



Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color
Science & Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 13, 4(2023), 359-375
Article type: Review article
Open access

مطالعات دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

Review on Organometallic Dyes for Light-Emitting Diodes

Mozghan Hosseinezhad^{*1}, Sohrab Nasiri²

1- Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, P. O. Box. 16765-654, Tehran, Iran.
2- Faculty of Mechanical Engineering, Kaunas University of Technology, P.O. Box: 51373, Kaunas, Lithuania.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 19- 07- 2023

Accepted: 26- 09- 2023

Available online: 31-12-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.4.5.3

Keywords:

Organic light-emitting diodes

Organometallic emitter

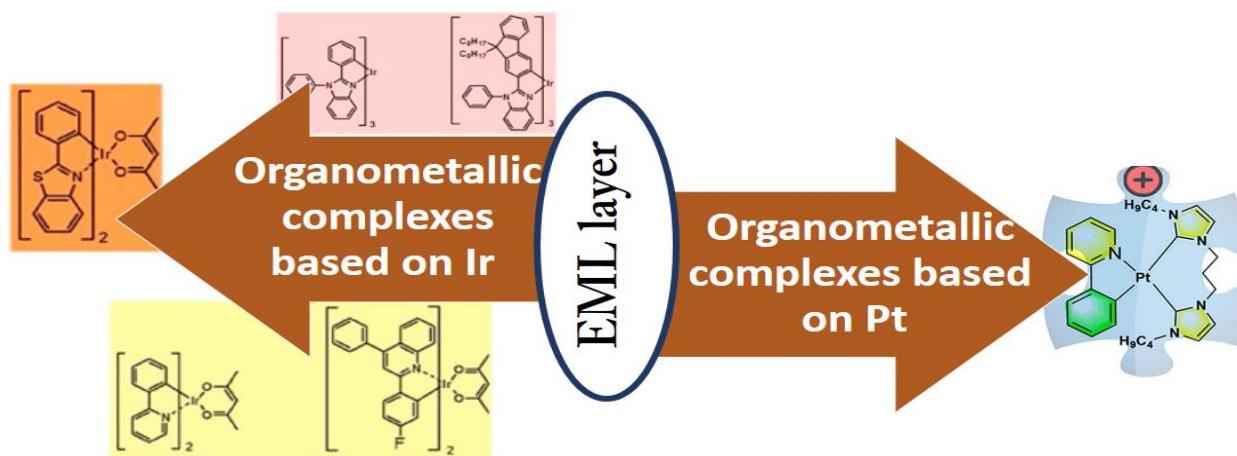
Iridium

Platinum

Display

ABSTRACT

In new technology fields, organic light emitting diodes (OLED) and the optimization of its components are of great interest. Organometallic complexes contain heavy metals, leading to the mixing of single and triple manifolds and increasing emission efficiency. For OLEDs to be useful in display applications, true red, green, and blue emissions of sufficient luminous efficiencies and proper chromaticity are required. The transition metals used to prepare emitting organometallic complexes are iridium, platinum, osmium and zinc (II). The development of these compounds depends on substitutions and organic structural units that are used as ligands. The results show that platinum and iridium have the best performance in preparing luminous organometallic complexes. In this article, a review of the recent progress in the development of organometallic compounds used in organic light-emitting diodes is highlighted. The preparation of optimal structure to achieve color purity and the development of the application of organometallic compounds will also be investigated.



Corresponding author: hosseinezhad-mo@icrc.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



مروری بر مواد رنگزای آلی-معدنی برای کاربرد در دیودهای آلی نورتاب

مژگان حسین نژاد^{۱*}، سهراب نصیری^۲

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

۲- محقق ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کاپوناس، لیتوانی، صندوق پستی ۵۱۳۷۳

چکیده

در حوزه های جدید فناوری، دیودهای نورتاب آلی و بهینه سازی اجزای آن بسیار مورد توجه می باشد. کمپلکس های آلی- معدنی دارای فلزات سنگین بوده که منجر به اختلاط منیفولد های یگانه و سه گانه شده و بازده انتشار را افزایش می دهد. برای اینکه دیودهای نورتاب آلی در کاربردهای نمایشگر مفید باشند، انتشار واقعی قرمز، سبز و آبی با بازده نور کافی و رنگی مناسب مورد نیاز است. فلزات واسطه که برای تهیه کمپلکس های آلی- معدنی نشرکننده مورد استفاده قرار می گیرد عبارتند از: ایریدیم، پلاتین، اسمیم و روی (II). توسعه این ترکیبات وابسته به استخراج ها و واحدهای ساختاری آلی بوده که به عنوان لیگاند، مورد استفاده قرار می گیرند. تحقیقات نشان می دهد که پلاتین و ایریدیم بهترین عملکرد را در تهیه کمپلکس های آلی- معدنی نورتاب دارند. در این مقاله، مروری بر پیشرفت های اخیر در توسعه ترکیبات آلی- معدنی مورد استفاده در دیودهای نورتاب آلی انجام می شود. نحوه تهیه ساختار بهینه برای دستیابی به خلوص رنگ و توسعه کاربرد ترکیبات آلی- معدنی نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

