



## تهیه دیودهای نورتاب آلی به روش انحلالی، بخش اول: لایه‌های فعال

آتشه سلیمانی گرگانی<sup>۱\*</sup>، ملیحه پیشوایی<sup>۲</sup>، سعیده گرجی کندی<sup>۳</sup>، فرهود نجفی<sup>۴</sup>، وحیده یکه فلاح<sup>۴</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

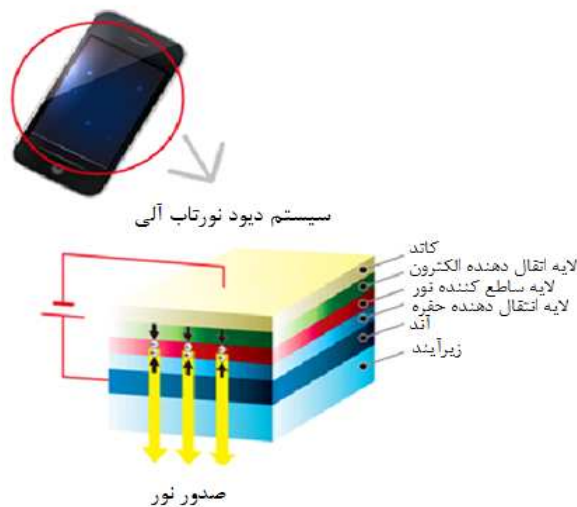
تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۷/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۲۶ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۱۰/۲۴

### چکیده

دیودهای نورتاب آلی به عنوان یک ابزار الکترونیکی که در پاسخ به دریافت جریان الکتریسیته می‌توانند نور ساطع نمایند، معمولاً شامل یک لایه آند شفاف و رسانا ایندیم اکسید قلع، لایه انتقال/ تزریق حفره، لایه ساطع‌کننده نور، لایه انتقال/ تزریق الکترون و یک کاتد فلزی می‌باشند. یکی از مزایای اصلی دیودهای نورتاب آلی، قابلیت ساخت با روش انحلالی است که روشی کم‌هزینه و مناسب برای نمایشگرهای انعطاف‌پذیر اندازه بزرگ می‌باشد. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در جهت توسعه مواد مورد استفاده به صورت انحلالی در این دستگاه‌ها صورت گرفته است. این تحقیقات منجر به موفقیت‌های قابل توجهی برای تولید تمام لایه‌های دیودهای نورتاب آلی به روش انحلالی گردیده و راه را برای رسیدن به تولید دستگاه‌های نوری آلی، با قابلیت چاپ لایه به لایه ایجاد کرده است. لازمه روش مذکور این است که مواد مورد استفاده در لایه‌ها با یکدیگر سازگاری داشته باشند، از این جهت که در معرض لایه‌های مجاور تخریب نشده و یا با آنان مخلوط نشوند. از این رو مواد هر لایه باید در حلال‌های متعادل قابل حل باشند و یا دارای قابلیت شبکه‌ای شدن باشند تا با یک دیگر مخلوط نشوند. در بخش اول این مقاله مروری می‌شود بر مواد ساطع‌کننده نور و مواد انتقال‌دهنده الکترون و حفره در دیودهای نورتاب آلی، که با روش انحلالی لایه به لایه از قبیل چاپگر جوهرافشان و پوشش دورانی قابلیت تولید دارند. در بخش دوم نیز به مواد مورد استفاده به عنوان آند و کاتد با قابلیت استفاده با روش انحلالی پرداخته می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

دیودهای نورتاب آلی، مواد ساطع‌کننده نور، روش انحلالی، مواد انتقال‌دهنده حفره، مواد انتقال‌دهنده الکترون.





## Organic Light-Emitting Diodes Preparation by Solution Process, Part I: Active Layers

Atasheh Soleimani- Gorgani<sup>\*1</sup>, Maliheh Pishvaei<sup>2</sup>, Saeideh Gorji- Kandi<sup>3</sup>, Farhood Najafi<sup>2</sup>, Vahideh Yekefallah<sup>4</sup>

1- Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, PO Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, PO Box: 16765-654, Tehran, Iran.

3- Department of Polymer & Color Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytecnic), PO Box: 15875-4413, Tehran, Iran

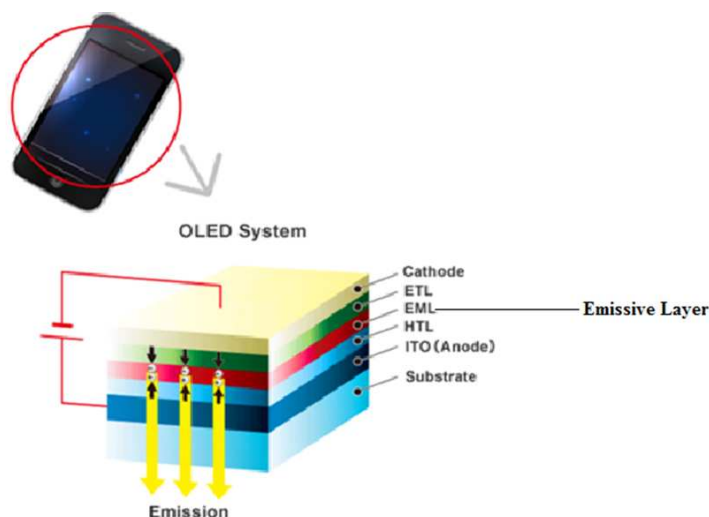
4- Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, PO Box: 16765-654, Tehran, Iran.

### Abstract

Organic light emitting diodes (OLEDs) are as an electronic device that emit light in response to electric current. Typically, the structure of OLEDs includes a transparent conductive indium tin oxide (ITO) as an anode, a hole transporting layer (HTL), an emissive layer (EML), an electron transporting (ETL), and a metallic cathode. OLEDs can be potentially produced by low cost solution process, which is suitable for large size flexible displays. In recent years, many efforts have been done to produce the OLEDs by solution processable materials that resulted a way to achieve printable roll-to-roll organic optoelectronic devices. In order to have fully solution process, the used materials should be compatible with each other and not to damage or mix with each other. Therefore, the materials in a layer should be soluble in orthogonal solvents or cross-linkable that not mixes with other layers. The first part of this article described the hole transporting, electron transporting and active layers (HTL, EML, ETL) that able to coat by solution processing technologies such as ink- jet printing and spin coating. In the second part, this article talks over the materials, which used as anode and cathode in OLEDs by solution process.

### Keywords

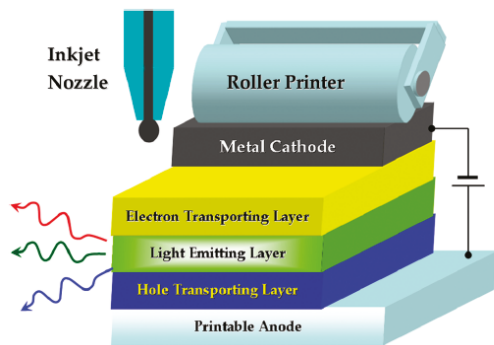
Organic light-emitting diodes, Light-emitting materials, Solution process, Hole transporting materials, Electron transporting materials.



\*Corresponding author: [asoleimani@icrc.ac.ir](mailto:asoleimani@icrc.ac.ir)

## ۱- مقدمه

روش انحلالی اعمال شوند. علاوه بر این، مشکلات بین لایه‌های لایه‌های HTL/EML و EML/ETL و الکترودها/EML نیز باید حل شود. در نتیجه، توسعه مواد محلول الکترودی و نیمه هادی‌های موظف آلی (شبکه‌ای کردن<sup>۱۴</sup> نیمه‌هادی‌های آلی و مواد محلول در آب و الکل) [۱۳، ۱۴]، با قابلیت استفاده در فرآیند انحلالی که برای اعمال لایه‌ها بر روی هم، بدون اختلاط آنها با یکدیگر، مناسب باشد، یک موضوع مهم می‌باشد. در حال حاضر به دلیل توسعه مداوم در تحقیقات، نتایج دلگرم‌کننده‌ای در این زمینه به دست آمده است [۱۵]. با استفاده از این تحقیقات، دیوده‌های نورتاب قابل چاپ، با موفقیت به دست آمده‌اند. از طریق تحقیقات بیشتر، ایده‌های ارائه شده باید توانایی سازگاری استفاده در فناوری‌های صنعتی از جمله فرآیندهای لایه به لایه<sup>۱۵</sup> یا چاپ جوهرافشان را داشته باشند، تا منجر به گشایش فرصت‌های تجاری‌سازی جهت ساخت دیوده‌های نورتاب آلی توسط فرآیند انحلالی گردند. در این مقاله، تحولات اخیر از مواد و روش‌ها به منظور تحقق دیوده‌های نورتاب آلی بر اساس روش انحلالی بررسی می‌شود و همچنین بر استفاده از روش انحلالی در لایه‌های HTL و EML و ETL تمرکز می‌گردد و مروری بر برتری‌های استفاده از مواد ساطع‌کننده نور به روش انحلالی، خواهد شد.



شکل ۱- شمای ساختاری دیوده‌های نورتاب آلی با فرآیندپذیری محلولی [۱۱].

