kar, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 534 (2002).
11. P. Zalar, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, and T. Q. Nguyen, *Angewandte Chemie-International Edition* **51**, 7495 (2012).
12. B. K. An, S. K. Kwon, and S. Y. Park, *Angewandte Chemie-International Edition* **46**, 1978 (2007).
13. H. Ihmels, A. Meiswinkel, C. J. Mohrschladt, D. Otto, M. Waidelich, M. Towler, R. White, M. Albrecht, and A. Schnurpfeil, *Journal of Organic Chemistry* **70**, 3929 (2005).
14. E. Y. Park, J. W. Kim, D. J. Ahn, and J. M. Kim, *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 171 (2007).
15. M. Vasilopoulou, D. Georgiadou, G. Pistolis, and P. Argitis, *Advanced Functional Materials* **17**, 3477 (2007).
16. D. G. Georgiadou, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, L. Palilis, D. Dimotikali, and P. Argitis, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* **205**, 2526 (2008).
17. I. D. Petsalakis, D. G. Georgiadou, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, D. Dimotikali, P. Argitis, and G. Theodorakopoulos, *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 5580 (2010).
18. S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, and J. A. G. Williams, *Inorganic Chemistry* **44**, 9690 (2005).
19. W. Rettig, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **25**, 971 (1986).
20. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, *Chemical Reviews* **103**, 3899 (2003).
21. D. L. Rochester, S. Develay, S. Zalis, and J. A. G. Williams, *Dalton Transactions*, 1728 (2009).
22. K. Müllen and U. Scherf, Eds., *Organic Light-Emitting Devices* (Wiley-VCH, 2006).
23. J. An, J. Chang, J. Han, C. Im, Y. J. Yu, D. H. Choi, J. I. Jin, and T. Majima, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **200**, 371 (2008).
24. L. X. Xiao, Z. J. Chen, B. Qu, J. X. Luo, S. Kong, Q. H. Gong, and J. J. Kido, *Advanced Materials* **23**, 926 (2011).
25. X. H. Yang, F. Jaiser, D. Neher, P. V. Lawson, J. L. Bredas, E. Zojer, R. Guntner, P. S. de Freitas, M. Forster, and U. Scherf, *Advanced Functional Materials* **14**, 1097 (2004).
26. W. Zhao, T. Cao, and J. M. White, *Advanced Functional Materials* **14**, 783 (2004).
27. R. Grisorio, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, and C. F. Nobile, *Advanced Functional Materials* **17**, 538 (2007).
28. T. A. M. Ferenczi, M. Sims, and D. D. C. Bradley, *Journal of Physics-Condensed Matter* **20**, 45220 (2008).
29. S. Kappaun, H. Scheiber, R. Trattng, E. Zojer, E. J. W. List, and C. Slugovc, *Chemical Communications*, 5170 (2008).
30. H. B. Wu, G. J. Zhou, J. H. Zou, C. L. Ho, W. Y. Wong, W. Yang, J. B. Peng, and Y. Cao, *Advanced Materials* **21**, 4181 (2009).
31. S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, and L. De Cola, *Nature* **421**, 54 (2003).
32. S. J. Choi, J. Kuwabara, Y. Nishimura, T. Arai, and T. Kanbara, *Chemistry Letters* **41**, 65 (2012).
33. D. R. Whang, Y. You, W.-S. Chae, J. Heo, S. Kim, and S. Y. Park, *Langmuir* **28**, 15433 (2012).
34. A. Hiskia, A. Mylonas, and E. Papaconstantinou, *Chemical Society Reviews* **30**, 62 (2001).

35. N. Glezos, P. Argitis, D. Velessiotis, and C. D. Diakoumakos, *Applied Physics Letters* **83**, 488 (2003).
36. L. C. Pallis, M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, and P. Argitis, *Organic Electronics: physics, materials, applications* **11**, 887 (2010).
37. K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, *Journal of the American Chemical Society* **107**, 1431 (1985).
38. M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gudel, M. Fortsch, and H. B. Burgi, *Inorganic Chemistry* **33**, 545 (1994).
39. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **75**, 4 (1999).
40. M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Pure and Applied Chemistry* **71**, 2095 (1999).
41. S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee, *Journal of Luminescence* **128**, 2035 (2008).
42. P. J. Hay, *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 1634 (2002).
43. Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, *Applied Physics Letters* **86**, 71104 (2005).
44. A. M. Douvas, E. Makarona, N. Glezos, P. Argitis, J. A. Mielczarski, and E. Mielczarski, *ACS Nano* **2**, 733 (2008).
45. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4304 (2001).
46. Y. Z. Wu, W. Q. Zhu, X. Y. Zheng, R. G. Sun, X. Y. Hang, Z. L. Zhang, and S. H. Xu, *Journal of Luminescence* **122**, 629 (2007).
47. Q. Zhao, T. Y. Cao, F. Y. Li, X. H. Li, H. Jing, T. Yi, and C. H. Huang, *Organometallics* **26**, 2077 (2007).
48. E. Baranoff, B. F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Gratzel, and M. K. Nazeeruddin, *Inorganic Chemistry* **51**, 215 (2012).
49. K. C. Tang, K. L. Liu, and I. C. Chen, *Chemical Physics Letters* **386**, 437 (2004).
50. C. Y. Chang, S. N. Hsieh, T. C. Wen, T. F. Guo, and C. H. Cheng, *Chemical Physics Letters* **418**, 50 (2006).
51. J. P. Duan, P. P. Sun, and C. H. Cheng, *Advanced Materials* **15**, 224 (2003).

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δ1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Για να γίνει εφικτή η περαιτέρω εμπορική εκμετάλλευση προϊόντων που βασίζονται σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) είναι αναγκαίο να ληφθούν υπόψιν και να τροποποιηθούν κατάλληλα οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και την κατασκευή τους, δηλαδή: (α) η αποδοτική έγχυση και η μεταφορά των φορέων στα οργανικά υμένια, (β) η επιλογή των κατάλληλων φωτοεκπομπών και (γ) ο απλός και οικονομικός τρόπος κατασκευής των διατάξεων. Προς τη διερεύνηση των δυνατοτήτων συμβολής στους ανωτέρω τομείς που προσφέρει η χρήση αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου εστιάσθηκε η έρευνα που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, μελετώντας την επίδραση της ενσωμάτωσης αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου σε οργανικές διατάξεις εκπομπής φωτός που βασίζονται σε πολυμερικούς ημιαγωγούς.

A) Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου στο ενεργό υμένιο των OLEDs που είχαν ως στρώμα εκπομπής το πράσινο συμπολυμερές πολυ(9,9-διοκτυλ-φλουορενυλο-2,7-διυλο-co-1,4-βενζο-2,1',3-θειαδιαζόλη) (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-(2,1',3)-thiadiazole)], F8BT). Η ανάμιξη του άλατος τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου (TPS-triflate) με το F8BT οδήγησε σε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, της φωτεινότητας και σε μικρότερες τάσεις λειτουργίας. Τα βελτιωμένα αυτά χαρακτηριστικά αποδόθηκαν στην ενισχυμένη έγχυση οπών από την άνοδο, ως αποτέλεσμα της κίνησης των ανιόντων του άλατος προς την πλευρά της ανόδου, όπου συσσωρεύονται και δημιουργούν ένα φορτίο χώρου. Αυτό μεταβάλλει το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μειώνοντας έτσι αισθητά το φραγμό δυναμικού για την έγχυση των οπών και κατά συνέπεια ελαττώνοντας την τάση ανοίγματος και λειτουργίας της διόδου, δηλαδή τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας. Επιπλέον, βελτιώθηκε η ισορροπία του αριθμού των αντίθετων φορέων, ηλεκτρονίων και οπών, στη διάταξη και διευκολύνθηκε η αποδοτική επανασύνδεσή τους στο πολυμερές, όπως αποδείχθηκε από την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων που περιείχαν τα άλατα αυτά.

Οι διόδοι που βασίστηκαν στο ενεργό υμένιο του F8BT με προσθήκη αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου βελτιστοποιήθηκαν ως προς τη συγκέντρωση του άλατος και την επίδραση του μεγέθους του ανιόντος. Βρέθηκε ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του άλατος TPS-triflate, για την οποία η απόδοση φωτεινότητας μεγιστοποιείται. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα μόρια του TPS-triflate εμφανίζουν έντονη συσσωμάτωση με αποτέλεσμα, από τη μία πλευρά, την αυξημένη μεταφορά των φορτίων δια μέσου αυτών των συσσωματωμάτων που οδηγεί σε αυξημένη πυκνότητα ρεύματος, και από την άλλη, μειωμένους ρυθμούς επανασύνδεσης φορέων που οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές φωτεινότητας. Επιπλέον, η σύγκριση του τριφλικού (triflate) ανιόντος με το εννιαφθοροβουτυλοσουλφωνικό (nonaflate) ανιόν ανέδειξε τη σημασία του μεγέθους του ανιόντος στην τροποποίηση της ανόδου, καθώς τόσο η πυκνότητα ρεύματος όσο και η φωτεινότητα αυξάνουν γρηγορότερα για τη διάταξη που περιέχει το άλας με το μικρότερο ανιόν, δηλαδή το τριφλικό (triflate).

Στη συνέχεια, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου προστέθηκαν στο ενεργό υμένιο των OLEDs που βασίζονταν σε ένα μπλε πολυμερές, παράγωγο του πολυ(παρα-φαινυλενίου), το πολυ[2-(6-κυανο-6-μεθυλ-επτυλοξυ)-1,4-φαινυλένιο] (poly[2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene], CN-PPP). Το πολυμερές αυτό παρουσιάζει μεγάλο φραγμό δυναμικού για την έγχυση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο Αλουμινίου. Στην περίπτωση αυτή, η προσθήκη των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου

υποβοήθησε όχι μόνο την έγχυση των φορέων, ηλεκτρονίων και οπών, αλλά και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στον κύριο όγκο του πολυμερικού υμενίου. Αυτό επετεύχθη, αφενός λόγω της ιοντικής τους φύσης, και αφετέρου εξαιτίας της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών τους επιπέδων με αυτά του πολυμερούς και με το έργο εξόδου του ηλεκτροδίου Αλουμινίου. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή τάσης ωθεί τα ευκίνητα ανιόντα να συσσωρευτούν στη διεπιφάνεια του οργανικού με την άνοδο με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα φορτίο χώρου. Αυτό μεταβάλλει το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και μειώνεται έτσι αισθητά ο φραγμός δυναμικού για την έγχυση των οπών, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη περίπτωση του πολυμερούς F8BT. Επιπλέον, τα σχετικά δυσκίνητα κατιόντα του τριφαινυλοσουλφονίου, τα οποία διαθέτουν *εκτεταμένη π-συζυγία* λόγω των βενζολικών δακτυλίων, ευνοούν την έγχυση και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, καθώς τα ενεργειακά επίπεδα των κατωτάτων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών τους (LUMO) βρίσκονται μεταξύ των επιπέδων LUMO του πολυμερούς και του έργου εξόδου του Αλουμινίου, χρησιμεύοντας έτσι ως «σκαλοπάτι» για την έγχυση των ηλεκτρονίων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε σε αυτήν την περίπτωση η σύγκριση των διαφορετικών ανιόντων, καθώς, όχι μόνο επιβεβαίωσε τη σημασία του *μεγέθους του ανιόντος* στην τροποποίηση της έγχυσης των οπών, αλλά ανέδειξε και την επίδραση της *χημικής σύστασης του ανιόντος* στη μορφολογία του υμενίου (μεγαλύτερη φθοριωμένη αλυσίδα συνεπάγεται χειρότερη αναμιξιμότητα και διαχωρισμό φάσης των δύο συστατικών του υμενίου) και στις οπτικές ιδιότητες (π.χ. η παρουσία βαρέων μετάλλων επιφέρει απόσβεση του φθορισμού). Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι ο τύπος του ανιόντος επηρεάζει την αναμιξιμότητα του άλατος με το πολυμερές και το φάσμα εκπομπής μέσω σχηματισμού μιας νέας διεγερμένης κατάστασης χαμηλότερης ενέργειας από την εξιτονική, η οποία προέρχεται από ένα ηλεκτρικό σύμπλοκο (electroplex). Το σύμπλοκο αυτό σχηματίζεται στη διεπιφάνεια των αλάτων TPS με τα πολαρόνια του CN:PPP και το τελικό χρώμα εκπομπής της διόδου, το οποίο καθορίζεται από την έκταση της υπεροχής αυτής της εκπομπής πάνω στη βασική εξιτονική εκπομπή του πολυμερούς, εξαρτάται από το είδος του ανιόντος, τη συγκέντρωση του άλατος και το ηλεκτρικό πεδίο, δηλαδή την εφαρμοζόμενη τάση.

