

## Review on Light-emitting Organic Dyes Based on Naphthalimide

Mozhgan Hosseinnzhad<sup>\*1</sup>, Sohrab Nasiri<sup>2</sup>, Kamaladin Gharanjig<sup>1</sup>

1- Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, P. O. Box. 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Mechanical Engineering, Kaunas University of Technology, P. O. Box: 51424, Kaunas, Lithuania.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 31- 10- 2022

Accepted: 21 -12 -2022

Available online: 22 -05 -2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

**DOR:**

20.1001.1.22517278.1402.13.1.1.

### Keywords:

Organic light-emitting diodes

Display

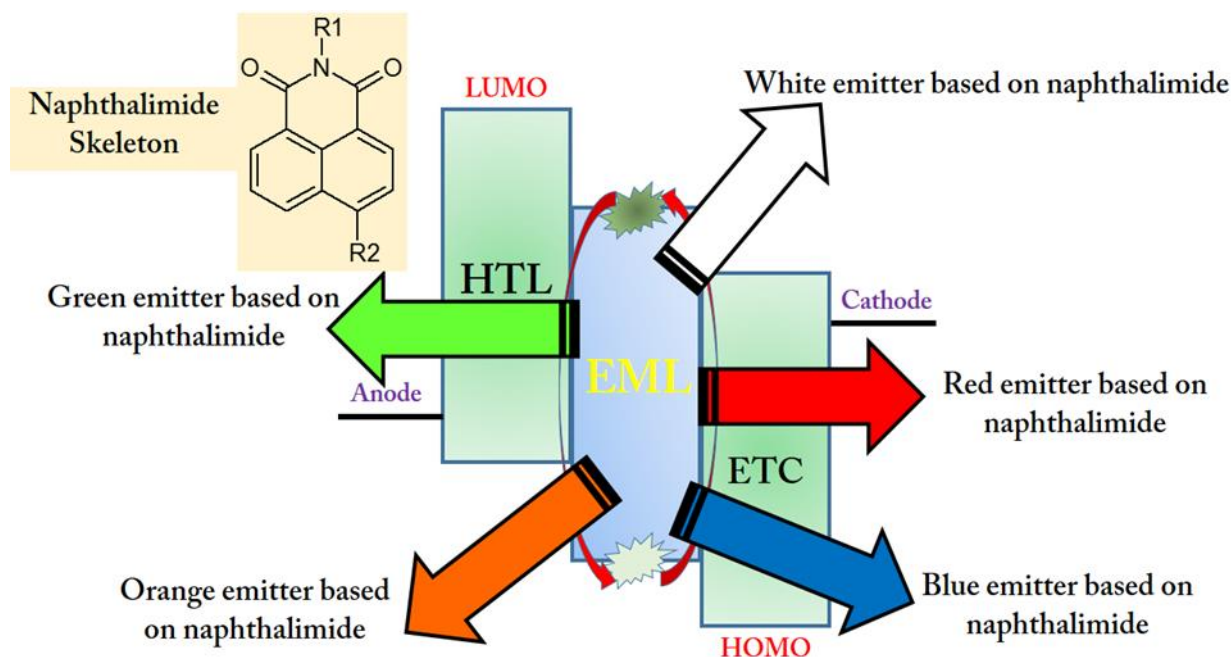
Naphthalimide

Emitter layer

Triplet state

### ABSTRACT

Organic light-emitting diodes are promising for the development of display applications and lighting and optics technology. Removing mineral or organic-mineral components greatly impacts this technology's cost-controlling and expanding use. Issues that limit the development of this technology include relatively poor stability, short lifetime, and growth of dark spots. Therefore, developing new light-emitting materials with long life, high stability, and high quantum efficiency is very important. Organic light-emitting dyes based on naphthalimide are suitable for use in organic light-emitting diodes due to their color diversity and high quantum efficiency. This article reviews the latest published research on organic luminescent dyes based on these compounds' naphthalimide, color variation, and quantum efficiency.



\*Corresponding author: [hosseinnzhad-mo@icrc.ac.ir](mailto:hosseinnzhad-mo@icrc.ac.ir)





## مروری بر مواد رنگزای آلی نورتاب بر پایه نفتالیمید

مژگان حسین‌نژاد<sup>۱\*</sup>، سهراب نصیری<sup>۲</sup>، کمال‌الدین قرنجیگ<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۲- پژوهشگر پسا دکتری، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کایوناس، کایوناس، لیتوانی، صندوق پستی: ۵۱۴۲۴.

۳- استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

### چکیده

دیویدهای آلی نورتاب به عنوان یک فناوری امیدبخش برای کاربرد در نمایشگرها و روشنایی و توسعه فناوری اپتیک هستند. حذف بخش‌های معدنی و یا آلی-معدنی در کنترل هزینه‌ها و گسترش کاربرد این فناوری، تاثیر زیادی دارد. موضوعاتی که توسعه این فناوری را محدود می‌کند عبارتند از: پایداری نسبتا ضعیف، طول عمر کوتاه و رشد نقاط تاریک. بنابراین توسعه مواد نورتاب جدید دارای طول عمر بالا، پایداری زیاد و بازده کوانتومی بالا اهمیت زیادی دارد. مواد رنگزای آلی نورتاب بر پایه نفتالیمید به دلیل تنوع رنگی و بازده کوانتومی بالا برای کاربرد در دیویدهای آلی نورتاب بسیار مناسب هستند. این مقاله مروری بر آخرین تحقیقات منتشر شده در خصوص مواد رنگزای نورتاب آلی بر پایه نفتالیمید، تنوع رنگی و بازده کوانتومی این ترکیبات می‌باشد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۳۰

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.1.1.

### واژه‌های کلیدی:

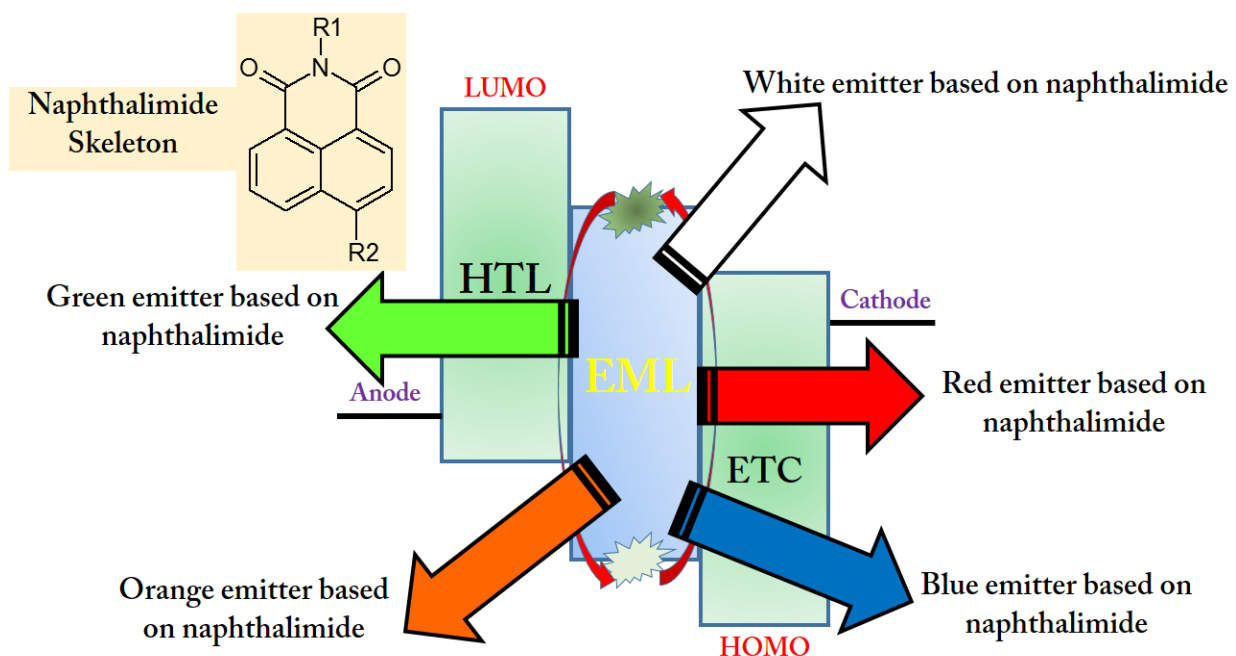
دیویدهای آلی نورتاب

نمایشگر

نفتالیمید

لایه تابنده

حالت سه‌گانه

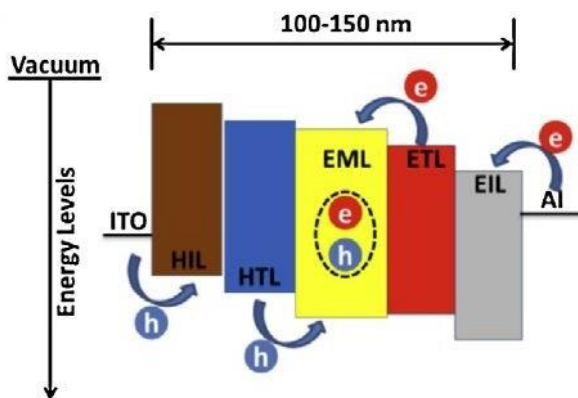


## ۱- مقدمه

محدود تزریق بار در دستگاه‌ها جلوگیری کند.

مجموع حالت‌های تهییج یافته در انرژی ویژه را می‌توان به راحتی با تهییج نوری با انرژی فوتونیک تهییج یافته قابل تنظیم، از طریق تکرنگ یا لیزرهای قابل تنظیم به دست آورد. تهیه نمونه‌های لایه نازک از سایر دستگاه‌ها ساده‌تر است. بنابراین تهیه فیلم‌نازک، یک روش رایج برای مطالعه فرآیندهای الکترونیکی و نوری است. یکی از نمودارهای کاربردی برای مطالعه فرآیندهای الکترونیکی پدیده آمده در اثر تهییج نوری، نمودار جابلونسکی<sup>۸</sup> (شکل ۲) می‌باشد. برای ایجاد حالت‌های برانگیخته، ابتدا جذب انرژی فوتون از نور فرودی اتفاق می‌افتد. فعال‌سازی اولیه، بسیار سریع و در زمانی در حدود فمتوثانیه و یا کمتر روی می‌دهد. تعیین سطح انرژی این گذار فوق‌سریع، بسیار پیچیده بوده و حتی با استفاده از روش‌های طیفسنجی فوق‌سریع، نیز بسیار چالش‌برانگیز است [۵، ۶].