## ۲- مواد انتقال‌دهنده/تزریق‌کننده حفره و الکترون

به منظور دستیابی به بازده قدرتی بالا<sup>۱۶</sup> (PE) در دیوده‌های نورتاب آلی، انتقال و تزریق بار الکتریکی به شکل موثر و متوازن، لازم و ضروری است. لایه HTL و ETL به منظور بهبود تزریق بار از آند و کاتد استفاده می‌شوند. بسیاری از مواد مورد استفاده در این لایه‌ها، توسط روش تبخیر حرارتی<sup>۱۷</sup> اعمال می‌شوند، ولی بعضی از آنها به روش انحلالی نیز قابل استفاده می‌باشند. از آنجا که مواد مورد استفاده در لایه انتقال الکترون و حفره و مواد مورد استفاده در لایه ساطع‌کننده نور، در حلال‌های آلی (از جمله کلروبنزن یا p-زایلن) دارای حلالیت مشابه می‌باشند، در روش انحلالی مخلوط‌شدن لایه‌ها و یا تحلیل لایه‌ها در هم‌دیگر مشکل اساسی

تحقیقات در دانشگاه و صنعت، از زمان کشف دیوده‌های نورتاب کوچک مولکول و پلیمری، در محدوده وسیعی از نمایشگرهای بزرگ صفحه تخت و صفحه‌های نوری حالت-جامد<sup>۱</sup>، به شکل جدی افزایش یافته است [۱، ۲]. صفحه نمایش تلفن، نمایشگر رایانه و نمایشگر تلویزیون اندازه بزرگ و صفحه نمایش ساعت از جمله کاربردهای دیوده‌های نورتاب آلی<sup>۲</sup> است. از جمله بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان این فناوری شرکت‌های سامسونگ<sup>۳</sup>، نوکیا<sup>۴</sup> و ال جی<sup>۵</sup> هستند. از دیگر کاربردهای مهم فناوری دیوده‌های نورتاب آلی، استفاده به عنوان لامپ‌های روشنایی و تزئینی ساختمانی و خیابانی است و از شرکت‌های بزرگ تولیدکننده این لامپ‌ها شرکت اسرام<sup>۶</sup> است. مواد نیمه‌هادی آلی در عملکرد دیوده‌های نورتاب آلی، نقش بسیار مهمی دارند. در چند دهه گذشته تلاش‌های بسیاری در طراحی و سنتز مواد نیمه‌هادی آلی و مواد نوین (مانند کوچک مولکول‌ها [۳، ۴]، پلیمرهای مزدوج<sup>۵</sup> [۵])، پلیمرهای شاخه‌ای دندریمر [۶، ۷] (غیره) صورت گرفته است. در میان آنها، پلیمرهای مزدوج به علت قابلیت استفاده در فرآیند انحلالی<sup>۸</sup>، به عنوان بهترین گزینه در نظر گرفته می‌شوند. بعد از پلیمرها، دندریمرها، یکی دیگر از دسته‌های مهم بزرگ مولکول‌ها بودند که با موفقیت در روش انحلالی جهت تهیه دیوده‌های نورتاب آلی استفاده شدند. پلیمرهای مزدوج و دندریمرها، فرآیندپذیری انحلالی بهتری را نسبت به کوچک مولکول‌ها در ساخت دیوده‌های نورتاب آلی خود نشان می‌دهند. اخیراً با طراحی نوین در ساختار مولکول یا راهبردهای فرآوری، فرآیند انحلالی جهت تهیه دیوده‌های نورتاب آلی کوچک مولکول عملکرد قابل توجهی را نسبت به روش لایه نشانی تحت خلا<sup>۹</sup> از خود نشان داده‌اند. اگر چه پیشرفت‌های فوق‌العاده‌ای در توسعه فرآیند انحلالی برای مواد نیمه‌هادی آلی انجام شده است، ولی هنوز چالش‌های بزرگی برای تحقق کامل این فرآیند جهت ساخت دیوده‌های نورتاب آلی وجود دارد [۸، ۹]. جهت اطمینان از عملکرد خوب دیوده‌های نورتاب آلی، ساخت وسیله‌ای که ساختار چند لایه‌ای داشته باشد، نیاز است. به طور معمول این وسیله، شامل یک لایه آند رسانا و شفاف ایندیم اکسید قلع<sup>۱۰</sup>، لایه انتقال/تزریق حفره (HTL)<sup>۱۱</sup>، لایه ساطع‌کننده نور (EML)<sup>۱۲</sup> و یک لایه انتقال/تزریق الکترون (ETL)<sup>۱۳</sup> و یک کاتد فلزی می‌باشد (شکل ۱) [۱۰-۱۲]. بنابراین برای تحقق کامل فرآیند انحلالی جهت ساخت این وسیله، لایه آند و کاتد نیز باید به

<sup>1</sup> Solid-State

<sup>2</sup> Organic Light-Emitting Diodes

<sup>3</sup> Samsung

<sup>4</sup> Nokia

<sup>5</sup> LG

<sup>6</sup> OSRAM

<sup>7</sup> Conjugate

<sup>8</sup> Solution Process

<sup>9</sup> Vacuum evaporation

<sup>10</sup> ITO

<sup>11</sup> Hole transporting/injection layer

<sup>12</sup> Emissive layer

<sup>13</sup> Electron transporting/injection layer

<sup>14</sup> Cross link

<sup>15</sup> Roll-to-roll

<sup>16</sup> Power efficiency

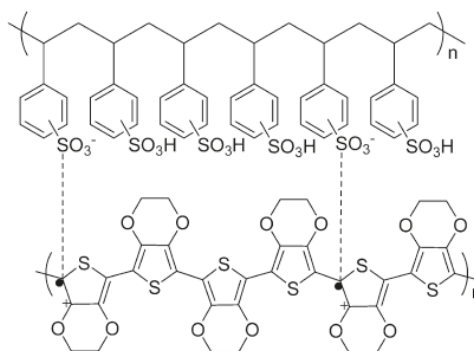
<sup>17</sup> Thermal evaporation

تلاش‌های بسیاری در توسعه مواد شبکه‌ای که بعد از عملیات حرارتی و یا نوری لایه‌ای با مقاومت بسیار عالی در برابر حلال‌ها ایجاد می‌کنند، صورت گرفته است [۱۲، ۱۸]. ساده‌ترین روش برای توسعه مواد شبکه‌ساز در لایه HTL، استفاده از گروه‌های موظف شبکه‌ساز در مولکول‌های متداول، مانند: [تری متیل فنیل]- بی فنیل- دی آمین<sup>۲</sup>، [۴ و بیس(ان-۱- نفتیل-۱)-ان-۱- فنیل آمینو] - بی فنیل<sup>۳</sup>، [تری (کربازول) تری فنیل آمین<sup>۴</sup>] و غیره که در این لایه HTL استفاده می‌شوند، است. با استفاده از گروه‌های مختلف موظف، مانند گروه‌های تری فلورو وینیل اتر<sup>۵</sup> [۱۹]، استایرن<sup>۶</sup> [۲۰]، سیلوکسان<sup>۷</sup> [۲۱]، اگزتان<sup>۸</sup> [۲۲]، آکریلات<sup>۹</sup> [۲۳] و غیره، تعداد زیادی از مواد HTL شبکه‌ای، توسعه یافته‌اند. یکی از مزایای اصلی مواد انتقال‌دهنده الکترون شبکه‌ساز، استفاده مستقیم آنها به صورت لایه به لایه بدون اینکه لایه‌ها در فرآیند انحلالی با هم مخلوط شوند، است. در نتیجه، چندین لایه متفاوت انتقال حفره که باعث تغییر تدریجی سطح انرژی HOMOs می‌گردد می‌تواند به راحتی در یک دیود نورتاب آلی، به منظور تقویت لایه تزریق/انتقال حفره، به کار برده شود. برای مثال موادی بر پایه گروه‌های تری فلورو وینیل اتر PS-TPD-TFV و TriTFA-TCTA، به عنوان تقویت‌کننده لایه HTL در یک دیود نورتاب آلی آبی فسفرسانس<sup>۱۰</sup> با ساختار ITO/PS-TPD-TFV/TriTFA-TCTA/10%Fr6(PVK)/TPBI/CsF/Al NO<sup>۱۱</sup>SbF<sup>۶</sup> مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴]. در یک دیود نورتاب از<sup>۱۱</sup> QUPD<sup>۱۱</sup>، به عنوان لایه اول انتقال حفره و ماده OTPD<sup>۱۲</sup> دوپ شده با QUPD<sup>۱۱</sup>، به عنوان لایه دوم انتقال حفره، استفاده شده است. نهر<sup>۱۳</sup> و میرهولز<sup>۱۴</sup> و همکارانشان یک سری پلیمرهای الکتروفوسفرسانس با بازده بالا جهت استفاده در دیودهای نورتاب گزارش کرده‌اند [۲۵]. استفاده از OTPD شبکه‌ساز به همراه QUPD دوپ شده، نه تنها باعث قوت لایه انتقال حفره در HTL می‌شود بلکه به عنوان یک لایه جداگانه، از خاموش‌شدگی لایه ساطع‌کننده نور EML جلوگیری می‌کند. دیودهای نورتاب دوپ شده با یک عامل تقویت‌کننده انتقال حفره، عملکرد قابل ملاحظه‌ای را در مقایسه با دیودهای نورتاب دوپ نشده، از خود نشان می‌دهند. برای مثال، دیودهای نورتاب آلی فسفرسانس ساطع‌کننده نور سبز بر پایه Ir(mppy)<sub>3</sub>، با ساختار (ITO/HTL/PVK:PBD:Ir(mppy)<sub>3</sub>/CsF/Al)، در زمانی که از PEDOT:PSS/MUPD به عنوان لایه انتقال حفره، استفاده می‌شود بازده نورتابی ۴۰ cd/A و بازده قدرت آن ۳۸ lm/W می‌باشد.

است. بنابراین، ساخت دیودهای نورتاب آلی چند لایه از طریق فرآیند انحلالی دارای چالش است. در حال حاضر دو راه برای حل این مشکل وجود دارد: اولین روشی که توسعه یافته است، استفاده از شبکه‌ای کردن مواد، می‌باشد به طوری که ایجاد شبکه در یک لایه، از فرسایش آن لایه در مقابل اعمال لایه بعدی جلوگیری می‌کند. دومین روشی که توسعه یافته است، استفاده از مواد قابل انحلال در آب/الکل می‌باشد، به طوری که لایه‌های مجاور می‌توانند با حلال‌های متعامد، اعمال شوند تا مشکل مخلوط شدن لایه‌ها از بین برود [۱۴، ۱۳].

## ۲-۱- مواد انتقال‌دهنده حفره با قابلیت شبکه‌ای شدن

پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونیت<sup>۱</sup> (PEDOT:PSS) (شکل ۲)، دارای خاصیت هدایتی نسبتاً بالا و ثبات خوب و تقریباً شفاف می‌باشد. علاوه بر این، PEDOT:PSS یک پلی الکترولیت امولسیون پراکنده در آب با خواص خوب تشکیل فیلم است، به طوری که، زمانی که لایه EML با حلال آلی با قطبیت کم (مانند تولوئن، کلروفرم، و غیره) حل شود و سپس بر روی لایه حاوی PEDOT:PSS اعمال گردد، فرسایشی بین لایه EML و PEDOT:PSS اتفاق نمی‌افتد. رسانایی فیلم‌های نازک PEDOT:PSS را می‌توان با تغییر نسبت بین PEDOT و PSS و یا کنترل ساختار فیلم تغییر داد. می‌توان PEDOT:PSS بسیار رسانا را به طور مستقیم به عنوان آند بدون نیاز به ITO استفاده کرد. در نتیجه، PEDOT:PSS به شکل گسترده‌ای به عنوان لایه انتقال حفره در دیودهای نورتاب آلی به کار برده می‌شود [۱۶].