۱۴۰۲/۰۴/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۰/۱۰

شایپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شایپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.4.5.3

واژه های کلیدی:

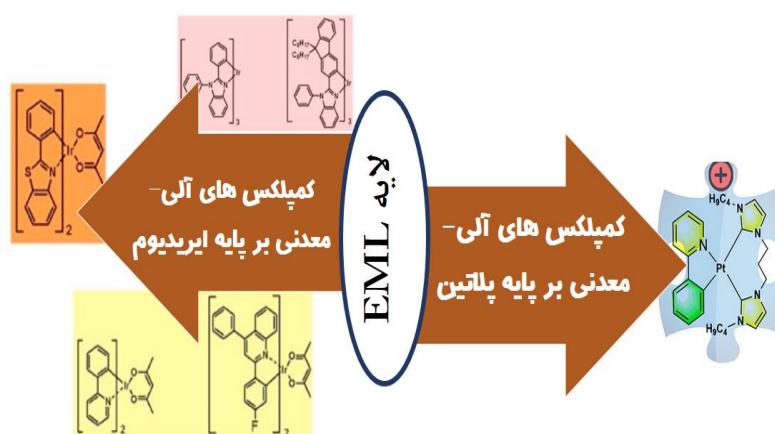
دیودهای نورتاب آلی

تابنددهای آلی- معدنی

ایریدیم

پلاتین

نمایشگر



برای مولکول‌های ناخالص قرمز یک مشکل اجتناب‌ناپذیر در چنین سیستم‌های میزبان‌میهمان به ویژه در غلظت‌های بالای دوپینگ است. بنابراین، از دیدگاه عملی، راه حل مسائل بالا بر اساس طراحی مواد یا/و بهینه‌سازی دستگاه قابل حصول است (۴، ۵).

در این مقاله، هدف معرفی مواد رنگزای آلی‌فلزی مورد استفاده در ابزارهای آلی نورتاب است. برای این منظور انواع راهبردهای طراحی مولکولی مورد بررسی قرار گرفته و رابطه ساختاری، خواص فوتوفیزیک و الکترولومینسانس مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در پایان چالش‌ها و مزایای این نوع ترکیبات ارائه می‌گردد.

۱- مقدمه

از زمان اولین تجاری‌سازی دیودهای نورتاب آلی^۱ (OLED) در سال ۱۹۹۷ توسط شرکت‌های پیشگام در ژاپن، تهیه نمایشگرهای صفحه تخت در دستور کار قرار گرفت. دیودهای آلی نورتاب، به دلیل بازده بالا، ولتاژ پایین، رنگ کامل^۲ و سهولت تهیه، یک گزینه بسیار مناسب برای جایگزینی نمایشگرهای بلور مایع و صفحات نمایش پلاسمای هستند (۱). افزارهای OLED برپایه کمپلکس‌های آلی‌معدنی دارای فلزات واسطه بسیار مورد توجه می‌باشند، زیرا ویژگی‌های الکترولومینسانس (EL) آن‌ها در مقایسه با افزارهای مبتنی بر ترکیبات آلی بسیار بالاتر است. مطالعات نشان می‌دهد که مقدار EL فلوروفورهای کوچک مولکول، دارای بیشینه بازده کوانتمومی ۲۵٪ است اما این مقدار برای ترکیبات آلی-معدنی تا ۱۰۰٪ قابل حصول است. این دستاوردهای دلیل امکان استفاده از اکسایتون‌های^۳ سه‌گانه و یگانه برای مشارکت در نشر است. فلزات واسطه که برای تهیه کمپلکس‌های آلی‌معدنی نشکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارتند از: ایریدیم (II)، پلاتین (II) و (III)، اسمنیم و روی (II)، توسعه این ترکیبات وابسته به استخلاف‌ها و واحدهای ساختاری آلی بوده که به عنوان لیگاند، مورد استفاده قرار می‌گیرند (۲). در این میان، کمپلکس‌های آلی‌معدنی ایریدیم سیکلومتاله شده (II) به دلیل خواص انتشار بسیار کارآمد، طول عمر نسبتاً کوتاه حالت برانگیخته و قابلیت تنظیم رنگ عالی در کل طیف مؤئلی، جایگاه اصلی را در زمینه نمایشگرهای آلی به دست آورده‌اند. به ویژه، اخیراً تلاش‌های تحقیقاتی گستردگی برای دستیابی به افزارهای نورتاب بازده بالا و رنگ سفید فسفری انجام شده است. زیرا آن‌ها برای تهیه نورتاب‌های تماماً جامد قابل استفاده هستند. انتشار سفید را می‌توان با مخلوط کردن سه رنگ اصلی (قرمز، سبز و آبی) یا دو رنگ از یک نشر نارنجی همراه با یک نشر آبی به دست آورد (۳). برای تهیه OLED های سفید با بازده بالا، تقاضای زیادی برای فسفرهای قرمز رنگ کارآمد و روش وجود دارد. به دلیل قانون شکاف انرژی، تهیه نورتاب‌های قرمز دارای بازده پایین و یا رنگ ناخالص می‌باشد. بسیاری از نورتاب‌های قرمز دارای بازده پایین و یا رنگ ناخالص هستند. نشر قرمز در ناحیه طیفی قرار دارد که حساسیت چشم در آن پایین بوده و به همین دلیل درخشنده‌گی کمتری از این افزارهای درک می‌شود. از طرف دیگر، تفاوت قابل توجهی در سطوح HOMO و LUMO سیستم‌های میزبان-مهمن^۴ در افزارهای نشکننده قرمز وجود دارد. بنابراین، مولکول‌های میهمان به عنوان تله‌های عمیق برای الکترون‌ها و حفره‌های لایه گسیل کننده عمل می‌کنند و باعث افزایش ولتاژ محرك دستگاه می‌شوند. علاوه بر این، خود خاموش شدن یا نابودی سه‌گانه