به دلیل برهم‌کنش قوی کولمبی، حالت‌های تهییج یافته تولید شده در مولکول‌های آلی را می‌توان به عنوان یک اکسایتون<sup>۹</sup> با انرژی بالا در نظر گرفت. از آنجا که حالت‌های پایه اکثر نیمه‌هادی‌های آلی، یگانه بوده و تکانه زاویه‌ای در طول فعال‌سازی حفظ می‌شود، بنابراین حالت‌های تهییج یافته نیز یگانه هستند. پس از تهییج، فرآیندهای الکترونیکی و انتقالی متنوعی، ایجاد می‌شود. تبدیل داخلی از بالاترین حالت‌های تهییج یافته به پایین‌ترین حالت‌های تهییج یافته، یک فرآیند اسپینی حفاظت شده بوده و می‌تواند خیلی سریع در چند پیکوثانیه اتفاق بیفتد. این پدیده سبب ایجاد فلورسانس و یا واهلش ارتعاشی بدون تشعشع شوند. انتقالات بین سیستمی<sup>۱۰</sup> (ISC) ناشی از چرخش اسپینی بوده و سبب ایجاد حالت‌های سه‌گانه می‌شود. پدیده دیگر تبدیل حالت سه‌گانه به یگانه است. فرآیند رایج، خاموش شدن حالت سه‌گانه به دلیل ارتعاش‌های کم شدت می‌باشد.



شکل ۱: سطوح انرژی لایه‌های مختلف دیودهای آلی نورتاب [۱].

Figure 1: Energy levels of different layers of organic light-emitting diode [1].

<sup>8</sup> Jablonski diagram

<sup>9</sup> Exciton

<sup>10</sup> Intersystem crossing (ISC)

یکی از فناوری‌های جدید که برپایه پدیده الکتروتابندگی<sup>۱</sup> (EL) عمل می‌کند، دیودهای آلی نورتاب است. دیودهای آلی نورتاب (OLED<sup>۲</sup>) به دلیل مزایای مهم بسیار مورد توجه هستند. برخی از این مزایا عبارتند از: تولید نمایشگرهای خودتابنده، وزن سبک، زاویه دید گسترده، نازک بودن لایه‌ها، سرعت پاسخگویی و کنتراست بالا [۱]. دیودهای آلی نورتاب، برای اولین بار در سال ۱۹۸۷ معرفی شدند و از آن زمان مطالعات متعددی برای توسعه آنها در جریان است. از آنجا که بخش مهم و اصلی این فناوری، ترکیبات فلورسنت می‌باشد، بخش زیادی از پژوهش‌ها بر روی این موضوع متمرکز شده است [۲]. دیودهای نورتاب آلی معمولاً دارای چندلایه کاربردی می‌باشند که عبارتند از: لایه تزریق حفره<sup>۳</sup> (HIL)، لایه انتقال حفره<sup>۴</sup> (HTL)، لایه انتشار<sup>۵</sup> (EML) و لایه تزریق الکترون<sup>۶</sup> (EIL). این لایه‌ها به صورت ساندویچی، مجتمع شده و معمولاً بین یک کاتد فلز کاهنده و یک آنود شفاف قرار می‌گیرند (شکل ۱) [۳]. اگرچه برای کسب بهترین نتیجه، هر لایه وظیفه مخصوص به خود را دارد اما ساده‌سازی و کاهش تعداد لایه‌ها برای کاهش هزینه و افزایش سهولت ساخت دارای اهمیت است. برآوردها نشان می‌دهد که در حدود ۴۰ درصد هزینه‌های تولید این ابزارها، مربوط به مواد بوده که استفاده از تعداد لایه‌ها و مواد کمتر و البته موثر، می‌تواند در افزایش سرعت توسعه این فناوری موثر باشد. به بیان دیگر، مهندسی مواد و دستگاه به یک اندازه دارای اهمیت می‌باشد [۴]. در این مقاله، هدف معرفی مواد رنگزای آلی عاری از فلز بر پایه نفتالیمید مورد استفاده در ابزارهای آلی نورتاب به عنوان بخش تابنده<sup>۷</sup> است. برای این منظور پس از معرفی اجمالی ابزارهای آلی نورتاب، مواد رنگزای فلورسنت برپایه نفتالیمید مورد استفاده در این دستگاه، چالش‌ها و مزایای آن مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

## ۲- فرآیندهای الکترونیکی بر تهییج نوری و

## الکتريکی

مطالعه خواص نوری ترکیبات تابنده در ابزارهای لایه نازک، رفتارهای حالت تهییج یافته مواد، در دستگاه واقعی را توضیح می‌دهد. بررسی فرآیندهای دینامیکی مانند عبور بین سیستم و انتقال انرژی، می‌تواند محاسبات انرژی و انتقالات را تسهیل کند. نسبت به تهییج الکتريکی، تهییج‌های نوری می‌توانند حالت‌های تهییج یافته را در مقیاس‌های زمانی فمتوثانیه یا کمتر از آن ایجاد کنند، که می‌تواند از فرآیندهای

<sup>1</sup> Electroluminescence (EL)

<sup>2</sup> Organic Light-emitting diode (OLED)

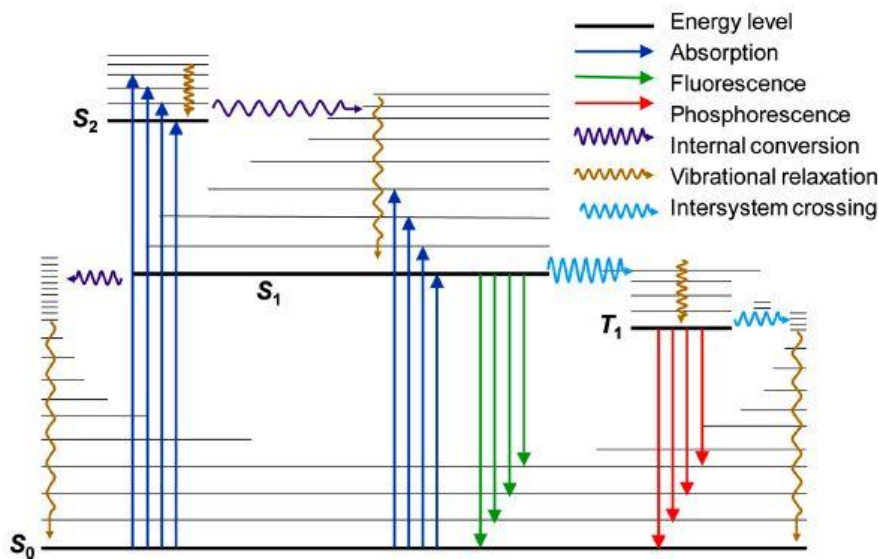
<sup>3</sup> Hole injection layer (HIL)

<sup>4</sup> Hole transporting layer (HTL)

<sup>5</sup> Emission layer (EML)

<sup>6</sup> Electron injection layer (EIL)

<sup>7</sup> Emitter



شکل ۲: نمودار جابلونسکی [۵].

Figure 2: Jablonski diagram [5].

در مورد تهییج الکتریکی، نیروی محرکه فرآیندهای فعال‌سازی با تهییج نوری متفاوت است. اولین مرحله تزریق بار از الکترودها یا مواد انتقال بار خواهد بود، از نظر زمانی، این فرآیند کندتر از تهییج‌های نوری است. مطالعات نشان می‌دهد که مقیاس زمانی در حدود چند صد نانوثانیه و حتی میکروثانیه است. در این حالت، اکسایتون در ابتدا با دریافت انرژی بالا تجزیه می‌شود. علاوه بر آن، حالت‌های سه‌گانه در تهییج الکترونی، بیشتر از تهییج نوری تولید می‌شوند. بنابراین در تحلیل عملکرد و رفتارهای دستگاه‌های الکتریکی باید به آن توجه شود [۵، ۶].

ساختار شیمیایی حلقوی که دارای گروه‌های هترواتم هستند برای تهیه مواد رنگزای نورتاب، مورد توجه قرار گرفته‌اند. مشتقات نفتالیمید دارای کاربردهای متنوعی می‌باشند که عبارتند از: رسانه‌های فعال لیزری، سوئیچ کننده‌های فلورسانس، نشانگرهای فلورسنت در زیست‌شناسی، حسگرها، پروب های یونی و غیره [۹] با استفاده از اسکلت نفتالیمید و قراردادن گروه‌های مناسب، می‌توان مولکول‌های فلورسنت قوی با ویژگی‌های فوتوولتائیک برای کاربرد در ابزارهای اپتوالکترونیک تهیه نمود [۱۰]. مشتقات نفتالیمید دارای یک هسته با میل الکترونی بالا بوده که سبب می‌شود، این ترکیبات گزینه مناسبی برای کاربرد به عنوان جزء HBL<sup>۱</sup> در دیودهای آلی نورتاب باشند. این مولکول‌ها به دلیل پتانسیل کاهش پایین<sup>۲</sup> و شکاف باند گسترده، به عنوان نیمه‌هادی‌های آلی نوع n، موضوع تحقیق بسیاری از پژوهشگران بوده‌اند. در مجموع ویژگی‌های منحصر به فرد مشتقات نفتالیمیدی مانند تمایل ذاتی برای جذب الکترون، خاصیت انتقال بار عالی، دمای انتقال شیشه‌ای مناسب، قابلیت تشکیل فیلم خوب، بازده کوانتومی بالا، پایداری شیمیایی مطلوب و انتشار فلورسانس قابل تنظیم، سبب شده این ترکیبات گزینه مناسبی برای افزایش طول عمر و بازدهی دیودهای آلی نورتاب مرسوم و یا حتی دیودهای نورتاب پلیمری باشند [۱۱، ۱۲]. از آنجایی که عملکرد دیودهای آلی نورتاب براساس پدیده باز ترکیب الکترون-حفره در لایه EML است، رنگ نشر یافته توسط یک دستگاه مبتنی بر مشتقات نفتالیمید اساساً به ویژگی‌های الکترونیکی مواد وابسته است. از طرف دیگر، رفتارهای نوری، شیمیایی، فوتوفیزیکی و سطوح انرژی مشتقات