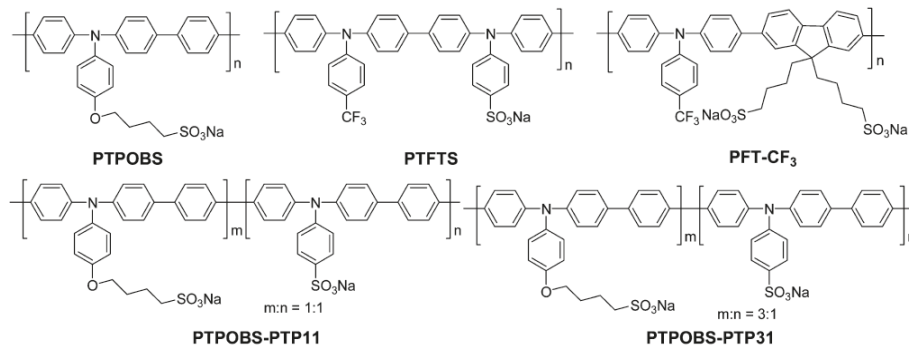


شکل ۲- ساختار PEDOT:PSS [۱۶]

اگرچه چندین مشکل جهت استفاده از PEDOT:PSS به عنوان لایه HTL وجود دارد، به عنوان مثال، اسیدی بودن بالای آن باعث خوردگی آند ITO می‌شود [۱۷]. علاوه بر این، این سوال هنوز به قوت خود باقی است که آیا PEDOT:PSS به عنوان یک لایه انتقال‌دهنده حفره، توانایی کافی برای مسدود کردن الکترون‌ها را دارد یا نه؟ در راستای دستیابی به مواد HTL بهتر برای ساخت دیودهای نورتاب آلی به روش انحلالی،

<sup>۱</sup> Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonic acid)

<sup>۲</sup> N,N-(3-methyl-phenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine (TPD)  
<sup>۳</sup> 4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)  
<sup>۴</sup> Tri(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA)  
<sup>۵</sup> Trifluorovinyl ether  
<sup>۶</sup> Styrene  
<sup>۷</sup> Siloxane  
<sup>۸</sup> Oxetane  
<sup>۹</sup> Acrylate  
<sup>۱۰</sup> Phosphorescent  
<sup>۱۱</sup> N<sub>4</sub>N<sub>4</sub>'-Bis(4-(6-((3-ethyloxy-3-yl)methoxy)hexyloxy)phenyl)-N<sub>4</sub>N<sub>4</sub>'-bis(4-methoxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamine  
<sup>۱۲</sup> N<sub>4</sub>N<sub>4</sub>'-Bis(4-(6-((3-ethyloxy-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-N<sub>4</sub>N<sub>4</sub>'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine  
<sup>۱۳</sup> Neher  
<sup>۱۴</sup> Meerholz



شکل ۳- ساختار مولکولی مواد HTL/انحلال پذیر در آب/الکل [۲۶].

جلوگیری می کنند. بنابراین تمام این پلیمرها می توانند سازگاری خوبی را با دیگر لایه ها در ساختار چند لایه ای دیودهای نورتاب پلیمری داشته باشند. با تغییر گروه های جانبی در تری فنیل آمین، سطوح انرژی این پلیمرها کنترل می شود. سطوح انرژی LUMO این پلیمرها نشان می دهد که وقتی آنها به عنوان لایه انتقال حفره HTL در دیودهای پلیمری استفاده می شوند، خاصیت نگه داشتن الکترون را از خود نشان می دهند. خصوصیات این پلیمرهای به عنوان لایه انتقال حفره در دیودهای نورتاب پلیمری با ساختار (ITO/HTL/PFO-DBT15/Ba/Al) که توسط پلیمر (PFO-DBT15) در لایه ساطع کننده نور قرمز نشر می کنند و یا با ساختار (ITO/HTLs/PFO-) (BT15/Ba/Al) هنگامی که توسط پلیمر (PFO-BT15) در لایه ساطع کننده نور، نور سبز نشر می کنند، مورد بررسی قرار گرفته است. این دیودهای نورتاب آلی، با دیود مرجعی که لایه انتقال حفره آن PEDOT:PSS باشد، مقایسه می شوند. در تمامی این وسیله ها، طیف الکترو لومینسانس<sup>۹</sup> (EL) صرف نظر از مواد استفاده شده در لایه انتقال حفره، مشابه طیف پلیمر موجود در لایه ساطع کننده نور است. این نشان می دهد که ترکیب الکترون و حفره، به درستی در لایه ساطع کننده نور، رخ می دهد. دیودهای نورتاب پلیمری که در آنها در لایه های انتقال دهنده حفره HTL از مواد تازه توسعه یافته، استفاده می شود، ویژگی های عملکردی بهتری از قبیل ولتاژ مورد نیاز کمتر، روشنایی<sup>۱۰</sup> بیشتر و افزایش بازده کوانتومی خارجی<sup>۱۱</sup> (EQE) نسبت به مرجعی که در آن ITO به تنهایی به عنوان آند و PEDOT:PSS به عنوان HTL استفاده شده است، از خود بروز می دهند. به طور مثال ولتاژ مورد نیاز در ساختار لایه ای ITO/PTFTS/PFO-DBT15/Ba/Al، ۳/۲ ولت است، در حالی که ولتاژ مورد نیاز در دیودی که در آن از ITO به تنهایی به عنوان آند استفاده می شود ۶/۲ ولت است و در دیودی که PEDOT:PSS به تنهایی به عنوان HTL استفاده می شود، ۳/۶ ولت است.

اما در صورت استفاده از QUPD/OTPD دوپ شده، به عنوان تقویت کننده لایه انتقال حفره HTL، بازده نورتابی و بازده قدرت آن به ترتیب، به ۶۷ cd/A و ۶۵ lm/W افزایش می یابد. نظیر همین اتفاق در لایه ساطع کننده نور قرمز در دیودهای نورتاب آلی فسفرسانس نیز دیده می شود، که بازده نورتابی و قدرت آن به ترتیب، ۱۱/۷ cd/A و ۱۰/۷ lm/W می باشد [۲۵].

## ۲-۲- مواد انتقال دهنده حفره محلول در آب/الکل

علاوه بر مواد شبکه ساز مورد استفاده در لایه انتقال حفره HTL، مواد نوین محلول در آب/الکل نیز، جهت استفاده در لایه انتقال حفره توسعه یافته اند. این مواد محلول به علت حلالیت منحصر به فردشان، در برابر لایه ساطع کننده نور (EML) دارای مقاومت فرسایشی می باشند، در نتیجه باعث بازده بالای دیودهای نورتاب آلی می گردند. متداول ترین پلیمرهای مورد استفاده در لایه ساطع کننده نور دیودهای نورتاب پلیمری، پلی [۲-متوکسی-۵-اتیل هگزیلوکسی]-(۴-فنیلین وینیلین)<sup>۱</sup> و پلی [۲-(۴-۳،۷-دی متیلوکسی) فنیل-۴-فنیلین وینیلین]<sup>۲</sup> هستند که در حلال های بسیار قطبی، حل نمی شوند. بنابراین، استفاده از مواد محلول در آب/الکل در لایه انتقال دهنده بار در ساخت دیودهای نوری چند لایه ای که از پلیمرهای مزدوج در لایه ساطع کننده نورشان استفاده شده است، به طور گسترده دیده می شود. شی و همکارانش<sup>۳</sup>، استفاده از یک سری پلی الکترو لیت های مزدوج بر پایه تری فنیل آمین<sup>۴</sup> را در لایه انتقال دهنده حفره HTL در دیودهای نورتاب پلیمری، گزارش کرده اند (شکل ۳) [۲۶، ۲۷]. گروه های سولفونات در میان این پلیمرها باعث حلالیت خوب آنها در حلال های قطبی می گردد که از فرسایش لایه انتقال دهنده حفره در مقابل حلال های آلی غیرقطبی (مانند تولوئن<sup>۵</sup>، کلروبنزن<sup>۶</sup> و غیره) به کار رفته در لایه ساطع کننده نور EML

<sup>6</sup> Chlorobenzene

<sup>7</sup> Polymer poly(9,9-dioctylfluorene-co-4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole)

<sup>8</sup> Polymer poly(9,9-dioctylfluorene-co-2,1,3-benzothiadiazole)

<sup>9</sup> Electroluminescence

<sup>10</sup> Brightness

<sup>11</sup> External Quantum Efficiency (EQE)

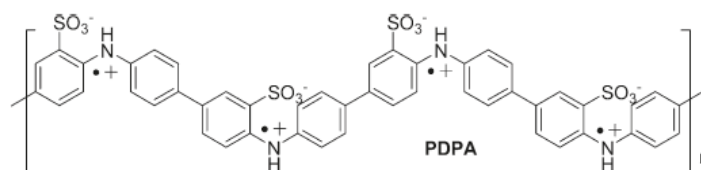
<sup>1</sup> Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)

<sup>2</sup> Poly[2-(4-(30,70-dimethyloctyloxy)-phenyl)-p-phenylenevinylene] (P-PPV)

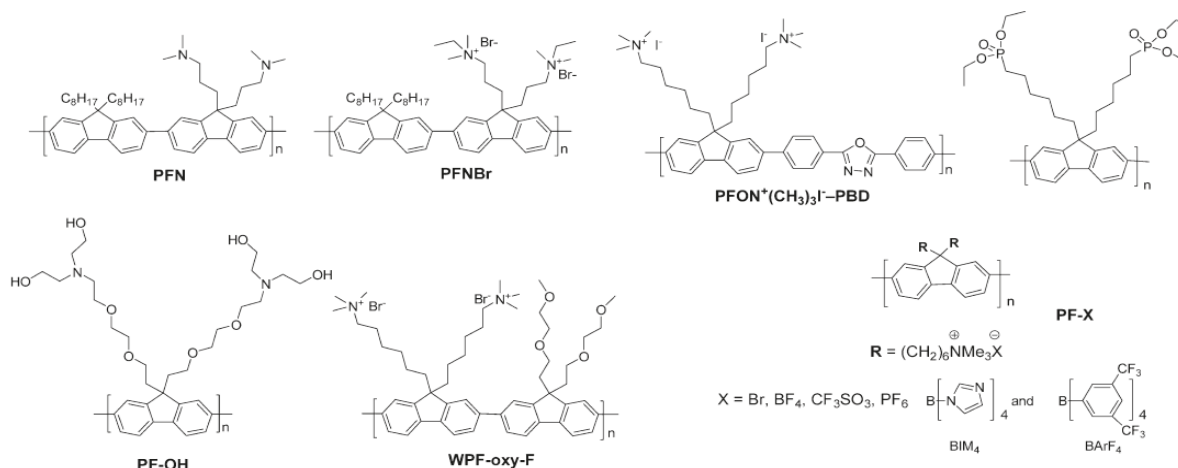
<sup>3</sup> Shi

<sup>4</sup> Triphenylamine

<sup>5</sup> Toluene



شکل ۴- ساختار مولکولی پلی (دی فنیل آمین) سولفونات [۲۹].