۲- چیدمان و معماری دیودهای نورتاب آلی

دیودهای نورتاب آلی، افزارهای فیلم نازک آلی بوده که با استفاده از فرایند الکترولومینسانس عمل می‌کنند. در این دستگاه‌ها، الکترون‌ها از یک کاتد تزریق شده و به یک لایه شفاف از یک نیمه‌هادی مانند اکسید ایندیم-قلع، تزریق می‌گردد. تحت میدان الکتریکی اعمال شده، حامل‌ها در لایه نورتاب دستگاه به یکدیگر نزدیک می‌شوند. اگر هر دو بار به یک مولکول منفرد، یا، به طور کلی، به یک جفت مولکول با فاصله نزدیک وارد شوند، ممکن است حالت‌های برانگیخته تک مولکولی یا دو مولکولی تشکیل شود. فروپاشی تابشی آنها نور الکترولومینسانس (EL) را تولید می‌کند (شکل ۱). در این افزاره شکل ۱، ETL لایه آلی انتقال حفره و ITO لایه EML شیشه بازتاب، HTML لایه آلی انتقال حفره و ITO لایه الکترون، کترن، می‌توان به حالت‌های تابشی خارجی، یا به حالت‌های جانبی موج‌بر که در سطح لایه‌های تشکیل دهنده ساختار دستگاه منتشر می‌شود، منتقل کرد. علاوه بر این، کسری از تابش EL از طریق انتقال دوقطبی-فلز غیرتابشی و تحریک پلاسمون‌های سطحی به کاتد فلزی از دست می‌رود. کسر دیگری که در کاتند معنکس می‌شود، می‌تواند به حالت‌های تابشی خارجی یا جانبی کمک کند (۶). مهم‌ترین ویژگی یک دیود نورتاب آلی بازده تبدیل انرژی (۱) و بازده کوانتمومی تابش الکترولومینسانس (EL)^۵ است که با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه می‌شود.

$$(1) \quad \eta = \frac{\phi_R}{U_i}$$

$$(2) \quad \phi_{EL} = \frac{e\phi_{EL}}{j} = \frac{eU}{h\phi} \eta \text{ (photton/carrier)}$$

در اینجا، ϕ شار انرژی نور تابشی بر حسب وات، U_i توان الکتریکی، e بار الکترون، ϕ_{EL} شار کوانتمومی الکترولومینسانس در واحد سطح، j فوتوجریان و U ولتاژ اعمالی است.