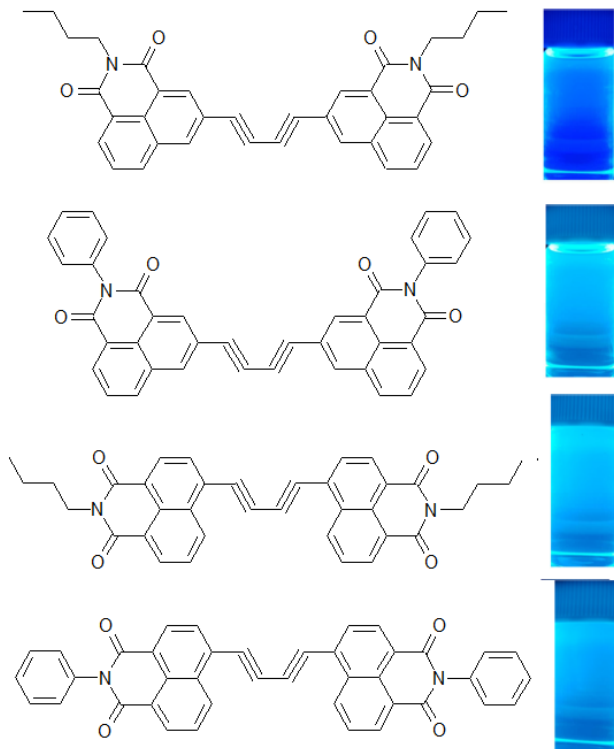
در مورد تهییج الکتریکی، نیروی محرکه فرآیندهای فعال‌سازی با تهییج نوری متفاوت است. اولین مرحله تزریق بار از الکترودها یا مواد انتقال بار خواهد بود، از نظر زمانی، این فرآیند کندتر از تهییج‌های نوری است. مطالعات نشان می‌دهد که مقیاس زمانی در حدود چند صد نانوثانیه و حتی میکروثانیه است. در این حالت، اکسایتون در ابتدا با دریافت انرژی بالا تجزیه می‌شود. علاوه بر آن، حالت‌های سه‌گانه در تهییج الکترونی، بیشتر از تهییج نوری تولید می‌شوند. بنابراین در تحلیل عملکرد و رفتارهای دستگاه‌های الکتریکی باید به آن توجه شود [۵، ۶].

### ۳- کاربرد نفتالیمیدها در دیودهای آلی نورتاب

یکی از اجزا مهم دیودهای آلی نورتاب بخش تابنده بوده که علاوه بر ثبات نوری و حرارتی بالا، باید قابلیت ایجاد اکسایتون‌های یگانه و سه‌گانه را داشته باشند. برای این منظور ساختارهای متنوعی پیشنهاد شده که عبارتند از مواد رنگزای عاری از فلز تابنده، مواد رنگزای آلی-معدنی تابنده و پلیمرهای تابنده. در این میان مواد رنگزای آلی به دلیل سهولت سنتز، دسترسی ساده‌تر و قیمت پایین مورد توجه هستند. اگرچه ترکیبات آلی معایبی مانند بازده پایین و طول عمر نشر کوتاه‌تر نسبت به ترکیبات آلی-معدنی دارند که لازم است با مهندسی مولکولی، کمتر شده و کنترل گردد. برای تهیه یک مولکول با بازده کوانتومی بالا، طراحی ساختار شیمیایی، استخلاف‌ها و محل قرارگیری و سطوح انرژی ماده رنگزا دارای اهمیت زیادی است. ساختارهای هیدروکربنی متنوعی برای تهیه این مواد رنگزا پیشنهاد شده که برخی از آن‌ها دارای هترو اتم نیز می‌باشند [۷، ۸]. نفتالیمید به عنوان یک

<sup>1</sup> Hole-blocking layer (HBL)

<sup>2</sup> low reduction potential



شکل ۳: ساختار شیمیایی و نمونه فلورسانس آبی مواد رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید [۱۵].

Figure 3: Chemical structure and blue fluorescence of organic dyes based on naphthalimide [15].

این مواد رنگزا در هم‌بسپارش آکریلونیتریل استفاده شدند که در نهایت، یک پلیمر با نشر آبی تهیه شد. مواد رنگزای سنتز شده در محلول و پلیمر دارای ثبات نوری عالی و بازده کوانتومی بالا هستند [۱۶].

دو ماده رنگزا با نشر آبی پرشدت بر پایه نفتالیمید توسط اوول<sup>۳</sup> و همکارانش تهیه گردید. در این پژوهش، اثر الکترون دهنده‌گی گروه کروفنوکسی و موقعیت آن بر ویژگی‌های نوری، حرارتی، الکتروشیمیایی و اپتیکی مواد رنگزای سنتز شده، بررسی گردید. مواد رنگزای سنتز شده در دیودهای نورتاب آلی با سه نوع پیکربندی مختلف به کار رفتند. بازده کوانتومی دیود نورتاب آلی تهیه شده با این مواد رنگزا در حدود ۰/۷ درصد گزارش شد. جذب نور در این ترکیبات منجر به یک انتقال بار داخلی شده که ناشی از نوع برهم‌کنش گروه الکترون‌دهنده- الکترون‌گیرنده بین استخلاف‌های الکترون‌دهنده در موقعیت ۴ حلقه و گروه کربونیل بخش الکترون‌گیرنده است. این برهم‌کنش‌ها تحت تاثیر حلال مصرفی بوده و بیشترین برهم‌کنش در حلال‌های قطبی مشاهده می‌شود [۱۷]. جورجیو<sup>۱</sup> و همکارانش یک ماده رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر آبی، حاوی واحد کاتیون ترشری آمین<sup>۲</sup> به عنوان گروه گیرنده تهیه نمودند. ویژگی‌های

نفتالیمید، وابسته به ماهیت و موقعیت استخلاف‌های موجود بر روی مولکول است. مشتقات نورتاب نفتالیمیدی را می‌توان از واکنش بین آمین‌های مناسب و ۱،۸-نفتالیک انیدرید تهیه کرد که منجر به تولید مشتقات دارای نیتروژن ایمیدی شده می‌گردد. البته می‌توان با استفاده از واکنش‌های استاندارد، استخلاف‌های متنوعی بر روی بدنه نفتالیمید نیز قرار داد. رویکرد دیگر برای تولید ماده رنگزای نورتاب نفتالیمیدی، گسترش سیستم مزدوج با اتصال عرضی حلقه‌های آروماتیک و هتروآروماتیک می‌باشد. جایگزینی گروه‌های هالوژن‌دار، نیترو و یا آمینو در موقعیت‌های ۳ و ۴ می‌تواند بیشترین اثر مثبت بر روی بهبود خواص فلورسنسی مشتقات نفتالیمیدی داشته باشد. با تغییر ساختار شیمیایی این مواد رنگزا، می‌توان فلورسانس آبی، زرد، سبز و یا قرمز را به دست آورد. حتی با قراردادن استخلاف‌های مناسب بر روی نیتروژن امید می‌توان فلورسانس قرمز پرشدت نیز به دست آورد [۱۳، ۱۴]. در ادامه مروری بر آخرین تحقیقات منتشر شده بر روی مواد رنگزای آلی تابنده بر پایه نفتالیمید ارائه خواهد شد. ضمناً به منظور دستیابی به یک دیدگاه کاربردی، طبقه‌بندی بر اساس رنگ نشر شده از مولکول انجام می‌شود.

### ۳-۱- مواد رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر آبی

تهیه مواد نورتاب آبی به دلیل سد تزریق الکترونی بالا نسبتاً پیچیده است. بنابراین تهیه یک ماده نورتاب آبی با بازده کوانتومی قابل قبول، باید دارای شکاف باند مناسب برای انتشار با انرژی نسبتاً بالا باشد. مشتقات نفتالیمید به دلیل میل الکترونی بالا، ویژگی‌های انتقال الکترون یا مسدود کردن حفره، گزینه مناسبی برای کاربرد در دیودهای نورتاب آبی هستند. قراردادن استخلاف‌های الکترون‌دهنده بر روی اسکلت نفتالیمیدی، می‌تواند سبب انتقال نشر به محدوده آبی خالص شود [۹]. کیم<sup>۱</sup> و همکارانش چهار ماده رنگزا بر پایه نفتالیمید با پیوند دی‌استیلن در موقعیت ۳ یا ۴ برای بهبود پایداری حرارتی ماده رنگزای فلورسانس و همچنین انتقال انتشار فلورسنت در ناحیه آبی سنتز نمودند. نتایج نشان داد که گروه‌های N-فنیل در مقایسه با آنالوگ‌های حاوی گروه N-آکیل به دلیل افزایش طول سیستم مزدوج تأثیر بیشتری بر بازده نشر مواد رنگزا دارند. همچنین دی‌استیلن در موقعیت‌های ۳ و ۴ بدنه نفتالیمیدی، به دلیل ترکیب موثر با اوربیتال‌های  $\pi$  ماده رنگزا، اثربخشی بیشتری در بازده کوانتومی خواهد داشت (شکل ۳) [۱۵].

دو ماده رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر آبی و مقاوم در برابر نور توسط بوجیناوی<sup>۲</sup> و همکارانش سنتز گردید. این مواد رنگزا دارای گروه تری‌آزین به عنوان جاذب پرتو فرابنفش هستند.

<sup>1</sup> Kim

<sup>2</sup> Bojinovi

<sup>3</sup> Iulla

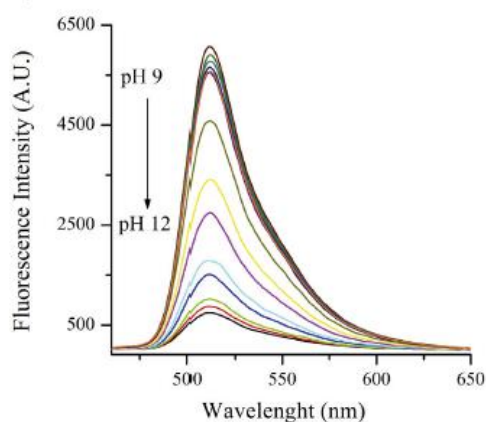
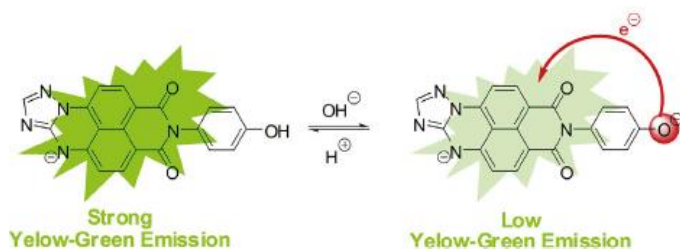


پدیده انتقال انرژی فورستر<sup>۳</sup> می‌باشد. عملکرد خوب دیود تهیه شده به دلیل انتقال مناسب انرژی، به دام انداختن موثر بار از میزبان با واحد نفتالیمیدی و همچنین پراکندگی یکنواخت واحد نفتالیمیدی در آمیزه پلیمری است. این پلیمر نورتاب، دارای انتشار قابل تنظیم (براساس درصد بخش نفتالیمیدی) بوده که مهم‌ترین نقطه قوت آن می‌باشد [۱۹]. جیورجیو<sup>۴</sup> و همکارانش یک حسگر آلی بر پایه نفتالیمید و دارای گروه‌های هیدروکسی فنیل و آمینوتری‌آزول با نشر سبز-زرد تهیه نمودند. ترکیب سنتز شده دارای خواص سیگنال‌دهی عالی نسبت به پروتون‌ها، آنیون‌های هیدروکسیل و یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  است. عملکرد و طیف نشری ترکیب شیمیایی تهیه شده در برابر تغییر pH محیط در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به تغییرات فلورسانس قابل توجه در حضور این آنالیت‌ها، سیستم قادر است به عنوان یک مدار منطقی ترکیبی دو خروجی با سه ورودی شیمیایی عمل کند. تغییرات pH، به دلیل عدم تغییر حالت‌های برانگیخته ICT، اثر چشمگیری بر روی طیف جذبی ندارد. اما با افزایش مقدار pH از ۹ تا ۱۲، به دلیل خاموش‌شدگی فلورسانس ناشی از پروتون‌زدایی گروه فنیل، تغییرات زیادی نشان می‌دهد (شکل ۴) [۲۰].