شکل ۵- ساختار مولکولی پلیمرهای مزدوج ETL [۱۵]

به حالت دوپ نشده از خود نشان می‌دهد (شکل ۴).

### ۲-۳- مواد انتقال‌دهنده الکترون محلول در آب / الکل

توسعه مواد انتقال‌دهنده الکترون، جهت استفاده در دیودهای نورتاب آلی ساخته شده توسط فرآیند انحلالی، بر روی سنتز پلیمرهای نوین مزدوج با حلالیت کاملاً متعادل با لایه فعال (ساطع‌کننده نور)، متمرکز شده است [۱۲، ۱۳]. کائو و همکارانش<sup>۳</sup>، برای اولین بار از پلی فلوتورن<sup>۴</sup> عامل‌دار شده با آمینو و آمونیم به عنوان مواد انتقال‌دهنده الکترون محلول در آب/الکل در دیودهای نورتاب پلیمری، استفاده کرده‌اند که این مواد عملکرد بالایی نیز داشتند [۲۹-۳۲]. پس از آن توجه بیشتری در این زمینه توسط گروه‌های دیگر، صورت گرفت، که منجر به توسعه سریع پلیمرهای مزدوج محلول در آب/الکل به عنوان مواد انتقال‌دهنده الکترون ETL و درک عمیق‌تری بر سازوکار وسیله‌های مربوط به آنها گردید [۳۳-۴۱، ۱۳، ۱۴]. شکل ۵ تعدادی از پلیمرهای مزدوج محلول در آب/الکل را به عنوان مواد ETL نشان می‌دهد، که دارای یک زنجیره اصلی مزدوج و گروه استخلافی قطبی متصل به آن هستند. زنجیره اصلی مزدوج، رسانایی خوبی را برای انتقال بار ایجاد می‌کند و گروه‌های جانبی قطبی، انحلال‌پذیری خوبی را در حلال‌های بسیار قطبی (مانند متانول و

بازده کوانتومی خارجی (EQE) با شدت جریان  $0.33 \text{ mA/cm}^2$  از  $0.3\%$  در حالتی که تنها از ITO به عنوان آند استفاده می‌شود، و از  $0.9\%$  در حالتی که تنها از PEDOT:PSS به عنوان HTL استفاده می‌شود، به  $1.5\%$  در حالتی که از PTFTS به عنوان لایه انتقال حفره استفاده شده باشد، افزایش می‌یابد. بهبود قابل توجه در عملکرد این وسیله‌ها، عمدتاً به علت تزریق بسیار بهتر حفره (HOMO پایین تر) و توانایی نگه‌داشتن الکترون (LUMO بالاتر) در این مواد توسعه یافته نسبت به PEDOT:PSS و ITO به تنهایی می‌باشد. علاوه بر این، سطح انرژی این مواد توسعه یافته HTL، با کنترل نسبت تری فنیل آمین‌های مختلف بر روی زنجیره اصلی پلیمر، تنظیم می‌شود. با افزایش نسبت واحدهای تری فنیل آمین سولفونیت در PTPOBS، سطح انرژی HOMO از  $5.08 \text{ eV}$  به  $5.10 \text{ eV}$  در PTPOBS-PTP11 و به  $5.16 \text{ eV}$  در PTP31-PTPOBS تغییر پیدا می‌کند. هم‌چنین هر دو PTPOBS-PTP11 و PTP31-PTPOBS عملکرد بهتری را نسبت به زمانی که PEDOT:PSS به تنهایی در HTL به کار رفته، نشان می‌دهند. لی و همکارانش<sup>۱</sup>، از عملکرد خوب پلی (دی فنیل آمین) سولفونات (PDPA)، به عنوان HTL در دیودهای نورتاب پلیمری گزارش داده‌اند [۲۸]. پلی (دی فنیل آمین) سولفونات به عنوان یک پلیمر هادی خود دوپ‌شونده است، که به‌طور معمول رسانایی بیشتری را نسبت

<sup>3</sup> Cao

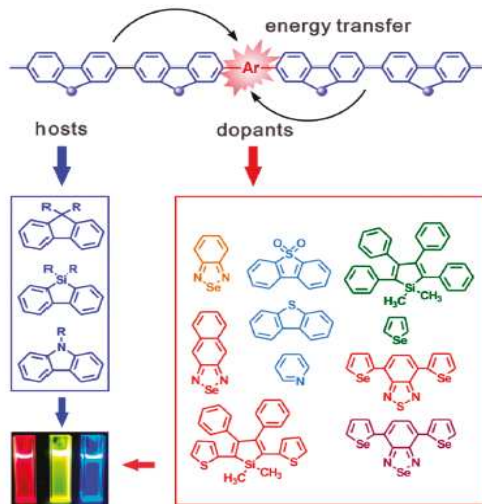
<sup>4</sup> Polyfluorene

<sup>1</sup> Li

<sup>2</sup> Sulfonated poly(diphenylamine)

### ۳-۱- پلیمرهای مزدوج ساطع کننده نور

پلیمرهای مزدوج، به علت ویژگی ذاتی خود بیشتر از هر لایه دیگری جهت استفاده در فرآیند انحلالی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. سنتز، شناسایی و خواص نوری الکترونیکی<sup>۵</sup> این مواد قبلاً مورد بررسی واقع شده و در اینجا به جزئیات آنها پرداخته نمی‌شود [۵]. در این بخش ما در توسعه پلیمرهای ساطع کننده نور با بازده بالا و تحقق بخشیدن به ساختار چند لایه دیویدهای نورتاب آلی توسط آن‌ها، متمرکز می‌شویم. اگر چه بسیاری از پلیمرهای نورتاب سبز و قرمز با بازده بالا با موفقیت جهت استفاده در دیویدهای نورتاب سنتز شده‌اند، اما توسعه بسیار کارآمد پلیمرهای نورتاب آبی دشوار است [۴۴-۴۲]. در اکثر موارد، پلیمرهای همگن نورتاب آبی، در محلول یک گاف - انرژی<sup>۶</sup> (تفاوت انرژی بین پیوند ظرفیت و پیوند رسانا) بزرگ و نور خالص آبی منتشر می‌کنند و زمانی که فیلم‌های نازک آن با UV تحریک می‌شوند، به علت تجمع<sup>۷</sup> اکسیمر<sup>۸</sup> (برانگیختگی مولکول دو اتمی) یا نقص ساختاری، نوری با ثبات رنگی و بازده روشنایی کم تولید می‌کنند [۴۶، ۴۵]. علی‌رغم بازده پایین دیوید نورانی، این مواد منتشر کننده نور آبی با گاف - انرژی بزرگ، می‌توانند با استفاده از راهبرد میزبان-دوپنت نوری با بازده بالا، توسعه یابند (شکل ۶).



شکل ۶- ساختارهای پلیمرهای منتشر کننده نور آبی، سبز و قرمز بر اساس طراحی اتصال میزبان [۴۲].

پلی فلورون<sup>۹</sup> در میان پلیمرهای مزدوج، با توجه به بازده بالای فوتولومینسانس کوانتومی و خواص خوب شیمیایی و پایداری حرارتی، تحقیقات گسترده‌ای در مورد آن به عنوان ماده میزبان، صورت گرفته است [۴۲]. مشخص شد که با تلفیق کردن مقدار کمی از موادی با گاف-

اتانل و غیره) ایجاد می‌کند که باعث استفاده آنها در ساخت دیویدهای پلیمری به روش انحلالی چند لایه می‌گردد. به علاوه، این پلیمرهای مزدوج محلول در آب/الکل، مورد استفاده در لایه انتقال الکترون ETL، به طور قابل توجهی می‌توانند تزریق بار را از الکتروود فلزی با تابع کار بالا به لایه فعال آلی بهبود بخشند و باعث افزایش قابل توجه عملکرد وسیله شوند. در نتیجه، این پلیمرهای مزدوج نه تنها خصوصیات رایج مواد انتقال دهنده الکترون ETL، مانند توانایی انتقال الکترون/مسدود کردن حفره‌ها، از بین بردن بازدارندگی<sup>۱</sup> کاند و غیره را دارا هستند، همچنین می‌توانند تزریق الکترون را از فلزاتی با تابع کار بالا (مانند نقره، طلا، و غیره)، افزایش دهند، که یک راه برای تحقق کامل ساخت دیویدهای نورتاب آلی به روش انحلالی، می‌باشد [۱۵]. به طور مثال استفاده از کوپلیمر یک درمیان<sup>۲</sup> پلی (۹ و ۹ بیس(۳۰-ان و ان-دی متیل آمینو) پروپیل) ۲ و ۷ - فلورون- ۲ و ۷ (۹ و ۹) دی اکتیل فلورون<sup>۳</sup> PFN به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون در وسیله‌ای با ساختار لایه‌ای ITO/PEDOT:PSS/P-PPV/PFN/AU، منجر به بازده نورتابی وسیله ۱۱/۶ cd/A در ۳۶۴۸ cd/m<sup>2</sup> می‌شود که بسیار بالاتر از حالتی است که طلا به تنهایی به عنوان کاند (بازده نورتابی وسیله معادل ۰/۰۰۶ cd/A در ۰/۷۸ cd/m<sup>2</sup> است) استفاده شده است [۳۲]. مطالعات فیزیکی وسیله نشان داد که این خصوصیت منحصر به فرد، مربوط به تشکیل یک دو قطبی بین پلیمر مزدوج محلول در آب/الکل ETL و کاند فلزی است در حالیکه یون‌های متقابل<sup>۴</sup> نیز نقش مهمی در تزریق الکترون از مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلی الکترولیت‌های مزدوج دارند [۱۴]. این ویژگی تزریق الکترون منحصر به فرد، امکان استفاده کاند فلزی (مانند خمیر نقره) محلول فرآوری شده در دیویدهای نورتاب آلی با بازده بالا را فراهم کرد که منجر به تحقق کامل ساخت دیویدهای نورتاب آلی به روش انحلالی می‌گردد [۱۵].