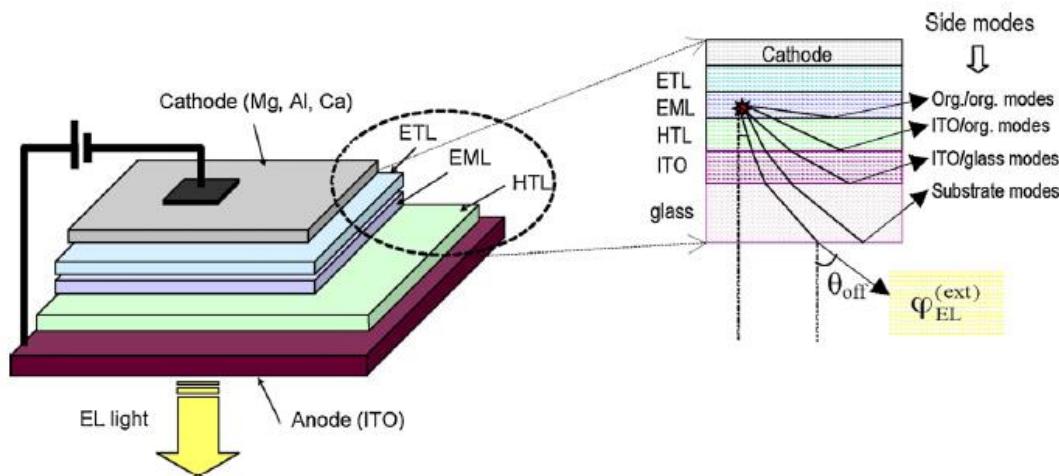
¹ Organic light-emitting diodes (OLEDs)

² Full Color

³ Electroluminescence (EL)

⁴ Excitons

⁵ Host-guest systems



شکل ۱: اجزای اصلی یک دیود نورتاب آلی سه لایه (۶).

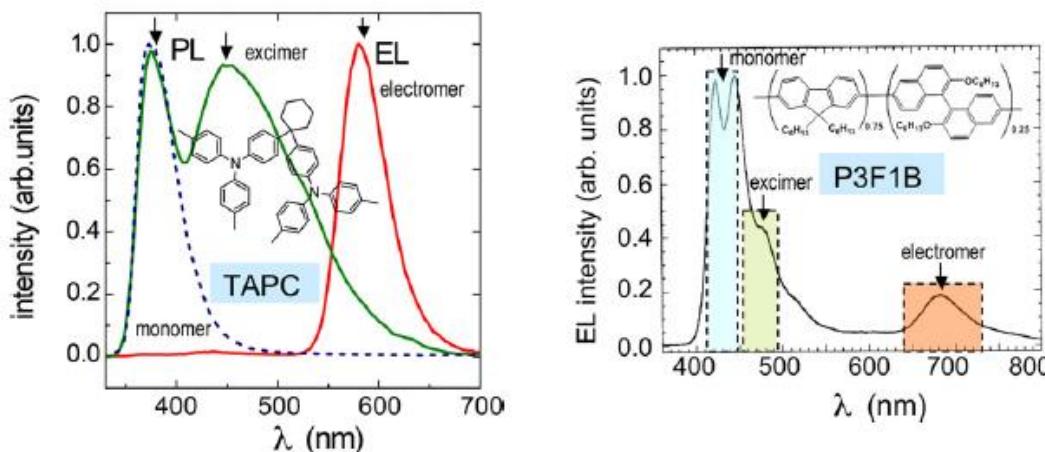
Figure 1: Fundamental architecture of a three-layer OLED (6).

است. در یک ساختار ایده‌آل، تمام سطوح انرژی HOMO و LUMO مولکول‌ها در یک سطح بوده و حرکت بار فقط وابسته به ساختار مولکولی و فاصله بین مولکولی است. پدیده "انتقال متقطع" الکترون-حرفره تابشی بین مولکول‌های هم‌جوار در رقابت با پدیده بازترکیب بار روی یک مولکول بسیار بی‌اثر است. بنابراین، تابش از اکسایتون‌های مولکولی (الکتروفلورسانس یا الکتروفسفرسانس) و احتمالاً از اکسایمرهای یگانه و سه‌گانه حاصل می‌شود. در ساختارهای نامنظم دارای نقص شبکه، زمان پرش بسیار طولانی تر می‌شود زیرا یک مانع اضافی (E) برای پرش شارژ می‌تواند به دلیل نقص‌های موضعی ظاهر شود. سپس "انتقال متقطع" تشعشعی ممکن است در محدوده طول موج بلند انتشار ایجاد شود که چنین جفت‌های الکترون-حرفره‌های گسیلی «آمده شده»^۲ الکترون نامیده می‌شوند. آنها را می‌توان در مولکول‌های ساده مانند آنتراسن و مولکول‌های پیچیده‌تر مشاهده کرد. نمونه‌هایی از انتشار الکترون با تفکیک خوب در شکل ۲ نشان داده شده است. در ترکیبات دو جزئی متشکل از یک واحد الکترون دهنده و یک بخش الکترون‌گیرنده، تشکیل حالت‌های برانگیخته با انتقال الکترون از واحد الکترون دهنده به بخش الکترون‌گیرنده بسیار تسهیل می‌شود. در سیستم‌های تک جزئی، آن‌ها اکسی‌پلکس^۳ و الکتروپلکس^۴ نامیده می‌شوند. اکسی‌پلکس یک اجتماع برانگیخته یگانه و یا سه‌گانه از یک مولکول می‌باشد (۶، ۸).