فوتوفیزیکی ماده سنتز شده در حلال دی‌متیل فرمالدهید و مخلوط آب: دی‌متیل فرمالدهید با نسبت ۱:۴ مورد بررسی قرار گرفت. این ترکیب برای شناسایی انواع یون‌های فلزی و کاتیون‌ها با تغییر در شدت فلورسانس مورد استفاده قرار گرفت. وجود یون‌های فلزی و کاتیون‌ها مانع از انتقال الکترونی شده و در نتیجه شدت فلورسانس ماده رنگزای نفتالیمیدی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین افزایش نشر، مربوط به یون مس می‌باشد [۱۸].

### ۳-۲- مواد رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر سبز

قراردادن استخلاف‌های مناسب و مهندسی ساختار در بدنه نفتالیمید، می‌تواند منجر به دستیابی به مولکول‌های آلی با نشر سبز و زرد-سبز با بازده بالا شود. لیو و همکارانش، با استفاده از یک میلی‌مول مشتق ۴-N,N-دی‌فنیل) آمینو-۱،۸-نفتالیمید در پلی‌فلورن، یک هم‌بسپار نورتاب سبز با بازده نورتابی ۰/۹۶ در حالت فیلم جامد تهیه نمودند. مسیر انتقال از واحد پلی‌فلورن به سمت بخش نفتالیمیدی می‌باشد. این آمیزه پلیمری دارای جذب در ناحیه ۳۹۳ نانومتر ناشی از انتقالات  $\pi-\pi^*$  بخش مزدوج پلیمری و یک نشر پرشدت در ناحیه ۵۲۰ نانومتر و یک نشر کم شدت مربوط به واحد نفتالیمیدی در ناحیه ۴۴۰ نانومتر است. شدت نشر بخش نفتالیمیدی با افزایش محتوای آن، روند صعودی دارد. طیف نشری هم‌بسپار تهیه شده تغییر زیادی نسبت به مواد اولیه دارد که به دلیل



شکل ۴: تغییر نشر ماده رنگزای سنتز شده نورتاب در برابر تغییر pH [۲۰].

Figure 4: The change of emission of the synthesized dye against the change of pH [20].

آکریدین متصل شده به بخش نفتالیمیدی هستند. مواد رنگزای سنتز شده، دارای پیک نشر گسترده و پرشدت (۶۰۰ و ۶۵۰ نانومتر) بوده و بازده کوانتومی آن در ساختار دیود نورتاب آلی در حدود ۲۰ درصد می‌باشد. طیف فسفرسانس ترکیبات سنتز شده در تولوئن نشان می‌دهد که آن‌ها دارای انتشار سه‌گانه منتج از حالت هیبرید سه‌گانه تهییج یافته پایه و حالت سه‌گانه انتقال بار هستند. طیف انتشار هر دو ترکیب در فیلم‌های دوپ شده در مقایسه با طیف آن‌ها در محلول حدود ۵۰ نانومتر جابجایی آبی دارد. این پدیده به دلیل سامان‌دهی مولکولی و واهلش ناشی از تشکیل فیلم جامد و کاهش جابجایی استوکس می‌باشد [۲۴].

### ۳-۴- مواد رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر قرمز

مواد رنگزای آلی با نشر قرمز با دو رویکرد، طبقه‌بندی می‌شوند که عبارتند از: (۱) چارچوب هیدروکربنی آروماتیک چند حلقه دارای استخلاف (۲) مواد رنگزای آلی با آرایش گروه الکترون‌دهنده-پل مزدوج- گروه الکترون‌گیرنده. تاکنون تنها چند ماده رنگزا با نشر موثر قرمز برای کاربرد در دیودهای نورتاب آلی، گزارش شده است. اغلب گزارش‌های منتشر شده در خصوص ترکیبات نورتاب با نشر قرمز، مربوط به مواد رنگزای آلی-معدنی از مشتقات پیران و پورفیرین با فلز مرکزی یوروپیم است. اما این ترکیبات، دارای معایبی می‌باشند که عبارتند از: فرآیندهای سنتز پیچیده، همپوشانی نامناسب بین باندهای نشر قرمز و بستر میزبان، سطح دوپینگ پایین، هزینه تولید بالا، بازده کوانتومی پایین، خاموش شدگی سریع فلورسانس. بنابراین، توسعه ترکیبات نورتاب با نشر قرمز، خلوص رنگی بالا و کارایی بالا همچنان یک چالش باقی مانده است. اسکلت نفتالیمید به دلیل سیستم مزدوج موثر و گروه‌های کربونیل برای طراحی ترکیباتی با نشر در طول موج بالا مناسب هستند، برای این منظور گروه‌های الکترون‌دهنده در موقعیت C4 برای دستیابی به سطوح LUMO عمیق و بهبود بازده کوانتومی قرار داده می‌شوند [۲۵].

مشتقات آزومتین ۴-آمینو-N-فنیل نفتالیمید، که در آن واحد ایمین به عنوان بخشی از سیستم مزدوج متصل به نیتروژن حلقه نفتالیمید متصل است، طیف گسترده‌ای از فام‌ها را منتشر می‌کند. گان<sup>۵</sup> و همکارانش دو سری از مواد رنگزا بر پایه باز شیف بی‌شکل از طریق واکنش تراکمی بین مشتقات هیدرازینونفتالیمید و آلدئیدهای مناسب سنتز کردند. انتقال بار در این سیستم‌ها بین واحد آمینو الکترون‌دهنده و بخش نفتالیمیدی الکترون‌گیرنده انجام می‌شود. این ترکیبات در حالت فیلم به دلیل توسعه سیستم مزدوج ناشی از حضور گروه آمینو و الکترون‌دهندگی آن به بخش نفتالیمیدی، جابجایی باتوکرومیک در طیف نشر، نشان می‌دهند.

آرونچایی<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده واکنش سوزوکی مشتقات نورتاب تری‌فنیل آمینو نفتالیمید را تهیه نمودند. ترکیب سنتز شده دارای نشر پرشدت سبز در حالت فیلم نازک نسبت به محلول دارد. ترکیبات سنتز شده تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد با فاصله نوار الکتروشیمیایی در محدوده ۲/۵۴-۲/۴۸ الکترون ولت از نظر حرارتی پایدار بودند. نتایج نشان می‌دهد که بازده نشر با افزایش تعداد واحدهای نفتالیمیدی افزایش می‌یابد [۲۱].

### ۳-۳- مواد رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر نارنجی

برای سنتز مواد رنگزای آلی نفتالیمیدی با نشر نارنجی دو روش وجود دارد که عبارتند از: کاهش طول سیستم مزدوج و استفاده از استخلاف‌هایی مناسب برای غیرمسطح شدن سیستم کروموفوری [۹]. دو ماده رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر نارنجی، متشکل از بخش نفتالیمید به عنوان هسته و دی‌فنیل آمین یا نفتیل فنیل آمین به عنوان یک واحد جانبی استخلافی، توسط جونگ<sup>۲</sup> و همکارانش سنتز شد. ساختار کروموفوری مواد رنگزای سنتز شده از نوع الکترون‌دهنده-الکترون‌گیرنده و غیرمسطح بوده که دارای پایداری حرارتی بالایی است. بازده نشر مواد رنگزای سنتز شده ۵/۹ cd/A و ۶/۶ cd/A بوده که ماده رنگزای حاوی گروه دی‌فنیل آمین به دلیل گسترده‌تر بودن طول سیستم مزدوج، بازده بالاتری را نشان می‌دهد [۲۲]. گروه TADF<sup>۳</sup> می‌تواند انتشار موثر قابل‌توجهی را از طریق برداشت اکسایتون تک و سه‌گانه فراهم کند. وانگ و همکارانش، مواد رنگزای آلی با واحدهای TADF و دارای نشر نارنجی مایل به قرمز تهیه نمودند. این مواد رنگزا دارای چرخش کایرال بوده که علاوه بر پایداری حرارتی بالا تا دمای ۴۰۵ درجه سانتی‌گراد، خواص الکتروشیمیایی و نشری عالی بودند. هر دو پیکربندی بازده کوانتومی خوبی در دیود نورتاب عالی نشان دادند که انانتیومر (-) CAI-DMA، بازده ۱۲/۴ درصد و انانتیومر (+) CAI-DMA بازده ۱۲/۳ درصد نشان داد [۲۳]. چن<sup>۴</sup> و همکارانش دو ماده رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر نارنجی دارای گروه TADF، با واحدهای بنزوفوران و بنزوتیوفن که به چارچوب آکریدین ادغام شده بودند، برای کاربرد در دیود نورتاب آلی، سنتز نمودند (شکل ۵). این مشتقات، دارای شکل صفحه‌ای-پیچ خورده بوده که در آن بخش آکریدین سبب ایجاد زاویه پیچش بین بخش الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده می‌شود. مواد رنگزای سنتز شده دارای جذب قوی در ۳۷۰ نانومتر بوده که ناشی از انتقالات  $\pi-\pi^*$  سیستم مزدوج و بخش نفتالیمیدی است. این ترکیبات دارای جذب نسبتاً ضعیف در ۴۸۰ نانومتر مربوط به انتقالات درون مولکولی از واحد