Συνεπώς, αποδείχτηκε ότι τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου μπορούν να ενσωματωθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο ενεργό στρώμα οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και να υποβοηθήσουν την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων στον κύριο όγκο του πολυμερικού υμενίου. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό για οικονομικές, ενεργειακά αποδοτικές διατάξεις εκπομπής φωτός. Η δυνατότητα σχηματισμού σύνθετων διεγερμένων καταστάσεων (ηλεκτρικά σύμπλοκα, electroplex) παρουσία αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου θα μπορούσε να χρησιμεύσει στην κατασκευή απλών, οικονομικών, μονοστρωματικών διατάξεων λευκού φωτός ή μεταβαλλόμενου χρώματος. *Η διερεύνηση της επίδρασης προσθήκης αλάτων τριαρυλοσουλφονίου με διαφορετική χημική δομή κατιόντος και, άρα, και διαφορετικές φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες, στο ενεργό υμένιο των OLEDs αποτελεί ένα πιθανό αντικείμενο μελλοντικής ερευνητικής εργασίας.*

B) Η αποκάλυψη των ελκυστικών ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου σε συνδυασμό με την ιοντική τους φύση και την ενέργεια των οριακών μοριακών τροχιακών τους οδήγησε στην επιτυχή χρησιμοποίησή τους ως διεπιφανειακών στρωμάτων έγχυσης ηλεκτρονίων μεταξύ της καθόδου και του συμπολυμερούς F8BT και στην κατασκευή οργανικών

διόδων εκπομπής φωτός με βελτιωμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας. Αυτό αρχικά αποδόθηκε στις ακόλουθες ιδιότητες των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου:

- μπορούν να *εναποτεθούν με περιστροφή από διαλύματα* σε ορθογώνιους διαλύτες χωρίς να επηρεάζουν το πολυμερικό υμένιο που αποτελεί το στρώμα εκπομπής
- παρουσιάζουν ευνοϊκές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου λόγω της *ιοντικής* αλλά και της *ηλεκτρονικής* τους αγωγιμότητας, καθώς και της κρυσταλλικότητάς τους
- η ιοντική τους φύση ευνοεί τη *δημιουργία εσωτερικού πεδίου* στη διεπιφάνεια με το Αλουμίνιο με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη έγχυση των ηλεκτρονίων
- η *ενεργειακή θέση του επιπέδου LUMO* τους διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο LUMO του συμπολυμερούς F8BT.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη διερεύνηση της επίδρασης της μορφολογίας του διεπιφανειακού στρώματος στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διόδων. Βρέθηκε ότι, στην προκύπτουσα, ανά περίπτωση, μορφολογία συνεισφέρει συνδυασμός παραγόντων, όπως ο τύπος του ανιόντος, η συγκέντρωση και ο διαλύτης του διαλύματος από το οποίο έγινε η επίστρωση. Το βασικό συμπέρασμα της μελέτης αυτής ήταν ότι, το συνεχές υμένιο του άλατος δεν είναι πλεονεκτικότερο των διακριτών ομοιόμορφα διασκορπισμένων δομών. Αντίθετα, ο σχηματισμός νανοράβδων φαίνεται ότι ενισχύει την έγχυση και τη μεταφορά των φορέων με αύξηση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, οι καλύτερες διατάξεις περιελάμβαναν άλατα TPS-triflate και TPS-nonafate που επιστρώθηκαν από διαλύματα μεθανόλης, ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση είναι διαφορετική για κάθε άλας εφόσον το ανιόν επηρεάζει τη διαλυτότητα αλλά και τη διαβροχή του πολυμερικού υποστρώματος από το διάλυμα του άλατος.

Εν κατακλείδι, τα οργανικά άλατα τριαρυλοσουλφωνίου αποτελούν μια ελκυστική κατηγορία ιοντικών ενώσεων που μπορούν να ενσωματωθούν στη δομή των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και να βελτιώσουν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Επιπλέον, οι δυνατότητες που παρέχουν για ανεξάρτητη τροποποίηση του ανιόντος ή του κατιόντος και, συνεπώς, της αναμιξιμότητάς τους με το πολυμερές ή/και των ενεργειακών τους επιπέδων αντίστοιχα, διευκολύνουν την περαιτέρω και σε βάθος μελέτη και κατανόηση των μηχανισμών έγχυσης και μεταφοράς φορέων με σκοπό τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών αυτών σε διατάξεις εκπομπής φωτός.

Οι προοπτικές συνέχισης της μελέτης αυτής είναι οι ακόλουθες:

- 1) Διερεύνηση της δυνατότητας χρησιμοποίησης των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου ως διεπιφανειακών υμενίων σε μπλε πολυμερικές μήτρες (μεγάλου ενεργειακού χάσματος), όπου η έγχυση των ηλεκτρονίων είναι δυσχερέστερη από ότι για την περίπτωση του F8BT.
- 2) Ανάμιξη των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου με μια αδρανή μονωτική πολυμερική μήτρα (PMMA, PEO κλπ.) και εναπόθεση υπέρλεπτων υμενίων (έως 10 nm) στην διεπιφάνεια του πολυμερούς με την κάθοδο με στόχο την επίτευξη σταθερότερων διατάξεων και ενδεχομένως την καλύτερη παρεμπόδιση της μεταφοράς των οπών (hole blocking).
- 3) Χρησιμοποίηση των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου με φθοριωμένα ανιόντα ως διεπιφανειακά υμένια στην άνοδο, είτε αναμεμιγμένα με το PEDOT:PSS είτε σε κάποια άλλη πολυμερική μήτρα.

Γ) Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η δυνατότητα φωτοχημικής τροποποίησης του φάσματος εκπομπής OLEDs, των οποίων η εκπομπή φωτός βασίζεται σε φωσφορίζοντες εκπομπούς, και συγκεκριμένα σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης της 3^{ης} περιόδου του Περιοδικού

Πίνακα, με σκοπό τη σχηματοποίηση διαφορετικών χρωματικών περιοχών στο ίδιο πολυμερικό υμένιο. Η μελέτη εστιάστηκε σε *φωσφορίζοντες εκπομπούς*, καθώς, στην περίπτωση αυτή, η απόδοση των διατάξεων μπορεί να τριπλασιαστεί σε σχέση με τους *φθορίζοντες φωτοεκπομπούς*. Η τροποποίηση του φάσματος εκπομπής γίνεται με χρήση των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου ως *φωτοπαραγωγών οξέος*, οι οποίοι έχουν την ιδιότητα να παράγουν οξύ κατόπιν έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το φωτοπαραγόμενο οξύ με τη σειρά του πρωτονιώνει συγκεκριμένες ομάδες του φωτοεκπομπού οδηγώντας σε αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων του (απορρόφηση/εκπομπή φωτός).

Πρώτα μελετήθηκε ένα **σύμπλοκο του Λευκοχρύσου**, το PtL^9Cl , όπου $L=5$ -[4-(διμεθυλαμινο)φαινυλο]-1,3-δι(2-πυριδιλο)βενζόλιο, το οποίο διαθέτει μια διμεθυλαμινομάδα στο μόριο του υποκαταστάτη. Η ομάδα αυτή, όταν πρωτονιωθεί, επιφέρει αλλαγή του χρώματος εκπομπής. Η μεταβολή του χρώματος του εκπεμπόμενου φωτός οφείλεται στην αλλαγή της κατωτάτης διεγερμένης κατάστασης από ILCT (Intra-Ligand Charge Transfer) σε LC (Ligand-Centered), καθώς η ενέργεια της ILCT ανεβαίνει ενεργειακά μετά την πρωτονίωση του διμεθυλάμινο- υποκαταστάτη.