در تابش‌های هم سطح، تنها بخشی از نور ساطع شده در دسترس است، زیرا مقدار زیادی از آن در مدهای زیرآیند شیشه تلف می‌شود. این به دلیل اختلاف در ضریب شکست شیشه، لایه‌های آلی و ITO است. این تلفات باعث می‌شود که بازده کوانتوسومی تابش الکترولومینسانس اندازه‌گیری شده از مقدار محاسباتی کمتر باشد (شکل ۱). اثرات ایجاد شده در فصل مشترک لایه‌ها به دلیل بازتاب، براساس ثابت‌های نورتابی از دیود نورتاب آلی در نظر گرفته می‌شوند. می‌توان انتظار داشت که بازده کوانتوسومی تابش الکترولومینسانس افزاره OLED، با افزایش ضریب شکست مواد آلی، کاهش یابد (۷).

حالات‌های برانگیخته مولکول‌ها در وضعیت لایه‌نشانی شده، منتج از خواص مولکول‌ها منفرد است. با این وجود، برهمکنش‌های مولکولی در حالت‌های متراکم سبب ایجاد یک پاسخ و اثر جمعی می‌گردد. اگر به دلایلی، مثلاً تبدیل انرژی یا بار، یک مولکول با مولکول مجاور درگیر شود تا حالت برانگیخته ایجاد کند، یک حالت برانگیخته دو مولکولی ایجاد می‌شود. در نتیجه، ویژگی‌های جدیدی در طیف انتشار رخ می‌دهد یا واپاشی غیرتشعشعی به اکسایتون‌ها تحمیل می‌شود و بازده نورتابی سیستم کاهش می‌یابد. حالات‌های برانگیختگی مختلفی، توسط بازترکیب الکترون-حرفره در مواد آلی ایجاد می‌شوند. الکترون‌های آزاد و حرفره‌های وارد شده در الکترودهای مناسب به یکدیگر نزدیک می‌شوند و می‌توانند حالت‌های اکسایمر^۱ یا گسیل مولکولی را تشکیل دهند. آنها باید یک مرحله میانی از جفت‌های الکترون-حرفره همبسته کولمبیکی (e...h) را بگذرانند. براساس آمار چرخش‌ها، احتمال تشکیل جفت‌های سه‌گانه سه‌بار برابر حالت یگانه است. نکته مهم دیگر کیفیت ساختار مواد نورتاب

²Cross transition³Prepared⁴Exciplex⁵Electropolex¹Excimer



شکل ۲: طیف نشری دو مولکول الکترونورتاب (۶).

Figure 2: Emission spectra of two electroluminescence molecule (6).

گرفته شوند، بنابراین مخفف دیگر، FLOREDS، شاید مناسب‌تر باشد. دیودهایی که گسیل از حالت‌های مولکولی سه‌گانه برانگیخته را آشکار می‌کنند، دیودهای نورتاب آلی فسفری (PHOLED)^۲، نامیده می‌شوند. نمونه‌های زیادی از این افزارهای برپایه مواد مختلف فسفری تهیه شده است. بسیاری از کمپلکس‌های آلی-معدنی تهیه شده با اتم‌های فلزی سنگین مستعد تولید کاربرد در این نوع دیودها هستند. یکی از قدیمی‌ترین نمونه‌ها پلاتین-پورفورین می‌باشد. واضح است که تمام کمپلکس‌های آلی-معدنی ایریدیم و پلاتین در این دسته از OLEDها و از نوع انتشار از حالت‌های سه‌گانه تک مولکولی قرار می‌گیرند. ویژگی متمایز OLEDها این است که قادر به تولید رنگ‌های مختلف براساس نشر ترکیبات آلی مختلف هستند. البته بیشتر تحقیقات بر انتشار نور در محدوده مرئی متتمرکز شده است. با این حال، کاربردهای ویژه دیودهای نورتاب آلی، مثلاً در پزشکی زیستی و یا ارتباطات نوری، سبب شده که افزارهای نورتاب در ناحیه فروسرخ نیز مورد توجه باشند. تهیه این افزاره و تولید مواد نورتاب در ناحیه فروسرخ نزیک، چالش مهمی برای دانشمندان و مهندسان است. روش‌های مختلفی برای ایجاد نشر فروسرخ در دیودهای نورتاب آلی مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از کمپلکس‌های خاکی کمیاب و پلیمرهای کوچک با شکاف نوری موردن توجه قرار گرفته است، زیرا یون‌های لانتانید دارای نشر در محدوده فروسرخ بوده که نشر پلیمرها را تا طول موج ۱۰۰۰۰ نانومتر، گسترش می‌دهد. یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های دیودهای نورتاب آلی در این محدود، بازده کوانتمی پایین و توان خروجی کم آن‌ها است. برای بهبود بازده، نانوبلورهای معدنی برپایه آرسنید ایندیم در پلیمرهای مزدوج، معرفی شده است که بازده را تا حدود ۵/۰ درصد افزایش می‌دهد. اخیرا