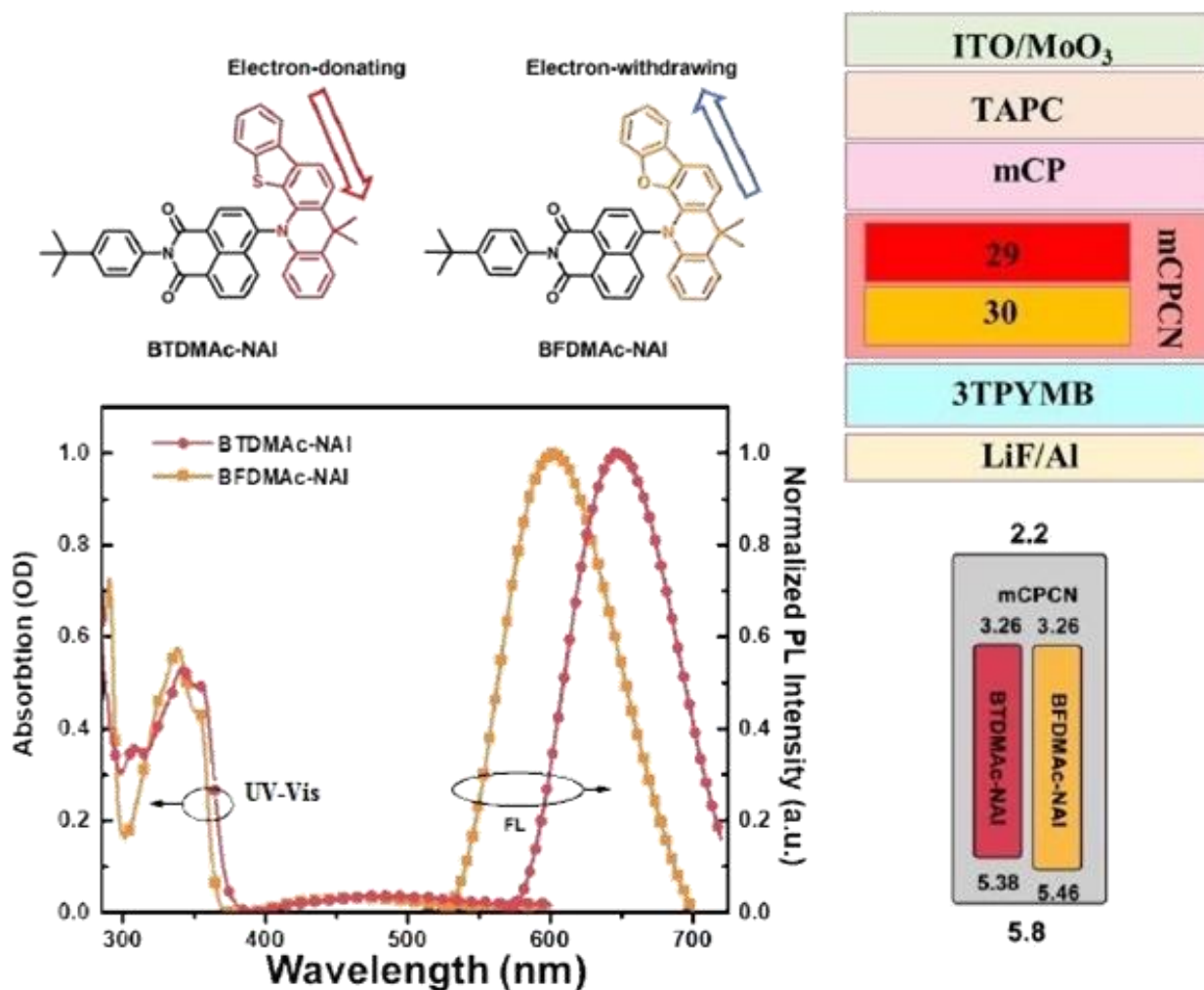
<sup>1</sup> Arunchai

<sup>2</sup> Jung

<sup>3</sup> Thermally activated delayed fluorescence (TADF)

<sup>4</sup> Chen

<sup>5</sup> Ga



شکل ۵: مواد رنگزای نورتاب دارای گروه آکریدین [۲۴].

Figure 5: Fluorescent dye with acridine group [24].

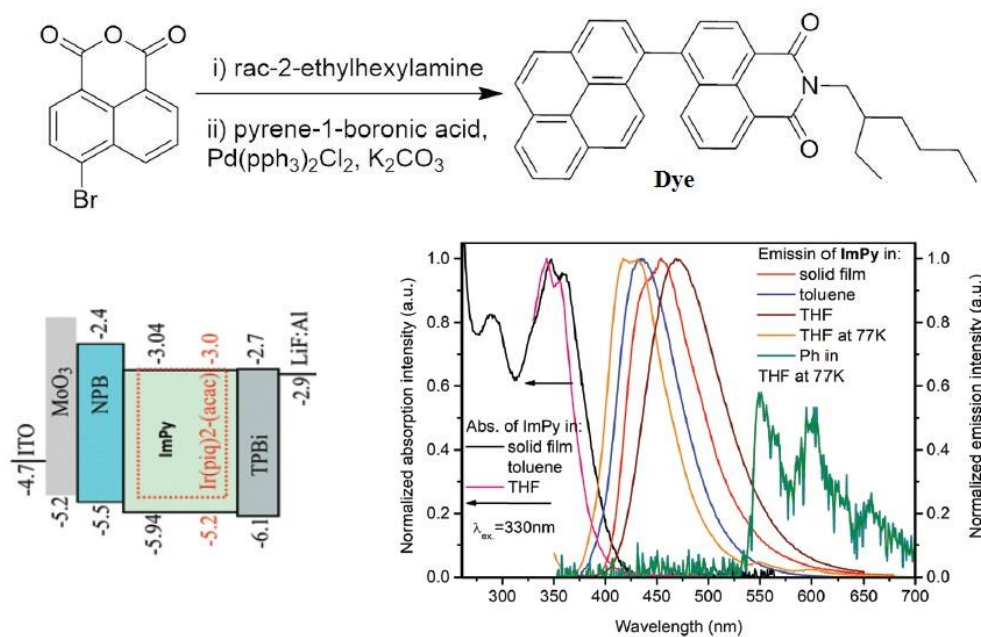
ساختار ویبرونیک مربوط به طیف نشری نمونه جامد از ماده رنگزا در تتراهیدروفوران در دمای پایین (۷۷ درجه کلوین) نشان می‌دهد که نشر بیشتر به دلیل تجمعات مواد رنگزا بوده و به دلیل ارتباطی ندارد. با توجه به تقارن مولکولی، کاملاً مشخص است که نشر در حالت جامد بیشتر به دلیل طبیعت  $\pi-\pi^*$  بخش پیرنی است. این فرضیه توسط شباهت طیف فسفرسانس ماده رنگزای سنتز شده و پیرن، پشتیبانی می‌شود. غلظت‌های متنوعی شامل ۱۰، ۱۵ و ۲۵ درصد از این ماده رنگزا در ساختمان دیود نورتاب آلی مورد مطالعه قرار گرفت. این دیودها در محدوده ۴ تا ۱۰ ولت (ولتاژ خارجی اعمالی)، نشر قرمز نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت ماده رنگزا، سبب افزایش شدت نشر در دیود نورتاب آلی می‌گردد. کاهش بازده کوانتومی این ماده رنگزا در دیودهای منعطف، به دلیل فرآیند خاموش شدن سه پلارون می‌باشد [۲۷].

این ترکیبات اثرات خاموش‌شوندگی در غلظت‌های مختلف ندارند و طول عمر نشر آن‌ها وابسته به نوع و قدرت گروه‌های الکترون‌دهنده است [۲۶].

یک مشتق نفتالیمیدی توسط واکنش جفت‌شدن سوزوکی-میرا<sup>۱</sup> با الحاق استخلاف پیرن در موقعیت ۴ حلقه نفتالیمیدی سنتز گردید. نورهای جذبی با دو قله بیشینه خارج از محدوده مرئی برای ماده رنگزای سنتز شده عمدتاً ناشی از انتقالات  $\pi-\pi^*$  بخش نفتالیمیدی، در حالت محلول و جامد دیده می‌شود. جابجایی نوار جذبی در نمونه جامد نسبت به نمونه محلول رقیق، ناشی از تجمعات مواد رنگزا می‌باشد (شکل ۶). محلول و فیلم تهیه شده به ترتیب دارای بیشینه جذب در ۴۳۵ و ۴۶۹ نانومتر و بازده کوانتومی فوتولومینسانس ۴۳ و ۲۴ درصد می‌باشند. تغییر ۳۴ نانومتری در طول موج بیشینه به دلیل اثر حلال‌پوشی ناشی از انتقال بار درون مولکولی بین بخش نفتالیمیدی و پیرنی است [۲۷].

<sup>1</sup> Suzuki-Miyaura coupling





شکل ۶: فرآیند شیمیایی مشتق نفتالیمید بر پایه پیران و پیکربندی دیود آلی نورتاب [۲۷].

Figure 6: Chemical procedure of naphthalimide derivative based on pyrene and architecture of OLED [27].

دی متیل فنیل سنتز شدند. این مواد رنگزا از طریق واکنش جفت‌شدن بوچوالد-هارتویگ<sup>۲</sup> و با استفاده از یک ماده واسطه برم‌دار تهیه شدند. پیچ‌خوردگی مولکولی حول پل مزدوج منجر به کاهش تجمع مولکولی شده که نشر در حالت جامد را افزایش می‌دهد. بازده کوانتومی مواد رنگزای سنتز شده در حالت جامد ۳۹ و ۵۵ درصد می‌باشد. علاوه بر این، ساختارهای پیچ‌خورده آن‌ها منجر به جداسازی کارآمد سطوح انرژی HOMO و LUMO شده و در نتیجه شکاف باند کوچکی بین حالت‌های تهییج یافته کمترین سطح یگانه (S1) و سه‌گانه (T1) ایجاد می‌شود. بنابراین فرآیند RISC بسیار مؤثر برای تبدیل اکسیتون‌های سه‌گانه به یگانه برای انتشار TADF قوی در این مولکول‌ها محقق شد. پایداری حرارتی این مواد رنگزا تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد عالی است. بازده کوانتوم خارجی مواد رنگزا در دیود نورتاب آلی ۷/۱۳ و ۱۲ درصد می‌باشد [۲۹]. اخیراً، وانگ<sup>۳</sup> و همکارانش دو ماده رنگزای نورتاب آلی نفتالیمیدی TADF را با اتصال گروه‌های فنوکسازین یا فنوتیازین تهیه نمودند (شکل ۷). هر دو ماده رنگزای سنتز شده، دارای گپ انرژی کوچکی بین پایین‌ترین سطوح تهییج یافته یگانه و سه‌گانه را نشان می‌دهند که ناشی از جدایش کامل سطوح انرژی HOMO و LUMO است. این مواد رنگزا تا ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد، پایداری حرارتی داشته و نورتابی آن‌ها در حالت جامد ۵۸۸ و ۶۰۰ نانومتر می‌باشد.