### ۳- روش انحلالی برای ساخت مواد ساطع کننده نور

مواد آلی ساطع کننده نور را می‌توان به مولکول‌های کوچک، پلیمرها و دندریمرها تقسیم کرد. در اغلب موارد، دیویدهای نورتاب آلی بر اساس کوچک مولکول‌ها از طریق لایه نشانی تحت خلا، تولید می‌شوند، در حالی که به کار بردن روش انحلالی در مورد این مواد با توجه به اینکه این مواد در هنگام خشک شدن حلال، به تبلور بسیار بالاتر گرایش دارند، معمولاً دشوار است. با وجود این، مشخص شد که کوچک مولکول‌ها می‌توانند فیلم‌های خوبی را در شرایط مناسب تشکیل دهند. در این بخش ما به طور خلاصه، پیشرفت‌های حاصل در مواد ساطع کننده را بررسی خواهیم کرد.

<sup>5</sup> Optoelectronic

<sup>6</sup> Band-gap

<sup>7</sup> Aggregate

<sup>8</sup> Excimer

<sup>9</sup> Polyfluorenes

<sup>1</sup> Quenching

<sup>2</sup> Alternative

<sup>3</sup> Poly [(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]

<sup>4</sup> Counterions

که قابلیت شبکه‌ای شدن را ندارند، عملکرد قابل قبول تری را ارائه می‌دهند به طوری که روشنایی موثر آنها به ترتیب  $3 \text{ cd/A}$  و  $1 \text{ cd/A}$  می‌باشد. فسفرسانس ساطع کننده نور نارنجی با قابلیت شبکه‌ای شدن به عنوان دو پنت و میزبان، بعداً توسعه یافتند که بالاترین روشنایی موثر آن ها  $18/4 \text{ cd/A}$  در ولتاژ اعمالی ۵ ولت و تابندگی (مستقل از نوع رنگ است)  $100 \text{ cd/m}^2$  گزارش شده است [۷۱]. این نکته نیز لازم به ذکر است که آغازگرهای نوری که در طی فرآیند شبکه‌ای شدن نوری استفاده می‌شوند، رادیکال کاتیونی ایجاد می‌کنند که به صورت بالقوه باعث فرونشاند الکترو لومینسانس می‌شوند. بنابراین در روش‌های جدید شبکه‌ای شدن نوری، به استفاده کمتر یا بدون آغازگرهای نوری پی برده‌اند که این کار باعث بهبود عملکرد و طول عمر مواد ساطع کننده نور شبکه شونده، می‌شود. به عنوان نمونه، کوهن و همکارانش<sup>۸</sup>، بسپارش کاتیونی حلقه باز CROP<sup>۹</sup> را که فرآیند شبکه‌ای شدن در آن بدون نیاز به آغازگر نوری انجام می‌گردید را توسعه دادند [۷۰]. دیوهای نورتاب پلیمری که مواد ساطع کننده نور آنها به روش بسپارش کاتیونی حلقه باز تشکیل شده باشند در مقایسه با دیوهای نورتاب پلیمری که مواد ساطع کننده نور آنها به روش شبکه‌ای شدن سنتی تشکیل شده باشند، عملکرد مشابهی دارند ولی طول عمر آنها برای ساطع کننده نور آبی با ضریب ۲ (از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ ساعت) بهبود یافته‌اند و برای ساطع کننده نور قرمز با ضریب ۳ (از ۲۰۰۰ به ۶۲۰۰ ساعت) افزایش یافته است. پلیمرهایی نظیر پلی آنیلین<sup>۱۰</sup>، پلی پیرول<sup>۱۱</sup> و پلی تیوفن<sup>۱۲</sup> که غالباً در دستگاه‌های الکترو کرومیک مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توانند نمونه‌های دیگری از مواد فعال ساطع کننده نور باشند که با عامل دار شدن مناسب، در دیوهای نورتاب آلی نیز استفاده شوند [۷۲].

### ۳-۲- دندریمرهای ساطع کننده نور و کوچک مولکول‌ها در روش انحلالی

دندریمرها، به علت پایداری خوب و ایجاد گرانیروی مناسب در حلال، می‌توانند به روش انحلالی مورد استفاده قرار گیرند [۶، ۷]. دندریمرها، در مقایسه با پلیمرهای خطی، به طور معمول به عنوان یک ساختار شاخه‌ای تعریف می‌شوند که دارای یک هسته<sup>۱۳</sup>، شاخه‌های کناری<sup>۱۴</sup> و گروه‌های سطحی<sup>۱۵</sup> است. کروموفور (رنگساز) ساطع کننده نور، به طور معمول به عنوان هسته دندریمرهای ساطع کننده نور مورد استفاده قرار می‌گیرند. این در حالی است که غالباً گروه‌های سطحی دندریمر مسئولیت بهبود انتقال بار و انحلال پذیری در حلال مناسب را بر عهده دارند. مطالعات

انرژی باریک (دوپنت) مانند  $1,3,4$ -benzoxadiazole<sup>۱</sup>،  $1,3,4$ -oxadiazole<sup>۲</sup> و  $1,3,4$ -oxadiazole<sup>۳</sup> و غیره در زنجیره اصلی پلی فلئورن (میزبان) یا مشتقات پلی فلئورن، می‌توان عملکرد دیود را به دلیل سازوکارهای به دام انداختن بار و انتقال انرژی، تا حد زیادی بهبود بخشید. با این روش پلیمرهای نورتاب آبی و سبز و قرمز با بازده بالا بر پایه پلی فلئورن معرفی گردیدند [۴۷-۵۶]. علاوه بر پلی فلئورن، پلی کربازول<sup>۴</sup> و پلی دی بنزوسیلول<sup>۵</sup> نیز به عنوان پلیمرهای دوپنت- میزبان ساطع کننده نور با بازده بالا استفاده می‌شوند [۵۷، ۵۸]. در مراحل بعدی، ترکیبات فسفرسانس به عنوان دوپنت به زنجیر اصلی یا شاخه‌های جانبی پلیمر میزبان، گنجانده شدند که باعث افزایش بازده وسیله گردیدند [۶۲-۵۹]. یک مزیت آشکار در کوپلیمرهای دوپنت- میزبان، این است که رنگ منتشر شده و عملکرد دیود نورتاب را می‌توان به راحتی با انتخاب گروه‌های دوپنت مختلف و کنترل نسبت دوپنت به میزبان، بدون نیاز به روش سنتز پیچیده، تنظیم کرد. یک ترکیب درصد خوب می‌تواند منجر به ایجاد رنگ سفید ایده آل گردد [۶۳]. بنابراین، تعداد زیادی از پلیمرهای نورتاب سفید برای کاربردهای منابع نوری حالت جامد توسعه داده شدند [۶۴]. اولین پیشنهاد، توسعه پلیمرهای ساطع کننده نور محلول در آب/الکل هستند، [۶۵، ۶۶، ۱۳] که با استفاده از مواد انتقال دهنده بار که در حلال‌های متداول آلی قابل حل هستند، می‌توان دیوهای چند لایه به روش انحلالی ساخت. پلیمرهای انحلال پذیر در آب/الکل، بر پایه پلی فلئورن عامل دار شده با آمونیم یا آمینو، توسط هوانگ و همکارانش<sup>۶</sup> توسعه یافتند [۶۷، ۶۸] و با موفقیت به عنوان لایه ساطع کننده نور در دیوهای نورتاب پلیمری مورد استفاده قرار گرفتند. ساطع شدن نور از پلیمرها را می‌توان با تلفیق کردن مونومرهای مختلف با گاف-انرژی باریک (دوپنت) به زنجیره اصلی مزدوج، تنظیم کرد. علاوه بر این، مشخص شد که این پلیمرها با فلزی با تابع کار بالا به عنوان کاتد، عملکرد مناسبی را نمایش می‌دهند. برای مثال: پلیمر نورتاب سبز، بالاترین بازده کوآنتومی ۳/۲۴٪ با تابندگی  $494 \text{ cd/cm}^2$  در چگالی جریان  $13 \text{ mA/cm}^2$  در دیودی با ساختار لایه‌ای ITO/PVK/Polymer/Al ارائه می‌دهد. این پدیده نشان می‌دهد که این پلیمرها دارای قابلیت و توانایی بهبود تزریق الکترون از کاتد فلز با تابع کار بالا می‌باشند. دومین پیشنهاد، توسعه پلیمرهای منتشرکننده نور با قابلیت شبکه‌ای شدن در برابر نور یا حرارت می‌باشد. به عنوان مثال گروهی از پلیمرهای شبکه‌شونده نوری به عنوان مواد ساطع کننده نور مورد استفاده در دیوهای نورتاب آلی توسط گروه میرهولز معرفی گردیدند [۶۹، ۷۰]. دیوهای نورتاب آلی بر پایه پلیمرهای ساطع کننده نور آبی و قرمز که قابلیت شبکه‌ای شدن را دارند، در مقایسه با پلیمرهایی