مکان و عرض نواحی نوتრکیبی الکترون-حفره در ساختار مواد الکترولومینسانس، برای بهبود عملکرد OLED اهمیت بسیار زیادی دارد. پنهانی ناحیه نوتრکیب ممکن است به عنوان مسافت طی شده توسط حامل‌های بار در زمان نوتراکیب تعریف شود. اینکه منطقه نوتراکیب چگونه با میدان الکتریکی اعمال شده تغییر می‌کند یا نه، به سرعت حرکت حامل‌ها و ویژگی جریان عبوری از نمونه بستگی دارد. علاوه بر منطقه نوتراکیبی، اصطلاح منطقه انتشار الکترولومینسانس هنگام مشخص کردن منبع نور استفاده می‌شود. نوتراکیب و نواحی انتشار الکترولومینسانس، گاهی با یکدیگر در نظر گرفته می‌شوند، اما نگاهی دقیق‌تر به آنها نشان می‌دهد که به دلیل تحرك حالت‌های انتشاری برانگیخته، بازجذب و اثرات هدایت نور متفاوت هستند. بنابراین انتظار می‌رود که ناحیه نوتراکیب بخشی از ناحیه انتشار باشد. البته گاهی اوقات، توزیع غیرهمگون اکسایتون و بار در این ارتباط موثر است (۶).

۳- طبقه‌بندی دیودهای نورتاب آلی

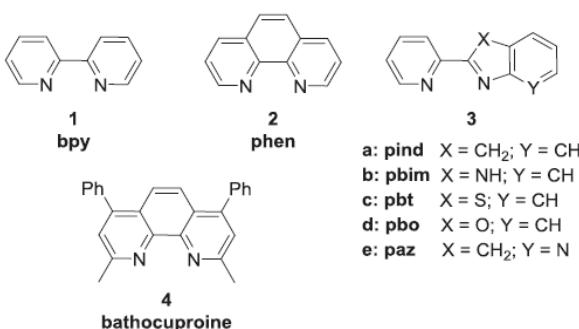
معیارهای مختلفی برای طبقه‌بندی OLEDها وجود دارد. آن‌ها عمدها بر اساس ماهیت حالت‌های منتشر کننده در گیر در انتشار نورتاب طبقه‌بندی می‌شوند، اما رنگ انتشار یا هدف و کاربرد نیز می‌تواند برای طبقه‌بندی OLEDها مورد استفاده قرار گیرد. بر این اساس، OLEDهایی که از حالت‌های برانگیخته مولکولی منفرد ناشی می‌شوند را می‌توان دیودهای نورتاب آلی فلورسنت^۱ (FOLED) نامید که یک نمونه معمولی آن یک OLED مبتنی بر Alq₃ به عنوان ماده نورتاب است. چنین OLEDهایی نباید با "FOLED" منسوب به OLEDهای ساخته شده بر روی بسترهای انعطاف‌پذیر (F) اشتباہ

² Phosphorescent OLEDs (PHOLEDs)

¹ Fluorescent OLEDs (FOLEDs)

در تهیه ترکیبات آلی-معدنی بوده که دارای کاربردهای مختلفی هستند. در تولید ترکیبات نورتاب، لیگاندهای دی‌ایمین، مشتق شده از ۱,۱0-فنانترولین (Phen)^۳, ۲,۲۰-بای‌پیریدین (bpy)^۴, ۲-هتروآریل‌پیریدین^۵ مانند ۲-پیریدیل‌ایندول^۶, ۲-پیریدیل‌بنزیمیدازول^۷ و مانند آن، بسیار مناسب هستند (شکل ۳) (۹).