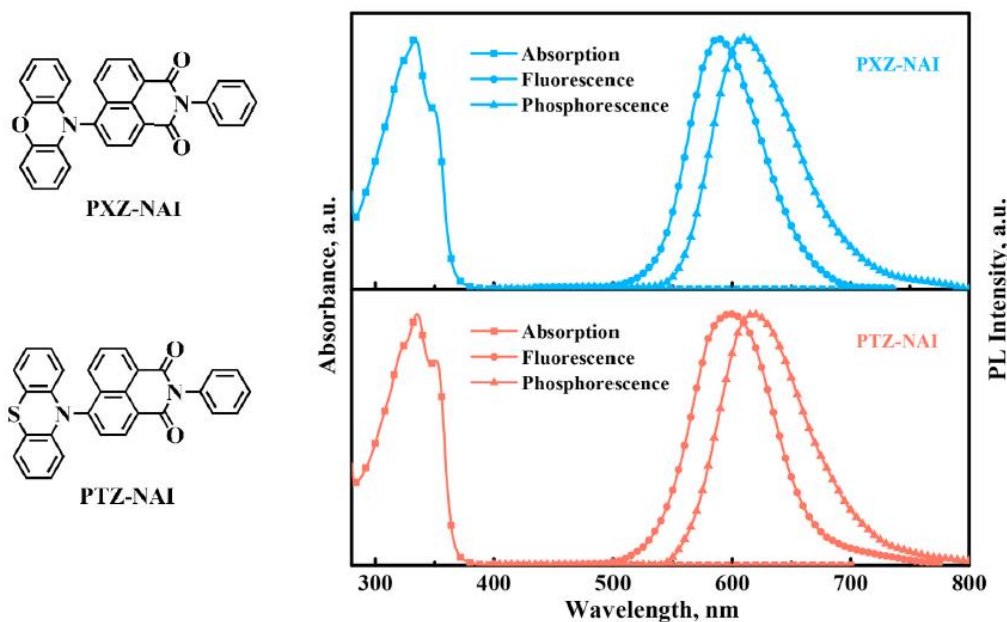
انتشار ناشی از تجمع می‌تواند شدت نورتابی فاز جامد را با حذف نابودی اکسیتون و خاموش شدن نورتابی ناشی از تجمع افزایش دهد. برخی از مولکول‌ها می‌توانند به منظور افزایش قابل توجه در نشر در حالت جامد نسبت به شکل مولکولی خود، تجمع کنترل شده‌ای داشته باشند. در این ترکیبات، حرکت‌های مولکولی به دلیل ساختار منحصر به فرد و روش پشته‌سازی، کاملاً متوقف می‌شود. استفاده از این مولکول‌ها می‌تواند بر مشکلات ناشی از خاموش شدن به دلیل تجمع، دوپینگ‌های بی‌اثر یا حتی الکتروفلورسانس‌های بدون دوپینگ غلبه کند [۲۸].

در مجموع، فلوروفورها<sup>۱</sup> می‌توانند تنها ۲۵ درصد اکسیتون‌های یگانه را در دیودهای نورتاب آلی استفاده کنند. اگرچه شکاف‌های کوچک بین حالت یگانه-سه‌گانه و نورتابی بالا، ویژگی‌های ضروری برای نورتاب‌های TADF هستند، اما تهیه مواد TADF قرمز با بازده بالا دشوار است. این به این دلیل است که الکترون و حفره باید روی اوربیتال‌های مرزی مستقل از هم جدا شوند تا شکاف باند کوچکی ایجاد شود که احتمالاً مقدار ICT را کاهش می‌دهد و در نتیجه بازده کوانتومی نیز کم می‌شود. بنابراین مشتقات نفتالیمید-TADF دارای مولکول ضدتجمع می‌تواند به عنوان ماده نورتاب آلی مؤثر در دیودهای نورتاب آلی استفاده شود [۹]. دو ماده رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید و دارای گروه‌های غیرقطبی الکترون‌دهنده فنوتیازین و ۹،۹-دی‌متیل-۹،۱۰-دی‌هیدروآکریدین توسط وو و همکارانش و پل مزدوج ۶،۲-

<sup>2</sup> Buchwald-Hartwig coupling

<sup>3</sup> Wang

<sup>1</sup> Fluorophores



شکل ۷: ساختار شیمیایی و طیف های مواد رنگزای نورتاب دارای گروه های فنوتیازین و فنوکسازین [۳۰].

Figure 7: Chemical structure and spectra of fluorescent dye with phenoxazine or phenothiazine group [30].

برای ترکیبات نفتالیمیدی، مربوط به نشر قرمز می باشد [۳۱].

### ۳-۵- مواد رنگزای آلی بر پایه نفتالیمید با نشر سفید

دیودهای نورتاب آلی و نورتاب های پلیمری با نشر سفید از فناوری های نوظهور بوده که به دلیل فراهم کردن امکان تولید دیودهای نورتاب تماما رنگی، کاهش هزینه در تولید بلورهای مایع و دیگر منابع نوری بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. دیودهای نورتاب سفید به دلیل ویژگی هایی مانند صرفه جویی در هزینه، وزن کم، انعطاف پذیری و کاهش اتلاف حرارتی، برای جایگزینی منابع نوری سفید معمولی مورد توجه قرار گرفته اند. معمولا دستگاه های LED پلیمری سفید یا با استفاده از سیستم های ترکیبی پلیمری متشکل از پلیمرهای با نشر قرمز، سبز و آبی یا با دوپ کردن مقدار کمی از پلیمر نارنجی/قرمز به یک پلیمر نشر کننده آبی به دست می آید [۳۲]. در مجموع گزارش های کمی در مورد نورتاب های نفتالیمیدی سفید منتشر شده است و به نظر می رسد که این موضوع در حال توسعه و گسترش می باشد. تو<sup>۱</sup> و همکارانش، یک ترکیب نورتاب سفید بر پایه نفتالیمید تهیه نمودند. دیود نورتاب تهیه شده با این ماده، دارای نشر سفید بسیار پایدار از نظر فام و بازده بالا در روشنایی در اثر ولتاژهای متنوع اعمالی نشان داد. در این حالت دوپینگ شیمیایی نسبت به دوپینگ فیزیکی موثرتر بود زیرا سیستم های ترکیبی، مقدار CE کمتری را نشان می دادند. مقدار نشر با افزایش ولتاژ محرک افزایش می یابد، که

طیف جذبی هردوماده رنگزای سنتز شده، رفتاری مشابه یکدیگر داشته و بیشینه نوار جذب در ناحیه ۳۷۵ نانومتر مربوط به انتقالات  $\pi-\pi^*$  واحد نفتالیمیدی است. طیف فلورسانس هر دو ماده رنگزا در تولوئن، نوارهای نشری ناشی از پدیده انتقال بار در ۵۸۸ و ۶۰۰ نانومتر نشان می دهند [۳۰].

سطح انرژی حالت یگانه مواد رنگزای سنتز شده با استفاده از ابتدای طول موج فلورسانس و در حدود ۲/۳۵ و ۲/۳۱ الکترون ولت، تخمین زده می شود. طیف فسفرسانس مواد رنگزای سنتز شده در دمای ۷۷ درجه کلوین نیز اثرات انتقال بار را نشان داد. برای ارزیابی کمترین مقدار انرژی سه گانه از ابتدای طول موج فسفرسانس استفاده شد که مقدار آن در حدود ۲/۲۵ و ۲/۲۰ تخمین زده شد. دیود نورتاب آلی با طرح چندلایه و ۱۰ درصد وزنی از ماده رنگزا تهیه شد. بازده هر دو دستگاه نسبتا پایین و در حدود ۶ درصد بود [۳۰]. بخش نفتالیمیدی به خودی خود و بدون افزایش طول سیستم مزدوج، هیچگونه نشری در ناحیه قرمز ندارد. تحقیقات نشان می دهد که استفاده از گروه های الکترون دهنده، به ویژه در موقعیت C4 حلقه آروماتیک، نه تنها سبب انتقال طول موج نشر به ناحیه قرمز می شود، بلکه بازده فلورسانس را نیز افزایش می دهد. بنابراین، طراحی مولکول هایی به صورت D- $\pi$ -A که هر دو ویژگی TADF و AIE را با هم ترکیب می کنند، می تواند کارایی دیود نورتاب آلی را تا حد زیادی بهبود بخشد. اگرچه توسعه این نوع مواد و دستگاه ها در حال پیشرفت است، تاکنون بیشترین بازده در حدود ۱۳/۶ درصد گزارش شده است و در مقایسه با سایر رنگ های نورتاب، بیشترین بازده گزارش شده

<sup>1</sup> Tu

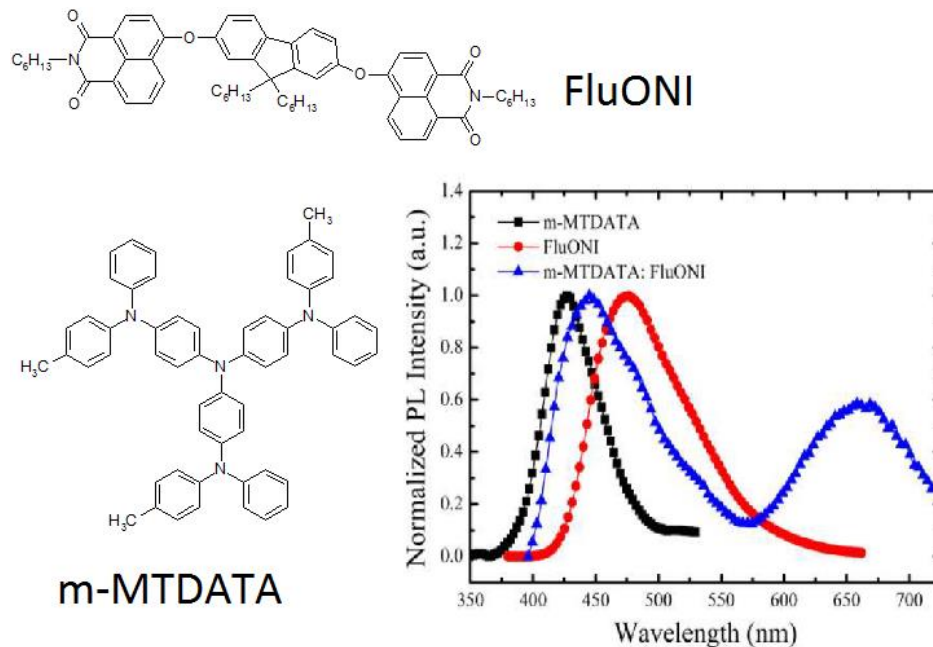
#### ۴- چشم‌انداز فناوری دیود نورتاب آلی

امروزه کاربرد دیودهای نورتاب آلی در حال گسترش بوده و از کاربردهای تزیینی به سمت استفاده در روشنایی صنعتی و عمومی پیش می‌رود. این پیشرفت رو به تکامل و توسعه سبب شده تا تحقیقات و تلاش‌های زیادی برای تهیه دستگاه با بازده مناسب، خلوص رنگی بهتر، طول عمر بالاتر و کاهش هزینه‌ها انجام شود. چند رویکرد جدی برای کاربرد فراگیر این فناوری وجود دارد که در ادامه به طور مختصر تشریح می‌شود [۳۶].