<sup>7</sup> Brightness

<sup>8</sup> Kohnen

<sup>9</sup> Cationic ring-opening polymerization

<sup>10</sup> Polyaniline

<sup>11</sup> Polypyrrole

<sup>12</sup> Polythiophene

<sup>13</sup> Core

<sup>14</sup> Surrounding dendrons

<sup>15</sup> Surface groups

<sup>1</sup> 2,1,3-benzothiadiazole

<sup>2</sup> 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole

<sup>3</sup> 2,1,3-benzoselenadiazole

<sup>4</sup> Polycarbazoles

<sup>5</sup> Polydibenzosiloles

<sup>6</sup> Huang



مولکول‌ها وجود دارد. سان و همکارانش<sup>۸</sup> از موفقیت در اعمال فیلم دندریمرهای چند لایه با تهنشت الکتروشیمیایی خبر دادند، [۸۶، ۸۷] اما با این حال، هنوز هیچ گزارشی از نمونه کامل شده دیویدهای نورتاب آلی، یافت نمی‌شود. ریمان و همکارانش<sup>۹</sup> [۸]، فرآیند انحلالی با بازده بالا در تهیه دیویدهای نورانی کوچک مولکول چند لایه بر پایه وزن مولکول پایین میزبان (بیس) (۹ و ۹-اسپیروبیفلورن-۲-ایل)-فنیل فسفانوئوکسید<sup>۱۰</sup> دوپ شده با کمپلکس فسفرسانس سبز ایریدیم<sup>۱۱</sup> گزارش کردند. با معرفی دو لایه انتقال حفره شبکه‌ای شده، بیشینه روشنایی موثر وسیله ۵۹ cd/A در ۲۰۰ cd/m<sup>2</sup> گزارش می‌شود. به تازگی یوک و همکارانش<sup>۱۲</sup>، دیویدهای نورانی کوچک مولکول فسفرسانس آبی را با بازده بالای قابلیت استفاده از فرآیند انحلالی طراحی کردند که در آن، لایه فعال، یک کوچک مولکول اسپیریوفلورن<sup>۱۳</sup> (SPPO13) بر پایه فسفین اکسید به عنوان میزبان، و ایریدیم (III) بیس (۲-۶ و ۴ دی فلوروفنیل)-پیریدینیت (N<sub>2</sub> و C<sub>2</sub>) پیکولینیت<sup>۱۴</sup> (Firpic) به عنوان ترکیب جفت شده به میزبان، با پوشش دورانی توسط الکل اعمال می‌شوند [۸۸]. استاكد<sup>۱۵</sup> با استفاده از کلروبنزن، لایه PVK:Firpic را اعمال کرد و به بیشینه روشنایی موثر ۲۳.۹ cd/A رسید. مشابه کار "هی" [۸۳]، SPPO13 و Firpic در اصل برای لایه نشانی تحت خلاء طراحی شده بودند، [۸۹] اما با این حال جالب توجه است که، هنگامی که به طور مستقیم با روش انحلالی (بدون اصلاح شیمیایی) مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از عملکردهای خود را حفظ می‌کنند.

#### ۴- نتیجه گیری

قابلیت استفاده نیمه‌هادی‌های آلی در فرآیند انحلالی سبب تحقق تولید دستگاه‌های الکترونیکی در اندازه بزرگ توسط فناوری پوشش دورانی و چاپگر جوهرافشان با هزینه کم شده است و همین قابلیت، مزیت اصلی وسیله‌های الکترونیکی آلی بر غیرآلی می‌باشد. برای توسعه روش انحلالی دیویدهای نورتاب آلی، تلاش‌های متعددی در راستای توسعه مواد ساطع کننده نور (EML) و مواد انتقال دهنده بار (ETL، HTL) صورت گرفته است که منجر به ارائه روش انحلالی در تنوع بالایی از نیمه‌هادی‌های آلی بر پایه انواع پلیمرها، دندریمرها و کوچک مولکول‌ها گردیده است. نیمه‌هادی‌های پلیمری و دندریمری، به دلیل ماکرومولکول بودن آنها گزینه‌های مناسبی برای واقعیت بخشیدن به تهیه دستگاه‌های الکترونیکی توسط فرآیند انحلالی هستند. از طرفی اخیراً نتایج جالبی اثبات می‌کند که نیمه‌هادی‌های بر پایه کوچک مولکول‌ها نیز می‌توانند فیلم‌های خوبی با روش انحلالی تحت شرایط مناسب، ایجاد کنند. اما با وجود تمام این تلاش‌ها

اولیه در مورد دندریمرهای ساطع کننده نور بر روی مواد فلئوروسنتی<sup>۱</sup> متمرکز شده است و ثابت شده است که دندریمر با نسل بالاتر، عملکرد بسیار بهتری را نسبت دندریمر نسل اول به نمایش می‌گذارد [۷۳]. علاوه بر این، تجمع هسته کروموفور ساطع کننده نور، به طور موثر با افزودن گروه‌های دندرون از بین می‌روند تا خلوص رنگ حاصله را تضمین کند. به منظور توسعه عملکرد بالای دندریمر ساطع کننده نور، از ترکیبات کمپلکس فسفرسانس به عنوان هسته دندریمر استفاده می‌شود. مزیت اصلی استفاده از دندریمرهای فسفرسانس این است که آن‌ها را بدون نیاز به هرگونه مواد میزبان، می‌توان از محلول بر روی زیرآیند تهنشت کرد [۷۴]. انواع جدید دندریمر ساطع کننده نور می‌تواند در انتشار نور سبز، بیشترین روشنایی موثر ۳۴/۷ cd/A و در انتشار نور قرمز ۹/۲ cd/A و در انتشار نور آبی ۵/۳ cd/A را از خود ارائه دهد [۷۵-۷۷]. به طور معمول کوچک مولکول‌های دیویدهای نورتاب آلی<sup>۲</sup>، به روش لایه نشانی تحت خلا [۱] و یا مخلوط شدن با پلیمر میزبان که بتوان آن را از طریق تهنشت انحلالی اعمال کرد، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷۸]. تلاش‌های بسیاری در جهت استفاده از کوچک مولکول‌های ساطع کننده نور به روش انحلالی، انجام گرفته است. برای مثال، گزارش شده است که ترکیبات گالیم دو هسته‌ای [۷۹] و یا کیلیت‌های آلومینیم [۸۰] می‌توانند به روش انحلالی، به عنوان ماده ساطع کننده نور بر پایه دیویدهای نورتاب کوچک مولکول‌ها به کار روند. ژو و همکارانش<sup>۳</sup> مجموعه‌ای از کوچک مولکول‌های فلورسانس ساطع کننده نور آبی و قرمز بر پایه دندریمری مانند مشتقات آنتراسن<sup>۴</sup> [۸۱] و مشتقات بنزوتیادiazول<sup>۵</sup> [۸۲] را معرفی کردند. با معرفی گروه‌های جانبی بزرگ دندرین، تبلور فیلم نازک در حین خشک شدن حلال، متوقف می‌شود. به این ترتیب، تمام این مواد می‌توانند فیلم‌های بی‌شکل پایدار با ثبات ساختاری بسیار عالی و بازده فوتولومینسانس خوب، توسط روش انحلالی تشکیل دهند. به تازگی هی و همکارانش<sup>۶</sup>، روش انحلالی دیویدهای نورتاب کوچک مولکول را بر پایه ۴/۴- بیس [-N-(۱-فنیل)-N-(۱-فنیل-آمینو)-بی فنیل]<sup>۷</sup> (NPB) و Alq<sub>3</sub> را گزارش کردند [۸۳]. اگر چه عملکرد آن به اندازه دیویدهای نورتاب آلی تولید شده توسط روش لایه نشانی تحت خلا، بالا نیست، اما به گفته محققان، یک فیلم خوب از روش انحلالی مخلوط Alq<sub>3</sub>/NPB به دست می‌آید در حالی که در دیویدهای نورتاب آلی معمولی NPB و Alq<sub>3</sub> توسط روش لایه نشانی تحت خلا در لایه HTL و EML پوشش داده می‌شوند.

از طرف دیگر با گسترش روش نوین فرآیند انحلالی کوچک مولکول‌های میزبان، بازده بالای فرآیند انحلالی برای کوچک مولکول‌های فسفرسانس در روش انحلالی نیز معرفی شد [۸۴، ۸۵]. گزارش‌های نسبتاً کمی در تحقق ساختارهای چند لایه برای دندریمرها و روش انحلالی کوچک

<sup>8</sup> Son

<sup>9</sup> Rehmann

<sup>10</sup> Bis(9,9- spirobifluorene-2-yl)-phenylphosphaneoxide

<sup>11</sup> Ir

<sup>12</sup> Yook

<sup>13</sup> Spirobifluorene based phosphine oxide

<sup>14</sup> Iridium(III) bis (2-(4,6-difluorophenyl)- pyridinato-N,C2)

picolinate

<sup>15</sup> Stacked

۸۳

<sup>1</sup> Fluorescent

<sup>2</sup> smOLEDs

<sup>3</sup> Zhu

<sup>4</sup> 9,10-disubstituted anthracene derivatives

<sup>5</sup> 4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3- benzothiadiazole derivastives

<sup>6</sup> He

<sup>7</sup> 4,4-bis- [N-(1-naphthyl-1)-N-phenyl-amino]-biphenyl

سیستم‌های چند لایه، در حال توسعه هستند که روشی سودمند برای مهندسی سیستم چند لایه است. علاوه بر لایه‌های فعال که در مقاله حاضر به تفصیل به آن پرداخته شد برای تهیه کامل یک دیود، لایه‌های الکتروود نیز باید بررسی شوند. اما در این مقاله مجالی برای شرح الکتروودهای نورتاب آلی به روش انحلالی وجود ندارد و در مقاله دیگری به تفصیل به آن پرداخته می‌شود.

### ۵- قدردانی

بدینوسیله از سازمان بهره‌وری انرژی ایران (سابا) که حمایت مالی پروژه مربوطه را به عهده دارند تشکر و قدردانی می‌گردد.