لیگاند bpy هم یک σ-اهداکننده و هم یک π-گیرنده است. مشتقات ۴, ۵, ۵ و ۶, ۶ استخلاف شده ترکیب bpy در تهیه ترکیبات آلی-معدنی و سوپرمولکول‌ها استفاده می‌شوند و دارای پایداری اکسایش و احیا قوی می‌باشند. آنها معمولاً با یون‌های فلزات نرم، بهویژه یون‌های فلزات واسطه، در حالت‌های اکسیدشدن کم، شبکه می‌شوند. ترکیبات برپایه پیریدین، به دلیل تحرک الکترونی بالا، برای کاربرد در لایه‌های انتقال دیودهای نورتاب آلی قابل استفاده هستند. مشتقات ۱-فنانترولین هندسه صلب‌تری را در مقایسه با بدنه ۲-بای‌پیریدین می‌دهند. از طرف دیگر این ترکیبات به دلیل اوربیتال‌های ضدپیوندی پایین‌تر، دارای ویژگی‌های الکترون گیرنده خوبی هستند. جایگزینی متقارن سیستم‌های آروماتیک بر توزیع سطوح الکترونیکی تأثیر می‌گذارد، بنابراین تنظیم خواص نورتاب لیگاند و کمپلکس فلزی نهایی امکان‌پذیر است. به طور خاص، جایگزینی متقارن با استخلاف‌های حلقوی یا با سایر گروه‌های عاملی در موقعیت‌های ۲, ۹ و ۴, ۷ رایج است. ترکیب BCP (شکل ۳)، یک ترکیب خاص بوده که دارای دو استخلاف متیل‌دار در موقعیت ۲ و ۹ و دو استخلاف فنیل‌دار در موقعیت ۴ و ۷ می‌باشد. این ترکیب به طور گسترده در دیودهای نورتاب و افزارهای فوتولوئیک آلی به عنوان بخش سدکننده حفره و در لایه‌های انتقال قابل استفاده است.



شکل ۳: ساختارهای کلی لیگاندهای مبتنی بر دی‌ایمین (۹).

Figure 3: General structures of chelating diimine-based ligands (9).

³ 1,10-phenanthroline (phen)

⁴ 2,20-bipyridine (bpy)

⁵ 2(20-heteroaryl)pyridine

⁶ 2-pyridylindole

⁷ 2-pyridylbenzimidazole

کمپلکس‌های سه‌دانه از پلاتین تهیه شده است که می‌تواند بازده کوانتمومی در حدود ۱۰ درصد را نشان دهد. دیودهای نورتاب آلی سفید را می‌توان با استفاده از ترکیبات آلی فلورسانس و فسفرسانس تهیه کرد. دیودهای نورتاب آلی سفید فسفری، عمدتاً پرکاربردتر هستند. نوع خاصی از دیودهای نورتاب آلی تهیه شده با نشر در ناحیه مشخص که با طیف فرآیند فتوسنتر مطابقت دارد (لامپ‌های رشد). این افزارهای برای کنترل و بهبود رشد گیاهان و ارائه بهترین نتیجه، بسیار مناسب هستند. در این زمینه، باید به دستگاه‌های جریان متناوب لایه نازک الکترولومینسانس^۱ (ACTFEL) اشاره کرد زیرا می‌توانند یک روش نورپردازی نوآورانه و صفحه‌های نمایش آموزنده را تحقق بخشنند. دستگاه‌های ACTFEL اساساً فقط خازن‌هایی با یک لایه شبتاب پودری هستند که ویژگی مشترک الکترولومینسانس‌های پودری، ایجاد میدان‌های الکتریکی محلی بالا است که امکان تزریق بار را در سطح مشترک ذرات ماده رساناً و درخشنان ایجاد می‌کند. اغلب این افزارهای برپایه ترکیبات معدنی (TOLED) هستند. فتالوسیانین مس پوشیده شده با فیلمی از اکسید قلع می‌باشد. فتالوسیانین مس پوشیده شده با عنوان یک کاتد شفاف بدون فلز برای یک OLED بر اساس تابش Alq3 گزارش شده است. اخیراً، دستگاه‌هایی که در سراسر طیف مرئی شفاف هستند، با استفاده از اکسید روی گالیم ایندیم به عنوان الکتروود بالایی تهیه شده اند. آن‌ها می‌توانند تباین رنگی را تا حد زیادی بهبود بخشنند و مشاهده نمایشگرها را در نور شدید خورشید سیار آسان تر می‌کنند. از آنجایی که TOLED‌ها هنگام خاموش شدن ۷۰ درصد شفاف هستند، ممکن است در شیشه جلو اتومبیل، پنجره‌های ساختمان و عینک استفاده شوند (۶).

۴- مواد نورتاب آلی-معدنی

با توجه به اینکه تعدد ترکیبات شیمیایی آلی برای تهیه مواد رنگزای آلی-معدنی وجود دارد، در این بخش به طبقه‌بندی اصلی لیگاندها و ویژگی‌های شیمیایی لیگاند-فلز در تهیه کمپلکس‌های آلی-معدنی مورد استفاده در دیودهای نورتاب آلی پرداخته می‌شود. بسته به ساختار لیگاند و ماهیت هسته فلزی، مواد آلی-فلزی نورتاب را می‌توان تهیه کرد و در OLED استفاده کرد.