Το σύμπλοκο αυτό αναμίχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις με μονωτικές (PMMA) ή ημιαγωγικές (PVK, CN-PPP, PF2/6) πολυμερικές μήτρες και ελέγχθηκε: (α) η ικανότητα μεταφοράς ενέργειας από τις ημιαγωγικές μήτρες στο σύμπλοκο του Λευκοχρύσου, (β) η δυνατότητα πρωτονίωσης του συμπλόκου παρουσία του φωτοπαραγωγού οξέος τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου (TPS-triflate) σε καθεμιά από τις παραπάνω πολυμερικές μήτρες και (γ) η επίδραση της προσθήκης του TPS-triflate στο φάσμα απορρόφησης και εκπομπής. Βρέθηκε ότι, η μεταφορά ενέργειας ήταν πλήρης μόνο στο PVK για μικρές συγκεντρώσεις του συμπλόκου, σε αντίθεση με το CN-PPP όπου απαιτούνταν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί πλήρης μεταφορά ενέργειας, ενώ στο PF2/6 δε δύναται να αποφευχθεί η συνεισφορά της εκπομπής του πολυμερούς στο συνολικό φάσμα. Επιπλέον, η προσθήκη του TPS-triflate προκαλεί μερική απόσβεση του φωτός, ενώ η μεταβολή στο φάσμα εκπομπής του PtL^9Cl κατόπιν έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία είναι εφικτή όταν ως μήτρα χρησιμοποιείται το PVK και το PF2/6, σε αντίθεση με το CN-PPP, όπου παρατηρείται απόσβεση του φωσφορισμού με προσθήκη φωτοπαραγωγού οξέος.

Κατόπιν, κατασκευάστηκαν οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός με ενεργό υμένιο το φωτοεκπέμπον σύμπλοκο PtL^9Cl και τον φωτοπαραγωγό οξέος TPS-triflate στις διάφορες μπλε πολυμερικές μήτρες και ελέγχθηκε η δυνατότητα τροποποίησης του φάσματος εκπομπής των διόδων με φωτοχημικό τρόπο. Βρέθηκε ότι, η επίδραση της προσθήκης του άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου στα οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των εκάστοτε διόδων ήταν διαφορετική για κάθε πολυμερικό μίγμα. Τέλος, το ενεργό υμένιο των OLEDs που βασίστηκαν στο σύμπλοκο του Λευκοχρύσου PtL^9Cl , το οποίο αποδείχθηκε κατάλληλο για τη φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής των διόδων, βελτιστοποιήθηκε ως προς (α) την καταλληλότερη πολυμερική μήτρα (πολυβινυλική καρβαζόλη, PVK), (β) τη βέλτιστη συγκέντρωση του συμπλόκου σε αυτήν, ώστε να γίνεται πλήρης μεταφορά ενέργειας στο σύμπλοκο χωρίς να παρατηρείται σημαντική απόσβεση του φωτισμού, και (γ) τη σχετική συγκέντρωση του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate και του συμπλόκου, έτσι ώστε – μετά από συγκεκριμένο χρόνο έκθεσης του υμενίου σε ακτινοβολία μήκους κύματος 249 nm – να παρατηρείται μεταβολή στο φάσμα εκπομπής με ικανοποιητική απόδοση.

Στη συνέχεια έγινε διερεύνηση της δυνατότητας τροποποίησης του φάσματος τριών **συμπλόκων του Ιριδίου**, τα οποία επιλέχθησαν λόγω των γνωστών από τη βιβλιογραφία υψηλών

αποδόσεων φωσφορισμού που παρουσιάζουν και λόγω του ότι στο μόριό τους περιλαμβάνονται βασικές (αζωτούχες) ομάδες, οι οποίες εκτιμήθηκε ότι προσφέρονταν για πρωτονίωση από το φωτοπαραγόμενο οξύ.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα σύμπλοκα: τρις(2-φαινυλοπυριдино)ιρίδιο (III) $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, ακετυλοακετονικό (δισ(2-(2'-βενζοθειενυλο)πυριδινάτο N,C3')ιρίδιο (III) $[\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})]$ και ακετυλοακετονικό δισ(διβενζο[f,h]-κινόξαλινο)ιρίδιο (III) $[\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})]$. Και σε αυτήν την περίπτωση ακολουθήθηκε το παραπάνω πρωτόκολλο μελέτης των μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας και δυνατότητας πρωτονίωσης σε διαφορετικές μονωτικές (PMMA) ή ημιαγωγικές (PVK, CN-PPP) πολυμερικές μήτρες.

Τα βασικά συμπεράσματα που ελήφθησαν είναι τα ακόλουθα και αποτέλεσαν κατευθυντήριες γραμμές για τη συνέχιση της συγκεκριμένης έρευνας:

1. Η μεταφορά ενέργειας ήταν διαφορετική για κάθε πολυμερική μήτρα και η βελτιστοποίηση των σχετικών συγκεντρώσεων αποτελεί πρωταρχικό βήμα για την επακόλουθη μελέτη.
2. Η προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate επέφερε σε όλες τις περιπτώσεις μερική απόσβεση της φωτοφωταύγειας του συμπλόκου, άρα το δεύτερο βήμα είναι η βελτιστοποίηση των σχετικών συγκεντρώσεων και των τριών συστατικών, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μικρότερη δυνατή απόσβεση σε συνδυασμό με επαρκή μεταφορά ενέργειας και άρα ισχυρή εκπομπή από το σύμπλοκο.
3. Τέλος, η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία επέφερε σε όλες τις περιπτώσεις μια μικρή περαιτέρω μείωση της εκπομπής του συμπλόκου, ενώ ειδικά για το σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{dbq})_2(\text{acac})$ παρατηρήθηκε μια μετατόπιση από το κόκκινο προς το πράσινο -αν και σε μικρή έκταση- που υποδηλώνει πρωτονίωση της πυραζίνης και συγκεκριμένα του Αζώτου που βρίσκεται εξωτερικά του δακτυλίου.