نمونه‌های کمی وجود دارد که بتواند تمام این دستاوردها را در کنار یک دیگر جمع کند و به تهیه کامل دیودهای نورتاب آلی توسط فرآیند انحلالی واقعیت بخشد. یکی دیگر از چالش‌های اصلی این است که چرا دیودهای نورتاب آلی پلیمری (توسط یک فرآیند انحلالی) بازده کمتر از دیودهای نورتاب آلی کوچک مولکول (به روش لایه نشانی تحت خلا) دارند؟ علت آن دشواری‌های ساخت دیودهای نورتاب آلی چند لایه توسط یک فرآیند انحلالی است، به طوری که اعمال یک لایه، به ناچار روی لایه زیرین تاثیرگذار خواهد بود. طراحی درست سیستم چند لایه در جهت بهبود بازده دیودهای نورتاب آلی تهیه شده به روش انحلالی، در حد بازدهی دیودهای نورتاب آلی تهیه شده به روش لایه نشانی تحت خلا، یک امر مهم و حیاتی است. برای رسیدن به این مهم، نیمه‌هادی‌های شبکه شونده و محلول در آب/الکل، برای استفاده در

### ۶- مراجع

- C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 51, 913-915, 1987.
- J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. R. Brown, N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, "Light emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539-541, 1990.
- J. Anthony, "Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics", Chem. Rev. Vol. 106, 5028-5048, 2006.
- M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, "Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: The brick and mortar of organic electronics", Chem. Rev. 104(11), 4891-4946, 2004.
- A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, "Synthesis of light-emitting conjugated polymers for application for electroluminescent device", Chem. Rev., 109, 897-1091, 2009.
- J. Li, D. Liu, "Dendrimers for organic light-emitting diodes", J. Mater. Chem., 19, 7584-7591, 2009.
- S.-C. Lo, P. L. Burn, "Development of dendrimers: macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells", Chem. Rev., 107: 1097-1116, 2007.
- N. Rehmman, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker, S. Heun, "Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts", Appl. Phys. Lett., 91, 103507, 2007.
- L. D. Hou, L. Duan, J. Qiao, W. Li, D. Q. Zhang, Y. Qiu, "Efficient single layer solution-processed blue-emitting electrophosphorescent devices based on a small-molecule host", Appl. Phys. Lett., 92, 26:263301, 2008.
- A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, "Electron transport materials for organic light-emitting diodes", Chem. Mater. 2004, 16, 4556-4573.
- G. Hughes, M. R. Bryce, "Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices", J. Mater. Chem., 15, 94-107, 2005.
- F. Huang, Y.-J. Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, "Crosslinkable hole-transporting materials for solution processed polymer light-emitting diodes", J. Mater. Chem, 18, 4495-4498, 2008.
- F. Huang, H. B. Wu, J. B. Peng, W. Yang, Y. Cao, "Polyfluorene polyelectrolytes and their precursors processable from environment-friendly solvents (alcohol or water) for PLED applications", Curr. Org. Chem., 11, 1207-1219, 2007.
- F. Huang, H. B. Wu, Y. Cao, "Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron injection/transporting layer in optoelectronic devices", Chem. Soc. Rev. 39, 2500-2521, 2010.
- W. J. Zeng, H. B. Wu, C. Zhang, F. Huang, J. B. Peng, W. Yang, Y. Cao, "Polymer light-emitting diodes with cathodes printed from conducting Ag paste", Adv. Mater. 19:810-814, 2007.
- B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, Pielartzik, H. J. R. Reynolds, "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future". Adv. Mater. 12, 481-494, 2000.
- M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, M. J. A. de Voigt, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/ poly(styrenesulphonate) in polymer light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 77, 2255-2257, 2000.
- J. S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, J. H. Burroughes, "Spin-cast thin semiconducting polymer interlayer for improving device efficiency of polymer light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 87, 023506, 2005.
- S. Liu, X. Jiang, H. Ma, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, "Triarylamine-containing poly (perfluorocyclobutane) as hole-transporting material for polymer light-emitting diodes", Macromolecules, 33, 3514-3517, 2000.
- Y.-J. Cheng, M. S. Liu, Y. Zhang, Y.-H. Niu, F. Huang, J.-W. Ka, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, "Thermally cross-linkable hole-transporting materials on conducting polymer: synthesis, characterization, and applications for polymer light-emitting devices", Chem. Mater, 20, 413-422, 2008.
- J. G. C. Veinot, T. J. Marks "Toward the ideal organic light-emitting diode. the versatility and utility of interfacial tailoring by cross-linked siloxane interlayers", Acc. Chem. Res., 38, 632-643, 2005.
- P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, K. Meerholz, "New crosslinkable hole conductors for blue-phosphorescent organic light-emitting diodes", Angew. Chem., Int. Ed, 46, 4388-4392, 2007.
- B. Domercq, R. D. Hreha, Y.-D. Zhang, N. Larriveau, J. N. Haddock, C. Schultz, S. R. Marder, B. Kippelen, "Photopatternable hole-transport polymers for organic light-emitting diodes", Chem. Mater. 15, 1491-1496, 2003.
- Y. H. Niu, M. S. Liu, J. W. Ka, A. K. Y. Jen, "Thermally crosslinked hole transporting layers for cascade hole-injection and effective electron-blocking/exciton-confinement in phosphorescent polymer light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett.; 88:093505:1-093505:3, 2006.

25. X. H. Yang, D. C. Muller, D. Neher, K. Meerholz, "Highly efficient polymeric electrophosphorescent diodes", *Adv. Mater.* 18, (7), 948-954, **2006**.
26. W. Shi, S. Q. Fan, F. Huang, W. Yang, R. S. Liu, Y. Cao, "Synthesis of novel triphenylamine based conjugated polyelectrolytes and their application as hole transport layers in polymeric light emitting diodes", *J. Mater. Chem.* 16, 2387-2394, **2006**.
27. W. Shi, L. Wang, F. Huang, W. Yang, R. S. Liu, Y. Cao, "Anionic triphenylamine- and fluorene-based conjugated polyelectrolyte as a hole-transporting material for polymer light-emitting diodes", *Polym. Int.* 58, 373-379, **2009**.
28. C. Y. Li, T. C. Wen, T. F. Guo, S. S. Hou, "A facile synthesis of sulfonated poly(diphenylamine) and the application as a novel hole injection layer in polymer light emitting diodes", *Polym.* 49, 957-964, **2008**.
29. F. Huang, H. B. Wu, D. L. Wang, W. Yang, Y. Cao, "Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene", *Chem. Mater.* 16, 708-716, **2004**.
30. H. B. Wu, F. Huang, Y. Q. Mo, W. Yang, D. L. Wang, J. B. Peng, Y. Cao, "Efficient electron injection from a bilayer cathode consisting of aluminum and alcohol-/water-soluble conjugated polymers", *Adv. Mater.* 16, 1826-1830, **2004**.
31. F. Huang, L. T. Hou, H. B. Wu, X. H. Wang, H. L. Shen, W. Cao, W. Yang, Y. J. Cao, *Am. Chem. Soc.* 126, 9845-9853, **2005**.
32. H. B. Wu, F. Huang, J. B. Peng, Y. Cao, "High-efficiency electron injection cathode of Au for polymer light-emitting devices", *Org. Electron* 6:118-128, **2005**.
33. C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, "Recent applications of conjugated polyelectrolytes in optoelectronic devices", *Adv. Mater.* 20, 3793-3810, **2008**.
34. W. L. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, "Water/methanol-soluble conjugated copolymer as an electron-transport layer in polymer light-emitting diodes" *Adv. Mater.* 17, 274-277, **2005**.
35. G. Zhou, Y. X. Cheng, L. X. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang "Novel polyphenylenes containing phenol-substituted oxadiazole moieties as fluorescent chemosensors for fluoride ion", *Macromol.*, 38: 2148-2153, **2005**.
36. S. H. Oh, S. I. Na, Y. C. Nah, D. Vak, S. S. Kim, D. Y. Kim, "Novel cationic water-soluble polyfluorene derivatives with ion-transporting side groups for efficient electron injection in PLEDs", *Org. Electron.* 8, 773-783, **2007**.
37. R. Q. Yang, H. B. Wu, Y. Cao, G. C. Bazan, "Control of cationic conjugated polymer performance in light emitting diodes by choice of counterion", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14422-14423, **2006**.
38. H. P. Wang, P. Lu, B. L. Wang, S. Qiu, M. R. Liu, M. Hanif, G. Cheng, S. Y. Liu, Y. G. Ma, "A water-soluble  $\pi$ -conjugated polymer with up to 100 mg/mL solubility", *Macromol. Rapid Commun.* 28: 1645-1650, **2007**.
39. F. Huang, Y. H. Niu, Y. Zhang, J. W. Ka, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, "A conjugated, neutral surfactant as electron-injection material for high-efficiency polymer light-emitting diodes", *Adv. Mater.*, 19: 2010-2014, **2007**.
40. F. Huang, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, "Electron-rich alcohol-soluble neutral conjugated polymers as highly efficient electron-injecting materials for polymer light-emitting diodes", *Adv. Funct. Mater.* 19, 2457-2466, **2009**.
41. F. Huang, P.-I. Shih, C.-F. Shu, Y. Chi, A. K.-Y. Jen, "Highly efficient polymer white-light-emitting diodes based on lithium salts doped electron transporting layer", *Adv. Mater.* 21, 361-365, **2009**.
42. U. Scherf, E. J. W. List, "Semiconducting polyfluorenes-towards reliable structure-property relationships", *Adv. Mater.* 14, 477-487, **2002**.
43. N. Blouin, M. Leclerc, "Poly (2, 7-carbazole)s: structure-property relationships", *Acc. Chem. Res.* 41, 1110-1119, **2008**.
44. K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. B. Holmes, "Poly (2, 7-dibenzosilole): A blue light emitting polymer", *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (21): 7662-7663, **2005**.
45. H. H. Lu, C. Y. Liu, T. H. Jen, J. L. Liao, H. E. Tseng, C. W. Huang, M. C. Hung, S. A. Chen, "Excimer formation by electric field induction and side chain motion assistance in polyfluorenes", *Macromol.* 38, 10829-10835, **2005**.
46. E. J. W. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf, "The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials", *Adv. Mater.* 14:374-378, **2002**.
47. P. Herguth, X. Jiang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, "Highly efficient fluorene- and benzothiadiazole-based conjugated copolymers for polymer light-emitting diodes", *Macromol.* 35: 6094-6100, **2002**.
48. R. Q. Yang, R. Y. Tian, Q. Hou, W. Yang, Y. Cao, "Synthesis and optical and electroluminescent properties of novel conjugated copolymers derived from fluorene and benzoselenadiazole", *Macromol.* 36, 7453-7460, **2004**.
49. J. Yang, C. Y. Jiang, Y. Zhang, R. Q. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao, "High-efficiency saturated red emitting polymers derived from fluorene and naphthoselenadiazole", *Macromol.* 37: 1211-1218, **2004**.
50. Q. Hou, Q. M. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Q. Yang, Y. Cao, "Synthesis and electroluminescent properties of high-efficiency saturated red emitter based on copolymers from fluorene and 4, 7- Di (4-hexylthien-2-yl) -2, 1, 3-benzothiadiazole", *Macromol.* 37, 6299-6305, **2004**.
51. F. Wang, J. Luo, K. X. Yang, J. W. Chen, F. Huang, Y. Cao, "Conjugated fluorene and silole copolymers: synthesis, characterization, electronic transition, light emission, photovoltaic cell, and field effect hole mobility", *Macromol.* 38, 2253-2260, **2005**.
52. W. Yang, Q. Hou, C. Z. Liu, Y. H. Niu, J. Huang, R. Q. Yang, Y. Cao, "Improvement of color in blue emitting polyfluorene by copolymerization with dibenzothiophene", *J. Mater. Chem.* 13, 1351-1355, **2002**.
53. W. Yang, J. Huang, C. Z. Liu, Y. H. Niu, Q. Hou, R. Q. Yang, Y. Cao, "Enhancement of color purity in blue-emitting fluorine-pyridine-based copolymers by controlling the chain rigidity and effective conjugation length", *Polym.*, 45, 865-872, **2004**.
54. J. Liu, C. Min, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, "Electrorheological fluid-actuated microfluidic pump", *Appl. Phys. Lett.* 88, 083505, **2006**.
55. F. Huang, Y. Zhang, M. S. Liu, Y. J. Cheng, A. K.-Y. Jen, "High-efficiency and color stable blue-light-emitting polymers and devices", *Adv. Funct. Mater.* 17, 3808-3815, **2007**.
56. J. Liu, J. H. Zou, W. Yang, H. B. Wu, C. Li, B. Zhang, J. B. Peng, Y. Cao, "Highly efficient and spectrally stable blue-light-emitting polyfluorenes containing a dibenzothiophene-S, s-dioxide unit", *Chem. Mater.* 20, 4499-4506, **2008**.
57. J. Huang, Y. H. Niu, W. Yang, Y. Q. Mo, M. Yuan, Y. Cao, "Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole", *Macromol.* 35, 6080-6082, **2002**.
58. E. G. Wang, C. Li, W. L. Zhuang, J. B. Peng, Y. Cao, "High-efficiency red and green light-emitting polymers based on a novel wide bandgap poly(2,7-silafuorene)", *J. Mater. Chem.* 18, 797-801, **2008**.
59. X. Chen, J. L. Liao, Y. Liang, M. O. Ahmed, H.-E. Tseng, S.-A. Chen, "High-efficiency red-light emission from polyfluorenes grafted with cyclometalated iridium complexes and charge transport moiety", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 636-637, **2003**.
60. J. X. Jiang, C. Y. Jiang, W. Yang, H. Y. Zhen, F. Huang, Y. Cao, "High-efficiency electrophosphorescent fluorene-alt-