توسعه ترکیبات با نشر آبی یکی از حوزه‌های تحقیقاتی چالش‌برانگیز برای شیمیدان‌ها است، زیرا به طور کلی پایداری حرارتی، بازده و طول عمر کمتری دارند و همچنین طول موج انتشار باریکی برای خلوص رنگ در مقایسه با ساطع‌کننده‌های سبز و قرمز دارند. علاوه بر این، تمایلات الکترونی کم و شکاف باند انرژی پهن در فرآیند تزریق الکترون، سبب کاهش چشمگیر در عملکرد دستگاه شده است. اگرچه اخیراً ترکیباتی از نوع p با کارایی مناسب تهیه شده و مشتقات نفتالیمید از نوع n با نشر آبی برای کاربردهای نورتاب آلی معرفی شده است، اما مطالعات بیشتری در مورد ترکیبات نورتاب آبی نوع n پایدار و کارآمد برای تجاری‌سازی دیودهای نورتاب آبی ضروری است [۳۶].

نشان دهنده وابستگی مختصات CIE به ولتاژ محرک است [۳۳]. کویا و همکارانش یک ترکیب نورتاب سفید نفتالیمیدی تهیه و در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۰۲ و ۰/۰۸ درصد در بدنه دیود نورتاب آلی اعمال گردید. شدت نشر توسط واحد نفتالیمیدی کنترل شده و با افزایش غلظت کروموفور، مقدار نشر افزایش می‌یابد. نشر سفید خالص در غلظت ۰/۰۵ درصد بوده و بازده کوانتومی دیود نورتاب تهیه شده در حدود ۸/۵ درصد می‌باشد [۳۴]. دیود نورتاب آلی سفید با ثبات بالا، با استفاده از مشتق ۴-آریلوکسی-۸،۱-نفتالیمید به عنوان لایه ساطع‌کننده آبی همراه با لایه نشرکننده نارنجی تهیه شد. سه مشتق دارای گروه‌های آمینه به عنوان انتقال حفره با ویژگی الکترون دهنده برای مهندسی باند گسیل و ممانعت از تزریق حفره استفاده شد. در مجموع، نشر کاملاً سفید با استانداردهای بین‌المللی با استفاده از ترکیب N',N'-دی‌فنیل-N,N'-بیس(۱-نفتیل)-۱،۱'-بای‌فنیل-۴،۴'-دی‌آمین به دست آمد. ساختار شیمیایی ترکیب نورتاب بر پایه نفتالیمید در شکل ۸ نشان داده شده است. در این پژوهش دو ماده رنگزا، یکی برپایه نفتالیمیدی سنتز گردید و رفتار نشری هر یک از آن‌ها به صورت جداگانه و در ترکیب با یکدیگر به نسبت ۱:۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. بیشینه نشر ماده رنگزای نفتالیمید و غیرنفتالیمیدی، به ترتیب در ۴۷۵ و ۴۲۸ نانومتر ظاهر می‌شود. فیلم تهیه شده از مخلوط هر دو ماده رنگزا دو بیشینه نشر در ۴۴۵ و ۴۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. بررسی طیف‌های نشری نشان می‌دهد که انتشار سفید خالص از نوارهای نشر پهن هر دو ماده نفتالیمیدی و آمینه به دلیل پدیده اکسپلکس<sup>۱</sup> ایجاد می‌شود.

<sup>۱</sup> Exciplex



شکل ۸: ساختار شیمیایی مواد رنگزای نورتاب برای تهیه دیود نورتاب آلی سفید [۳۵].

Figure 7: Chemical structure of fluorescent dye white OLED [35].

رنگی با وضوح بهینه شده، همچنان یک چالش جدی است.

#### ۵- نتیجه‌گیری

یکی از فناوری‌های جدید که برپایه پدیده الکتروتابندگی عمل می‌کند، دیودهای آلی نورتاب است. ترکیبات نورتاب از اجزا مهم و کاربردی این فناوری بوده که به دو دسته کلی مواد رنگزای آلی نورتاب و ترکیبات آلی-معدنی نورتاب طبقه‌بندی می‌شوند. ساختارهای متنوعی برای تهیه مواد رنگزای آلی نورتاب عاری از فلز پیشنهاد شده است که یکی از موثرترین آن‌ها، نفتالیمیدها می‌باشند. مشتقات نفتالیمیدی مانند تمایل ذاتی برای جذب الکترون، خاصیت انتقال بار عالی، دمای انتقال شیشه‌ای مناسب، قابلیت تشکیل فیلم خوب، بازده کوانتومی بالا، پایداری شیمیایی مطلوب و انتشار فلورسانس قابل تنظیم، سبب شده این ترکیبات گزینه مناسبی برای افزایش طول عمر و بازدهی دیودهای آلی نورتاب مرسوم و یا حتی دیودهای نورتاب پلیمری باشند. جایگزینی گروه‌های هالوژن دار، نیترو و یا آمینو در موقعیت‌های ۳ و ۴ می‌تواند بیشترین اثر مثبت بر روی بهبود خواص فلورسنسی مشتقات نفتالیمیدی داشته باشد. مشتقات مختلف نفتالیمیدی، براساس نوع استخلاف‌های موجود بر روی بدنه و محل قرارگیری، قابلیت ایجاد نشر در رنگ‌های متنوع را دارد. تاکنون بیشترین بازده در حدود ۱۳/۶ درصد برای ترکیبات نفتالیمیدی، مربوط به نشر قرمز گزارش شده است. با توجه به توسعه و روند روبه رشد کاربرد این فناوری، مطالعات برای تولید مواد نورتاب جدید و به صرفه با تنوع در رنگ نشر و بازده کوانتومی بالا، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

#### تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

مواد نورتاب قرمز نوع n با عملکرد بالا به دلیل خلوص رنگ، پایداری شیمیایی و کارایی دستگاه بسیار مورد توجه هستند. مشتقات نفتالیمیدی نورتاب قرمز با فلورسنس بالا و نشر باریک در محدوده زیرقرمز بسیار مورد نیاز است. اگرچه طراحی و تولید ترکیبات نورتاب قرمز سه‌گانه با طول عمر طولانی پیشرفت زیادی کرده است، اما بازده آن‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد که استفاده از آن‌ها را در نمایشگرها به چالش می‌کشد. ترکیبات نورتاب قرمز دارای شکاف کم بین سطوح انرژی HOMO و LUMO هستند که منجر به افزایش نرخ انتقال غیرتشنعی بالای اکسایتون در برخی موارد شده و در نهایت منجر به خاموش شدن نشر می‌شود [۳۷].

استفاده از مواد TADF می‌تواند این مشکل را تا حدودی حل کند و برخی گزارش‌ها در این خصوص منتشر شده است، اما لازم است که تحقیقات بیشتری در این زمینه انجام شود. از طرف دیگر، اغلب دیودهای تهیه شده با مواد TADF دارای نشر قرمز، بازده‌هایی در حدود ۵ تا ۱۵ درصد نشان می‌دهد و گزارش‌های اندکی در بازده‌های بالاتر وجود دارد که توسعه تجاری آن‌ها را محدود کرده است. البته اخیراً ترکیبات نورتاب قرمز جدید ضدتجمع از نوع TADF با دوپینگ بالا معرفی شده که درخشندگی بالایی در حالت جامد دارد. طراحی چنین ساختارهایی با بازده کوانتومی بالا، موضوع تحقیق جدیدی است [۳۸].

یکی از عوامل مهم در تخریب دیودهای نورتاب آلی، جریان عملیاتی است. روش‌های کاهش جریان موثر و حفظ نورتایی، موضوعی است که باید مورد توجه قرار گیرد [۳۹]. طراحی دیودهای نورتاب با نشر سفید که دارای قابلیت تنظیم رنگ است، جذابیت زیادی یافته است. یکی از مواردی که نیاز به تحقیق و بررسی دارد، معرفی ترکیبات میزبان مناسب با درخشندگی قابل کنترل است. اگرچه امروزه، تمرکز اصلی در حوزه دیودهای نورتاب سفید بر روی کاهش هزینه‌های تولید و بهبود فرآیندهای تولید انبوه، متمرکز شده است اما بازده پایین آن‌ها نیز یک نگرانی اصلی می‌باشد [۴۰]. بنابراین، برخلاف تحقیقات گسترده‌ای که در راستای بهبود پایداری، تنظیم رنگ و بازده دیودهای نورتاب آلی از طریق مهندسی مولکولی یا اصلاح پیکربندی دستگاه انجام شده است، طراحی و سنتز مواد جدید با فام‌های جدید، به بیشترین حد رساندن بازده کوانتومی و تهیه دستگاه‌های نمایشگر تمام

#### ۶- منابع

1. Y. Li, J.Y. Li, Y.D. Zhao, Y.C. Cao, "Recent advancements of high efficient donor-acceptor type blue small molecule applied for OLEDs", Mater. Today, 20, 1-9, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.12.003>
2. M. Hosseinnzhad, S. Nasiri, "Review on metal-free light-emitting dyes for OLED", J. Studies Color World, 12, 105-116, 2022. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.2.1.8> (In Persian)