Συμπερασματικά, από τη μελέτη των φασμάτων απορρόφησης και φωτοφωταύγειας προέκυψε ότι η πρωτονίωση των βασικών ομάδων των συμπλόκων αυτών επιφέρει απόσβεση του φωσφορισμού και όχι μετατόπιση του φάσματος. Παρ' όλα αυτά, μέσα από αυτή τη μελέτη αναδείχτηκε η δυνατότητα μετάβασης από το πράσινο ή το κόκκινο (φωσφορισμός από τον εκπομπό) στο μπλε (φθορισμός από το πολυμερές) με έκθεση των σύνθετων υμενίων σε υπεριώδη ακτινοβολία παρουσία του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-triflate, εκμεταλλευόμενοι την ατελή μεταφορά ενέργειας (π.χ. του πολυμερούς CN-PPP) στα μελετηθέντα σύμπλοκα του Ιριδίου.

Η παραπάνω μελέτη απέδειξε ότι η φωτοχημική τροποποίηση των πολυμερικών δίοδων εκπομπής φωτός που βασίζονται σε φωσφορίζοντες φωτοεκπομπούς είναι εφικτή. Παράλληλα, κατέδειξε τα προβλήματα που υπεισέρχονται στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων και έθεσε τις βάσεις για περαιτέρω βελτιστοποίηση του συστήματος αυτού.

Έτσι, συνοψίζοντας τα συμπεράσματα που εξήχθησαν, προκύπτουν οι ακόλουθες **κατευθυντήριες γραμμές για το μελλοντικό σχεδιασμό** οικονομικών, απλών στην κατασκευή, αποδοτικών διατάξεων, όπου μπορεί να λάβει χώρα φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής:

1) Η **πολυμερική μήτρα** πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες:

- ευρύ ενεργειακό χάσμα για να γίνεται ικανοποιητική μεταφορά ενέργειας στον εκπομπό,
- σχετικά χαμηλή ενέργεια LUMO (περίπου 3 eV) για να γίνεται εύκολα η έγχυση των ηλεκτρονίων από ηλεκτρόδια σταθερά σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το Αλουμίνιο και

- καλές ιδιότητες μεταφοράς φορέων, δηλαδή σχετικά υψηλή αγωγιμότητα και ευκινησία ηλεκτρονίων και οπών.

2) Η **φωτοεκπέμπουσα ουσία** πρέπει:

- να διαθέτει κατάλληλη χημική ομάδα στη σύνθεσή της που να επιδέχεται πρωτονίωση,
- να μην περιέχει ακετυλοακετονικούς ή πικολινικούς βοηθητικούς υποκαταστάτες, καθώς αυτοί έχουν βρεθεί ότι είναι ασταθείς σε όξινο περιβάλλον,
- τόσο η πρωτονιωμένη όσο και η ουδέτερη μορφή να έχουν όσο το δυνατόν υψηλότερη απόδοση φωταύγειας και
- τα ενεργειακά της επίπεδα να βρίσκονται μεταξύ των αντιστοιχών της πολυμερικής μήτρας για να ευνοείται τόσο η μεταφορά ενέργειας ή/και ηλεκτρονίου από τη μήτρα με αποτέλεσμα εκπομπή χρώματος υψηλής καθαρότητας όσο και η απευθείας παγίδευση των φορέων που εγχέονται από τα ηλεκτρόδια.

3) Τέλος, ο **φωτοπαραγωγός οξέος** πρέπει να πληροί τις παρακάτω προδιαγραφές:

- να μην προκαλεί απόσβεση στο εκπεμπόμενο φως, άρα
- να έχει κατάλληλα τοποθετημένο ενεργειακά LUMO (δυναμικό αναγωγής), δηλ. πάνω από το αντίστοιχο τόσο του πολυμερούς όσο και του φωτοεκπομπού (ιδανικά γύρω στα 2.5 eV),
- να μην περιέχει βαρέα μέταλλα (I, As, Sb κλπ.),
- να έχει καλή αναμιξιμότητα με την πολυμερική μήτρα,
- να έχει μεγάλη απόδοση φωτοπαραγωγής οξέος, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι μεγάλες δόσεις ακτινοβολίας, οι οποίες συνήθως είναι καταστρεπτικές για τις ηλεκτροπτικές ιδιότητες των ημιαγωγικών πολυμερών και τέλος,
- η ιοντική ή όχι φύση του παίζει δευτερεύοντα ρόλο αλλά, όπως αποδείχτηκε από την παρούσα εργασία, οι ιοντικές ενώσεις παρουσιάζουν επιπλέον πλεονεκτήματα σε ότι αφορά την έγχυση και μεταφορά των φορέων στο πολυμερικό υμένιο.

Όσον αφορά στις **προοπτικές συνέχισης της συγκεκριμένης μελέτης** που παρουσιάστηκε σε αυτή τη διατριβή, θα μπορούσαν να παρατηρηθούν τα εξής: Το μεγαλύτερο πρόβλημα σχετιζόταν με την επιλογή του φωτοπαραγωγού οξέος, καθώς, σε κάθε περίπτωση προκαλούσε μερική ή ολική απόσβεση του εκπεμπόμενου φωτός. Τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου που μελετήθηκαν εκτενώς στην παρούσα διατριβή μπορούν να αποτελέσουν πρότυπες ενώσεις βάσει των οποίων να επιλεγούν ή να σχεδιαστούν και να συντεθούν άλλοι φωτοπαραγωγοί οξέος με βελτιωμένα χαρακτηριστικά.

Σχετικά με την πολυμερική μήτρα, μπορεί να επιλεγεί και να δοκιμαστεί ένα πολυμερές με καλύτερες ιδιότητες μεταφοράς φορτίων από ότι το PVK ή εναλλακτικά το PVK μπορεί να αναμιχθεί με ένα οργανικό μόριο που διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, όπως ενώσεις οξαδιαζόλης (π.χ. το PBD ή το OXD-7, για τις χημικές δομές βλ. Σχήμα 1-9). Η έγχυση των ηλεκτρονίων μπορεί επίσης να βελτιωθεί με την προσθήκη ενός κατάλληλου υμενίου έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ του στρώματος εκπομπής και της καθόδου.

Τέλος, το σύμπλοκο $PtL^{\circ}Cl$, αν και αποδείχτηκε καταλληλότερο από τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Ιριδίου που δοκιμάστηκαν, εντούτοις έχει το μειονέκτημα ότι η μεταβολή του χρώματος εκπομπής της ουδέτερης και της πρωτονιωμένης μορφής στο PVK είναι πολύ μικρή (περίπου 50 nm) και άρα δεν είναι οπτικά ευδιάκριτη. Ιδανικά η μεταβολή στο φάσμα θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερη από 100 nm για να χρησιμοποιηθεί σε κάποια εμπορική εφαρμογή. Παρ' όλα αυτά, το σύμπλοκο αυτό μπορεί να αποτελέσει μοντέλο για σχεδιασμό και σύνθεση παρόμοιων ενώσεων με επιθυμητές ιδιότητες.