- carbazole copolymers N-grafted with cyclometalated Ir complexes", *Macromol.* 38, 4072-4080, **2005**.
61. H. Zhen, C. Jiang, W. Yang, J. Jiang, F. Huang, Y. Cao "Synthesis and properties of electrophosphorescent chelating polymers with iridium complexes in the conjugated backbone", *Chem. Eur. J.* 11, 5007-5016, **2005**.
  62. N. R. Evans, L. S. Devi, C. S. K. Mak, S. E. Watkins, S. I. Pascu, A. Köhler, R. H. Friend, C. K. Williams, A. B. Holmes, "Triplet energy back transfer in conjugated polymers with pendant phosphorescent iridium complexes", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6647-6656, **2006**.
  63. J. Liu, Q. Zhou, Y. Cheng, Y. Geng, L. H. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, "The first single polymer with simultaneous blue, green, and red emission for white electroluminescence", *Adv. Mater.* 17: 2974-2978, **2005**.
  64. H. B. Wu, L. Ying, W. Yang, Y. Cao, "Progress and perspective of polymer white light-emitting devices and materials", *Chem. Soc. Rev.* 38, 3391-3400, **2009**.
  65. C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, "Recent applications of conjugated polyelectrolytes in optoelectronic devices", *Adv. Mater.* 20, 3793-3810, **2008**.
  66. P. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, "Conjugated polyelectrolytes: synthesis, photophysics, and applications", *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 4300, **2009**.
  67. F. Huang, L. T. Hou, H. L. Shen, J. X. Jiang, F. Wang, H. Y. Zhen, W. Cao, Y. Yang, Y. Cao, "Synthesis, photophysics, and electroluminescence of high-efficiency saturated red light-emitting polyfluorene-based polyelectrolytes and their neutral precursors", *J. Mater. Chem.*, 15:2499-2507, **2005**.
  68. F. Huang, L. T. Hou, H. L. Shen, R. Q. Yang, Q. Hou, Y. Cao, "Synthesis and optical and electroluminescent properties of novel conjugated polyelectrolytes and their neutral precursors derived from fluorene and benzoselenadiazole", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44, 2521-2532, **2006**.
  69. D. C. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Forhne, O. P. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, "Multi-color light emitting display by solution processing", *Nature*, 421, 829-833, **2003**.
  70. A. Kohnen, N. Riegel, J. Kremer, H. Lademann, D. C. Muller, K. Meerholz, "The simple way to solution-processed multilayer OLEDs-layered block-copolymer networks by living cationic polymerization", *Adv Mater.* 21: 879-884, **2009**.
  71. N. Renmann, C. Ulbricht, A. Kohnen, P. Zacharias, M. C. Gather, D. Hertel, E. Holder, K. Meerholz, U. S. Schubert, "Advanced device architecture for highly efficient organic light-emitting diodes with an orange-emitting crosslinkable Iridium (III) Complex", *Adv. Mater.* 20, 129-133, **2008**.
  ۷۲. و. یکه فلاح، آ. سلیمانی گرگانی، ش. روحانی، "مروری بر مواد الکتروکرومیک و کاربرهای آن"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۴۷-۵۶، ۱۳۹۲.
  73. M. Halim, J. N. G. Pillow, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, "Conjugated dendrimers for light-emitting diodes: effect of generation", *Adv. Mater.* 11, 371-374, **1999**.
  74. S.-C. Lo, T. D. Anthopoulos, E. B. Namdas, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, "Encapsulated cores: host-free organic light-emitting diodes based on solution-processible electrophosphorescent dendrimers", *Adv. Mater.* 17, 1945-1948, **2005**.
  75. J. Ding, J. Gao, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, "Highly efficient green-emitting phosphorescent iridium dendrimers based on carbazole dendrons", *Adv. Funct. Mater.* 16, 575-581, **2006**.
  76. B. Liang, L. Wang, Y. H. Xu, H. H. Shi, Y. Cao, "High-efficiency red phosphorescent iridium dendrimers with charge-transporting dendrons: synthesis and electroluminescent properties", *Adv. Funct. Mater.* 17, 3580-3589, **2007**.
  77. L. Wang, Y. Jiang, J. Luo, Y. Zhou, J. H. Zhou, J. Wang, J. Pei, Y. Cao, "Highly efficient and color-stable deep-blue organic light-emitting diodes based on a solution-processible dendrimer", *Adv. Mater.* 21, 4854-4858, **2009**.
  78. J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai, "Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers", *Appl. Phys. Lett.* 61, 761-763, **1992**.
  79. A. Elschner, H. W. Heuer, F. Jonas, S. Kirchmeyer, R. Wehrmann, K. Wussow, "Gallium complexes in three-layer organic electroluminescent devices", *Adv. Mater.* 13, 1811-1814, **2001**.
  80. J. Qiao, L. D. Wang, J. F. Xie, G. T. Lei, G. S. Wu, Y. Qiu, "Strongly luminescent binuclear aluminium chelate with polymer-like molecular packing and solution-processibility", *Chem. Commun.* 4560-4562, **2005**.
  81. L. Zhao, J. H. Zou, J. Huang, C. Li, Y. Zhang, C. Sun, X. H. Zhu, J. B. Peng, Y. Cao, J. Roncali, *Organ. Electron.* 9, 649-655, **2008**.
  82. J. Huang, C. Li, Y. J. Xia, X. H. Zhu, J. B. Peng, Y. Cao, "Amorphous fluorescent organic emitters for efficient solution-processed pure red electroluminescence: synthesis, purification, morphology, solid-state photoluminescence, and device characterizations", *J. Org. Chem.* 72, 8580-8583, **2007**.
  83. L. He, J. F. Liu, Z. X. Wu, D. D. Wang, S. X. Liang, X. W. Zhang, B. Jiao, D. W. Wang, X. Hou, "Solution-processed small molecule thin films and their light-emitting devices", *Thin Solid Films.* 518, 3886-3890, **2010**.
  84. X. Gong, H. Benmansour, G. C. Bazan, A. J. Heeger, "Red electrophosphorescence from a soluble binaphthol derivative as host and iridium complex as guest", *J. Phys. Chem.*, 110, 7344-7348, **2006**.
  85. Y. T. Tao, Q. Wang, C. L. Yang, K. Zhang, Q. Wang, T. T. Zou, J. G. Qin, D. G. Ma, "Solution-processable highly efficient yellow- and red-emitting phosphorescent organic light emitting devices from a small molecule bipolar host and iridium complexes", *J. Mater. Chem.*, 18, 4091-4096, **2008**.
  86. H.-J. Son, W.-S. Han, K. H. Lee, H. J. Jung, C. Lee, J. Ko, S. O. Kang, "Electrochemical deposition of end-capped triarylamine and carbazole dendrimers: Alternate technique for the manufacture of multilayer films", *Chem. Mater.*, 18, 5811-5813, **2006**.
  87. H.-J. Son, W.-S. Han, S. J. Han, C. Lee, S. O. Kang, *J. Phys. Chem. C.* 114, 1064-1172, **2010**.
  88. K. S. Yook, S. E. Jang, S. O. Jeon, J. Y. Lee, "Fabrication and efficiency improvement of soluble blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a multilayer structure based on an alcohol-soluble blue phosphorescent emitting layer", *Adv. Mater.*, 22, 4479-4483, **2010**.
  89. S. E. Jang, K. S. Yook, J. Y. Lee, "High power efficiency in simplified twolayer blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*", 11, 1154-1157, **2010**.