3. C. Murawski, K. Leo, M.C. Gather, "Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes", *Adv. Mater.*, 25, 6801-9827, **2013**. <https://doi.org/10.1002/adma.201301603>
4. S. Nasiri, A. Dashti, M. Hosseinneshad, M. Rabiei, A. Palevicius, A. Doustmohammadi, G. Janusas, "Mechanochromic and thermally activated delayed fluorescence dyes obtained from D-A-D' type, consisted of xanthen and carbazole derivatives as an emitter layer in organic light emitting diodes", *Chem. Eng. J.* 430, 131877, **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131877>
5. D. Chen, W. Li, L. Gan, Z. Wang, M. Li, S. Su, "Non-noble-metal-based organic emitters for OLED applications", *Mater. Sci. Eng.*, 142, 100581, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100581>
6. N.B. Kotadiya, P.W.M. Blom, G.J.A.H. Wetzalaer, "Efficient and stable single-layer organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence", *Nat. Photon.*, 13, 765-769, **2019**. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0488-1>
7. Y. Hu, X. Xia, W. He, Z. Tang, Y. Lv, X. Li, D. Zhang, "Recent developments in benzothiazole-based iridium (III) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent emitters", *Org. Lett.* 66, 126-135, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.029>
8. X. Tang, Q. Bai, T. Shan, J. Li, Y. Gao, F. Liu, H. Liu, Q. Peng, B. Yang, F. Li, P. Lu, "Efficient nondoped blue fluorescent organic light-emitting diodes (OLEDs) with a high external quantum efficiency of 9.4% @ 1000 cd m<sup>-2</sup> based on phenanthroimidazole-anthracene derivative", *Adv. Functional Mater.* 28, 1705813, **2018**. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705813>
9. S. Kagitkar, D. Sunil, "A systematic review on 1,8-naphthalimide derivatives as emissive materials in organic light-emitting diodes", *J. Mater. Sci.*, 52, 105-139, **2022**. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06602-w>
10. Y. Fu, X.X. Pang, Z.Q. Wang, H.T. Qu, F. Ye, "Synthesis and fluorescent property study of novel 1,8-naphthalimidebased chemosensors", *Molecules*, 23, 1-14, **2018**. <https://doi.org/10.3390/molecules23020376>
11. Z. Yang, J. Song, H. Zeng, M. Wang, "Organic composition tailored perovskite solar cells and light-emitting diodes: perspectives and advances", *Mater. Today Energy*, 14, 100338, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.06.013>
12. A. Raj, M. Gupta, D. Suman, "Simulation of multilayer energy efficient OLEDs for flexible electronics applications", *Procedia. Comput. Sci.*, 152, 301-308, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2019.05.013>
13. O. Ostroverkhova, "Handbook of organic Materials for electronic and photonic devices", Elsevier pub. United Kingdom, **2019**.
14. M. Shiri, A. M. Aarabi, S. Baghshahi, "A review of the inorganic pigments used in LED bulbs", *J. Studies Color World*, 7, 37-4, **2018**. (In Persian) <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1396.7.4.5.1>
15. K.W. Kim, G.H. Kim, S.H. Kwon, H.I. Yoon, J. Soon, J.H. Choi, "Synthesis and photophysical properties of blue-emitting fluorescence dyes derived from naphthalimide derivatives containing a diacetylene linkage group", *Dye Pigment*, 158, 353-361, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.065>
16. V.B. Bojinovi, D.B. Simeonov, "Synthesis of highly photostable blue-emitting 1,8-naphthalimides and their acrylonitrile copolymers", *Poly. Degradation Stability*, 95, 43-52, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.012>
17. H. Iulla, M. Raveendra Kiran, B. Garudachari, T.N. Ahipa, K. Tarafder, A.V. Adhikari, G. Umesh, M.N. Satyanarayan, "Blue emitting 1,8-naphthalimides with electron transport properties for organic light emitting diode applications", *J. Mol. Struct.*, 1143, 344-354, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.103>
18. N.I. Georgiev, V.B. Bojinov, "Design, synthesis and sensor activity of a highly photostable blue emitting 1,8-naphthalimide", *J. Luminescence*, 132, 2235-3341, **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.04.023>
19. J. Liu, G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, "Highly efficient green light emitting polyfluorene incorporated with 4-diphenylamino-1,8-naphthalimide as green dopant", *J. Mater. Chem.*, 16, 1431-1438, **2016**. <https://doi.org/10.1039/B514359D>
20. N.I. Georgiev, M.D. Dimstrova, Y.D. Todorova, V.B. Bojinov, "Synthesis, chemosensing properties and logic behaviour of a novel ratiometric 1,8-naphthalimide probe based on ICT and PET", *Dye Pigm.* 131, 9-17, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.03.051>
21. R. Arunchai, T. Sudyoasuk, N. Prachumrak, S. Namuangruk, V. Promarak, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhan, "Synthesis and characterization of new triphenylamino-1,8-naphthalimides for organic light-emitting diode application", *New J. Chem.* 39, 2807-2814, **2019**. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01785D>
22. S.O. Jung, W. Yuan, J.U. Ju, S. Zhang, Y.H. Kim, J.T. Je, "A new orange-light-emitting materials based on (n-naphthyl)-1,8-naphthalimide for OLED applications", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 514, 45-54, **2009**. <https://doi.org/10.1080/15421400903217751>
23. Y.F. Wang, H.Y. Lu, C. Chen, M. Li, C.F. Chen, "1,8-Naphthalimide-based circularly polarized TADF enantiomers as the emitters for efficient orange-red OLEDs", *Org. Lett.*, 70, 71-77, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.03.020>
24. T. Chen, C.H. Lu, C.W. Huang, "Tuning the emissive characteristics of TADF emitters by fusing heterocycles with acridine as donors: highly efficient orange to red organic light-emitting diodes with EQE over 20%", *J. Mater. Chem. C*, 7, 9087-9094, **2019**. <https://doi.org/10.1039/C9TC01973A>
25. Y.L. Zhang, Q. Ran, Q. Wang, Y. Liu, C. Hanish, S. Reineke, J. Fan, L.S. Liao, "High-efficiency red organic lightemitting diodes with external quantum efficiency close to 30% based on a novel thermally activated delayed fluorescence emitter", *Adv. Mater.*, 31, 1-7, **2019**. <https://doi.org/10.1002/adma.201902368>
26. J. Gan, Q. Liang, X. Yuan, H. Xiao, K. Chen, H. Tian, "1,8-Naphthalimides for non-doping OLEDs: the tunable emission color from blue, green to red", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162, 399-406, **2014**. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00381-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00381-2)
27. O. Bezvikonnyi, D. Gudeika, D. Volyniuk, "Pyrenyl substituted 1,8-naphthalimide as a new material for weak efficiency-roll-off red OLEDs: a theoretical and experimental study", *New J. Chem.* 42, 12492-12502, **2018**. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01866A>
28. Q. Zhang, S. Sun, W. Liu, "Integrating TADF luminogens with AIE characteristics using a novel acridinecarbazole hybrid as donor for high-performance and low efficiency roll-off OLEDs", *J. Mater. Chem. C*, 7, 9487-9495, **2019**. <https://doi.org/10.1039/C9TC01329F>



29. Y. Wu, X. Chen, Y. Mu, "Two thermally stable and AIE active 1,8-naphthalimide derivatives with red efficient thermally activated delayed fluorescence", *Dye Pigm.*, 169, 81-88, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.071>
30. B. Wang, Y. Zheng, T. Wang, D. Ma, Q. Wang, "1,8-Naphthalimide-based hybrids for efficient red thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes", *Org. Electron.*, 88, 106012, **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.106012>
31. C. Liu, Z. Wu, J. Liu, W.T. Deng, Y. Zhuang, T. Xuan, J. Xue, L. Zhang, G. Wei, R.J. Xie, "Extremely low efficiency roll-off in vacuum- and solution-processed deep-red/near-infrared OLEDs based on 1,8-naphthalimide TADF emitters", *J. Luminescence*, 243, 118683, **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118683>
32. D. Gudeika, "A review of investigation on 4-substituted 1,8-naphthalimide derivatives", *Synth. Metal.*, 262, 116328, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116328>
33. G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, "White electroluminescence from polyfluorene chemically doped with 1,8-naphthalimide moieties", *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2172-2174, **2021**. <https://doi.org/10.1063/1.1793356>
34. C. Coya, A. Luis, M. Ramos, R. Gomez, C. Seoane, "Highly efficient solution-processed white organic lightemitting diodes based on novel copolymer single layer", *Synth. Met.* 161, 2580-2584, **2019**. <https://doi.org/10.1039/D2TC00188H>
35. J. Li, Y. Qi, D. Zhao, M. Li, Z. Lu, J. Yu, J. Lumin, "Pure white organic light-emitting devices with excellent color stability using a non-doped 4-aryloxy-1,8-naphthalimide derivative", *J. Luminescence*, 192, 463-469, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.029>
36. S. Tao, Z. Peng, X. Zhang, P.F. Wang, "Highly efficient non-doped blue organic light-emitting diodes based on fluorene derivatives with high thermal stability", *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1716-1721, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.029>
37. E. Fresta, K. Baumgartner, J. Cabanillas-Gonzalez, M. Mastalerz, R.D. Costa, "Bright, stable, and efficient red lightemitting electrochemical cells using contorted nanographenes", *Nanoscale. Horizons*. 5, 473-484, **2020**. <https://doi.org/10.1039/C9NH00641A>
38. J.H. Kim, J.H. Yun, J.Y. Lee, "Recent progress of highly efficient red and near-infrared thermally activated delayed fluorescent emitters", *Adv. Opt. Mater.*, 6, 1-16, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.029>
39. S. Hofle, C. Bernhard, M. Bruns, C. Kubel, T. Scherer, U. Lemmer, A. Colmann, "Charge generation layers for solution processed tandem organic light emitting diodes with regular device architecture", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 8132-8137, **2015**. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00883>
40. L. Liu, F. Chen, B. Xu, Y. Dong, Z. Zhao, W. Tian, L. Ping, "Solution-processed white organic light-emitting diode based on a single-emitting small molecule", *Synth. Met.*, 160, 1968-1972, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.07.017>

**How to cite this article:**

M. Hosseinnzhad, S. Nasiri, K. Gharanjig, **Review on Light-emitting Organic Dyes Based on Naphthalimide**, *J. Stud. Color world*, 13, 1(2023), 1-14.

**DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.1.1.**