Δ2. ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή διερευνήθηκαν οι ακόλουθες βασικές προσεγγίσεις ενσωμάτωσης των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου στην τεχνολογία των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός :

1) Ανάμιξη αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου σε δύο πολυμερικές μήτρες με διαφορετικά ενεργειακά χαρακτηριστικά (ενέργειες LUMO, ενεργειακό χάσμα, ευκινήσιες φορέων).

Η προσθήκη αλάτων TPS στο ημιαγώγιμο πολυμερές F8BT, το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία κίτρινου χρώματος, ανέδειξε τη δυνατότητα ενίσχυσης της έγχυσης των οπών από την άνοδο. Συγκεκριμένα, δείχτηκε ότι, με την εφαρμογή τάσης, τα ευκίνητα ανιόντα μετακινούνται προς τη διεπιφάνεια πολυμερούς/άνόδου, συσσωρεύονται εκεί και δημιουργούν ένα φορτίο χώρου που αλλάζει το εσωτερικό πεδίο και μειώνει τον ενεργειακό φραγμό έγχυσης ηλεκτρονίων αυξάνοντας τη μέγιστη φωτεινότητα και την απόδοση των διόδων. Στην περίπτωση αυτή, ο ρόλος των κατιόντων είναι δευτερευούσης σημασίας. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση που τα άλατα TPS αναμιγνύονται με το πολυμερές CN-PPP, το οποίο έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (εκπέμπει ακτινοβολία μπλε χρώματος) και, το σημαντικότερο, το επίπεδο LUMO του βρίσκεται πάνω από το αντίστοιχο επίπεδο του άλατος. Έτσι, ενώ κι εδώ το ανιόν έχει την ίδια επίδραση στην έγχυση των οπών με προηγουμένως, το κατιόν τριφαινυλοσουλφωνίου αποκτά πιο ενεργό ρόλο, καθώς δρα ως «σκαλοπάτι» τόσο για την έγχυση των ηλεκτρονίων όσο και για τη μεταφορά τους στο πολυμερές. Αυτό αποδεικνύεται, αφενός από την εξάρτηση που παρουσιάζει η τάση ανοίγματος και λειτουργίας του ρεύματος αλλά και της φωτεινότητας από τη συγκέντρωση του άλατος, και αφετέρου από τη συμμετοχή στο φάσμα εκπομπής μιας νέας διεγερμένης κατάστασης, ενός ηλεκτρικού συμπλόκου (electroplex). Η διεγερμένη αυτή κατάσταση δημιουργείται από ηλεκτρόνια που βρίσκονται εντοπισμένα στο LUMO του κατιόντος τριφαινυλοσουλφωνίου και οπές που συσσωρεύονται στο HOMO του πολυμερούς και το μήκος κύματος της εκπομπής του αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των επιπέδων αυτών.

2) Εναπόθεση υμενίων αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου από διάλυμα ορθογωνίων διαλυτών πάνω από το πολυμερικό στρώμα εκπομπής και ενίσχυση της έγχυσης των ηλεκτρονίων από την κάθοδο Αλουμινίου.

Τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου αποδείχτηκε ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων και να αυξήσουν σημαντικά την απόδοση των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός που έχουν ως στρώμα εκπομπής το συμπολυμερές F8BT. Η μελέτη αυτή κατέδειξε ότι η μορφολογία του υμενίου συνδέεται άμεσα με τη λειτουργία των διατάξεων και βρέθηκε ότι αυτή βελτιστοποιείται όταν το υμένιο του άλατος δεν είναι συνεχές αλλά αποτελείται από σκόρπιους σχηματισμούς, οι οποίοι είναι ομοιόμορφα διασπαρμένοι και σε κοντινές μεταξύ τους αποστάσεις στην επιφάνεια του πολυμερικού υμενίου. Προς αυτήν την κατεύθυνση εξετάστηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφολογία και εντοπίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες (συγκέντρωση διαλύματος, διαλύτης, τύπος ανιόντος). Ο μηχανισμός έγχυσης ηλεκτρονίων από την κάθοδο διερευνήθηκε σε βάθος με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού και, τελικά, η ενίσχυση της έγχυσης ηλεκτρονίων αποδόθηκε σε μεταβολές του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου λόγω των ισχυρά πολικών μορίων του άλατος

σε συνδυασμό με τον κρυσταλλικό τους χαρακτήρα που διευκολύνει τη μεταφορά των φορέων από το ηλεκτρόδιο στο LUMO του πολυμερούς.

3) Φωτοχημική τροποποίηση του φάσματος εκπομπής φωσφοριζουσών οργανικών διόδων εκπομπής φωτός.

Τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου είναι πρωτίστως γνωστά για τη φωτοχημεία τους και την εφαρμογή τους στη φωτολιθογραφία. Ειδικότερα, έχουν χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων για αλλαγή της διαλυτότητας πολυμερικών υμενίων μέσω δημιουργίας σταυροδεσμών κατόπιν αντίδρασης συγκεκριμένων ομάδων του πολυμερούς με το φωτοχημικά παραγόμενο οξύ. Μια άλλη προσέγγιση περιλαμβάνει την αντίδραση του φωτοχημικά παραγόμενου οξέος με φθορίζουσες ουσίες που διαθέτουν αμινομάδες με άμεσο επακόλουθο την αλλαγή του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής τους και τη σχηματοποίηση περιοχών διαφορετικού χρώματος εκπομπής στο ίδιο πολυμερικό υμένιο. Η βελτιστοποίηση της προσέγγισης αυτής για εφαρμογή σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός υψηλής απόδοσης προϋποθέτει την επέκταση της τεχνικής αυτής σε φωσφορίζοντες εκπομπούς, καθώς είναι γνωστό ότι η απόδοση ηλεκτροφωταύγειας των τελευταίων είναι τριπλάσια των φθορίζοντων εκπομπών. Έτσι, αρχικά επιλέχθηκε ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο του Λευκοχρύσου, το οποίο έχει την ιδιότητα να αλλάζει τη φύση της κατώτατης διεγερμένης κατάστασης από ILCT σε LC και το χρώμα εκπομπής από πορτοκαλί σε πράσινο κατόπιν αντίδρασης με οξύ. Αφού βελτιστοποιήθηκε το ενεργό υμένιο επιλέγοντας την κατάλληλη πολυμερική μήτρα, τις βέλτιστες σχετικές συγκεντρώσεις του συμπλόκου και του άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου ως προς το πολυμερές και προσδιορίζοντας το χρόνο έκθεσης του ενεργού στρώματος σε υπεριώδη ακτινοβολία, επετεύχθη φωτοχημική τροποποίηση του χρώματος εκπομπής της αντίστοιχης OLED. Στη συνέχεια, διερευνήθηκαν οι φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες σύνθετων πολυμερικών υμενίων αποτελούμενων από ένα μπλε πολυμερές, ένα σύμπλοκο του Ιριδίου και το άλας του τριφλικού τριφαινυλοσουλφωνίου. Στόχος ήταν η αύξηση των αποδόσεων των διατάξεων, γι' αυτό επιλέχθηκαν σύμπλοκα Ιριδίου, γνωστά από τη βιβλιογραφία για τις υψηλές αποδόσεις ηλεκτροφωταύγειας σε τυπικές διατάξεις OLEDs, τα οποία, όμως, διέθεταν και βασικές ομάδες, ικανές να πρωτονιωθούν. Αν και κανένα από τα σύμπλοκα δεν παρουσίασε μετατόπιση του φάσματός του κατόπιν φωτοχημικής πρωτονίωσης ή αντίδρασης με μια πολυοξομεταλλική ένωση (στερεό οξύ), σε ορισμένες περιπτώσεις, επετεύχθη μετατόπιση του χρώματος της τελικής εκπομπής, καθώς την απόσβεση του φωσφορισμού ακολούθησε η ενισχυμένη εκπομπή φθορισμού του πολυμερούς. Η εν λόγω μελέτη επέτρεψε να διαλευκανθούν οι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας μεταξύ των συστατικών που αποτελούν το ενεργό υμένιο σε ένα τέτοιο σύστημα και να τεθούν οι προδιαγραφές για καθένα υλικό, έτσι ώστε να επιλεγούν τα κατάλληλα υλικά που θα οδηγήσουν σε βελτιστοποίηση της διαδικασίας αυτής και, ενδεχομένως, σε τεχνολογική εφαρμογή της στην κατασκευή απλοποιημένων διατάξεων.

Ε. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AFM	Atomic Force Microscopy	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης
CAM-B3LYP	Coulomb Attenuated Method-B3LYP	
CI	Configuration Interaction	Αλληλεπίδραση ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης
CPEs	Conjugated Polyelectrolytes	Συζευγμένοι πολυηλεκτρολύτες
CRI	Colour Rendering Index	Χρωματικός δείκτης
CROP	Cationic Ring-Opening Polymerization	Αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου
DOS	Density Of States	Πυκνότητα καταστάσεων
EA	Electron Affinity	Ηλεκτρονιακή συνάφεια
EBL	Electron Blocking Layer	Στρώμα παρεμπόδισης ηλεκτρονίων
EIL	Electron Injecting Layer	Στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων
EL	Electroluminescence	Ηλεκτροφωταύγεια
EML	Emissive Layer	Στρώμα εκπομπής
EQE	External Quantum Efficiency	Εξωτερική κβαντική απόδοση
ESIPT	Excited State Intramolecular Proton Transfer	Ενδομοριακή μεταφορά πρωτονίου στη διεγερμένη κατάσταση
ETL	Electron Transporting Layer	Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων
FWHM	Full Width at Half Maximum	Εύρος στο ήμισυ του ύψους της κορυφής
HBL	Hole Blocking Layer	Στρώμα παρεμπόδισης οπών
HIL	Hole Injecting Layer	Στρώμα έγχυσης οπών
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
HTL	Hole Transporting Layer	Στρώμα μεταφοράς οπών
HTL	Hole Transporting Layer	Στρώμα μεταφοράς οπών
Hy-LED	Hybrid Light Emitting Diodes	Υβριδικές δίοδοι εκπομπής φωτός
IC	Internal Conversion	Εσωτερική μετατροπή
ILCT	Intra-Ligand Charge Transfer	Μεταφορά φορτίου μεταξύ υποκαταστατών
ILs	Interfacial Layers	Διεπιφανειακά υμένα
IP	Ionization Potential	Δυναμικό ιονισμού
ISC	Intersystem Crossing	Διασυστημική διασταύρωση
i-TMCs	Ionic Transition Metal Complexes	Ιοντικά οργανομεταλλικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης
ITO	Indium-Tin Oxide	Οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου
LC	Ligand Centered	(Μετάπτωση μεταξύ των) τροχιακών του υποκαταστάτη
LCD	Liquid Crystal Display	Οθόνη υγρών κρυστάλλων
LED	Light Emitting Diode	Δίοδος εκπομπής φωτός
LEP	Light-Emitting Polymer	Φωτοεκπέμπον πολυμερές
LMCT	Ligand-to-Metal Charge Transfer	Μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο
LTMDCs	Layer-structure Transition Metal Dichalcogenides	Διχαλκογενίδες μετάλλων μετάπτωσης επίπεδης δομής

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
MC	Metal Centered	(Μετάπτωση μεταξύ των) τροχιακών του μετάλλου
MLCT	Metal-to-Ligand Charge Transfer	Μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη
NHE	Normal Hydrogen Electrode	Κανονικό ηλεκτρόδιο Υδρογόνου
OFETs	Organic Field Effect Transistors	Οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
OLED	Organic Light Emitting Diode	Οργανική δίοδος εκπομπής φωτός
OMCT	Oxygen-to-Metal Charge Transfer	Μεταφορά φορτίου από το οξυγόνο στο μέταλλο
OPVs	Organic Photovoltaics	Οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά
PAG	PhotoAcid Generator	Φωτοπαραγωγός οξέος
Ph-OLED	Phosphorescent Organic Light Emitting Diode	Φωσφορίζουσα οργανική δίοδος εκπομπής φωτός
PILs	Polymeric Ionic Liquids	Πολυμερικά ιοντικά υγρά
PL	Photoluminescence	Φωτοφωταύγεια
PLEC	Polymer Light Emitting Electrochemical Cell	Πολυμερικά ηλεκτροχημικά κελιά εκπομπής φωτός
PLED	Polymer Light Emitting Diode	Πολυμερική δίοδος εκπομπής φωτός
POM	Polyoxometalate	Πολυοξομεταλλική ένωση
R2R	Roll-to-Roll or Reel-to-Reel	(Τεχνικές) περιέλιξης
SCE	Saturated Calomel Electrode	Κορεσμένο ηλεκτρόδιο Καλομέλινα
SCLC	Space Charge Limited Current	Ρεύμα οφειλόμενο σε φορτίο χώρου
SEM	Scanning Electron Microscopy	Μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης
SOC	Spin-Orbit Coupling	Σύζευξη τροχιακής στροφορμής και στροφορμής του σπιν
SOLEDs	Stacked Organic Light Emitting Diodes	Πολυστρωματικές οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός
SWCNTs	Single Wall Carbon Nanotubes	Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος
(TD)DFT	(Time Dependent) Density Functional Theory	(Χρονικά εξαρτώμενη) Θεωρία των συναρτησιακών της πυκνότητας
TFE	Thin Film Encapsulation	Εγκιβωτισμός με λεπτό υμένιο
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer	Συστρεμμένες (καταστάσεις) μεταφοράς φορτίου
TMC	Transition Metal Complexes	Σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης
TRES	Time-Resolved Emission Spectroscopy	Χρονικά αναλελυμένη φασματοσκοπία εκπομπής
TTA	Triplet-Triplet Annihilation	Αμοιβαία εκμηδένιση δύο τριπλών καταστάσεων
UPS	UV Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους
VB	Valence Band	Ζώνη σθένους
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ
ZFS	Zero Field Splitting	Διαχωρισμός μηδενικού πεδίου

¹ Οι συντομογραφίες που αναφέρονται σε χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή παρατίθενται αναλυτικά σε Πίνακες στο Κεφάλαιο 4.

A. Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά με κριτές

1. **D. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, L. Palilis, D. Dimotikali and P. Argitis, "Energy transfer processes among emitters dispersed in a single polymer layer for colour tuning in OLEDs", *Phys. Status Solidi (a)* 205 (11), 2526 (2008).
2. I. D. Petsalakis, **D. G. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, D. Dimotikali, P. Argitis, and G. Theodorakopoulos, "Theoretical investigation on the Effect of protonation on the absorption and emission spectra of two amine-group-bearing, red "push-pull" emitters, 4-dimethylamino-4'-nNitrostilbene (DANS) and 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-p-(dimethylamino) styryl-4H-pyran (DCM), by DFT and TDDFT calculations", *J. Phys. Chem. A* 114, 5580 (2010).
3. **D. G. Georgiadou**, L. C. Palilis, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, D. Dimotikali, P. Argitis, "Incorporating triphenyl sulfonium salts in polyfluorene PLEDs: an all-organic approach to improved charge injection", *J. Mater. Chem.* 21, 9296 (2011).
4. **D. G. Georgiadou**, L. C. Palilis, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, D. Dimotikali and P. Argitis, "Effect of triphenylsulfonium triflate addition in wide band-gap polymer light-emitting diodes: improved charge injection, transport and electroplex-induced emission tuning", *RSC Advances* 2, 11786 (2012).

Τα παρακάτω άρθρα περιλαμβάνουν μέρος των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 10 και 11, αντίστοιχα, και βρίσκονται στο στάδιο της συγγραφής:

5. **D. G. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, S. Kennou, D. Dimotikali and P. Argitis, "Highly efficient all-organic solution-processed electron injecting layers based on triphenylsulfonium salts", άρθρο στο τελικό στάδιο της συγγραφής (2013).
6. **D. G. Georgiadou** et al., "Photochemically Induced Tuning of the Emission Colour in Phosphorescent Light Emitting Diodes".

B. Παρουσιάσεις σε συνέδρια

B1 Προφορικές παρουσιάσεις

1. **D. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, G. Pistolis, D. Dimotikalli and P. Argitis, "Photochemical study of red fluorescent emitters for application in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)", *3rd International Conference "Micro&Nano2007" on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology and MEMs, November 2007, Athens, Greece.*
2. **D. G. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, L. Sygellou, S. Kennou, D. Dimotikali, P. Argitis, "Improved Efficiency of Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs) by Using Sulfonium Salts as Organic Electron Injecting Layers (EIL)", *3rd International Symposium on Flexible Organic Electronics, July 2010, Halkidiki, Greece.*

B2 Παρουσιάσεις αφίσας

1. **D. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, A. Botsialas, P. Bayiati, N. Vourdas, N. Stathopoulos, M. Rangoussi and P. Argitis, "Full Colour Single Layer Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) via Photochemically Induced Emission Tuning", *4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnology, July 2007, Thessaloniki, Greece.*
2. **D. G. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, G. Pistolis and P. Argitis, "Photochemically Induced Emission Tuning Of Fluorescent And Phosphorescent Emitters In Full Colour, Single Layer Organic Light Emitting Diodes", *IV International Krutyn Summer School 2008, May 2008, Masurian Lake, Poland.*
3. *1st International Symposium on Flexible Organic Electronics, July 2008, Halkidiki, Greece:*
 - (i) **D. G. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, G. Pistolis and P. Argitis, "Improved Charge Injection in OLEDs via Onium Salt Addition inside Polymer Matrices".
 - (ii) M. Vasilopoulou, **D. G. Georgiadou**, L. C. Palilis, G. Pistolis and P. Argitis, "Photochemical Study of Organic Dyes for Color Tuning in Dye-Doped OLEDs".
4. **D. G. Georgiadou**, L. Murphy, M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, G. Pistolis, D. Dimotikalli, J.A.G. Williams and P. Argitis, "Photochemical Tuning of the Photo- and Electroluminescence Spectrum of a Phosphorescent Pt Complex inside PVK matrix", *2nd International Symposium on Flexible Organic Electronics (IS-FOE), July 2009, Halkidiki, Greece.*
5. **D. G. Georgiadou**, M. Vasilopoulou, L.C. Palilis, D. Dimotikali, D. Davazoglou, P. Argitis, "Different Approaches to Electron Injecting Layers (EILs)", *6th Global Plastic Electronics Conference & Exhibition, October 2010, Dresden, Germany.*
6. **D. G. Georgiadou**, P. Dimitrakis, M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, L. Sygellou, S. Kennou, D. Dimotikali, P. Argitis, "Investigation of sulfonium salts as charge transport carriers for improvement of Polymer Light Emitting Diodes' performance", *4th International Conference "Micro&Nano2010" on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnologies and MEMs, December 2010, Athens, Greece.*
7. **D. G. Georgiadou**, L. C. Palilis, G. Pistolis, M. Vasilopoulou, D. Dimotikali, P. Argitis, "Improved Performance PLEDs by controlling charge distribution via sulfonium salt addition in the emitting layer", *1st International Conference on Bioinspired Materials for Solar Energy Utilization "BIOSOL2011", September 2011, Chania, Crete, Greece.*
8. **D. G. Georgiadou**, L. C. Palilis, M. Vasilopoulou, S. Kazazis, P. Dimitrakis, V. Constantoudis, D. Dimotikali, P. Argitis, "Triphenylsulfonium salts as electron transporting organic ionic compounds for enhancing charge injection and transport in polymer light emitting devices", *International Conference on Organic Electronics (ICOE 2011), June 2012, Tarragona, Spain.*
9. **Stelios Kazazis, Dimitra G. Georgiadou**, Panagiotis Dimitrakis, Pascal Normand and Panagiotis Argitis, "Current-transport studies of metal/organic/metal diodes based on triphenylsulfonium salts addition in a semi-conducting polymer matrix", *5th International Conference "Micro&Nano2012" on Micro - Nanoelectronics, Nanotechnologies and MEMS, October 2012, Heraklion, Greece.*