۴-۱- لیگاندها

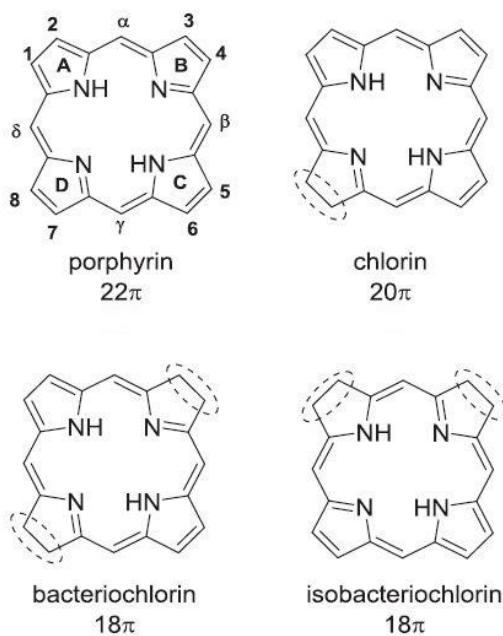
برای طراحی یک تهیه کمپلکس‌های آلی-معدنی مناسب، انتخاب لیگاند اهمیت زیادی دارد، زیرا این گروه‌ها در ایجاد نورتابی و همچنین ایجاد رنگ‌های خاص اثربخشی مهمی دارند. لیگاندهای حلقوی دودنده حاوی گروه C=N یکی از مهم‌ترین لیگاندهای مورد استفاده

¹ Alternating-current thin-film electroluminescent (ACTFEL)

² Transparent OLEDs (TOLEDs)

منگنر (II) بوده که دارای ویژگی‌های نشری است. سازوکار ادغام فلز در این لیگاندها نسبتاً پیچیده است، چهار اتم نیتروژن با پیکربندی مرربع-مسطح و بسیار محکم چیده شده‌اند. به دلیل حالت D_4N_4 آنیونی پورفیرین‌ها، فلزات یک تا سه‌ظرفیتی قابل استفاده هستند. مشتقات تترایپرول پورفیرین‌ها با عنوان پورفیرینوئیدها تهیه شده که در آنها ساختارهایی با اتم‌های غیرفلزی جایگزین یک یا چند اتم نیتروژن شده‌اند. سایر مشتقات مهم شامل کورول و ترازاپورفیرین است. روش استاندارد سنتز پورفیرین، جایگزینی آروماتیک الکترون دوستی در موقعیت پیرول با آلدیدهای یا الکل‌ها و سپس اکسیداسیون می‌باشد. بسیاری از محصولات جنبی از جمله مشتقات N-confused و الیگومرها تشکیل می‌شوند که بازده مورد نظر را به شدت کاهش می‌دهند. بازده بیش از 50% درصد در بین شیمیدانان پورفیرین، عالی در نظر گرفته می‌شود. با توجه به سیستم بسیار مزدوج، پورفیرین‌ها نواهای جذب قوی را نشان می‌دهند، یکی در ناحیه نزدیک UV ناشی از انتقال $\text{S}1 \rightarrow \text{S}0$ و چهار نوار جذبی در ناحیه مرئی به دلیل انتقال $\text{S}1 \rightarrow \text{S}0$ و باند Q که سبب گستردگی کاربرد این ترکیبات افزارهای نورتاب شده است.^(۹)

سایر لیگاندهای مورد استفاده در ترکیبات آلی-معدنی عبارتند از: فتالوسیانین‌ها، استخلافهای حلقوی دارای هتروatom نیتروژن، α -هیدورکسی‌کوئینولین‌ها، لیگاندهای نوع سالن، ساختارهای کربومتالیزه شده، کتن‌ها و β -دی‌کربونیل‌ها. این لیگاندها با انواع فلزات قابل ترکیب بوده که خواص نشری متنوعی و گاما شدیدی دارند.



شکل ۴: ساختار مزدوج پورفورین و مشتقات اشیاع آن.^(۹)

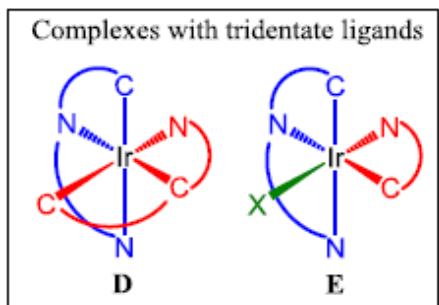
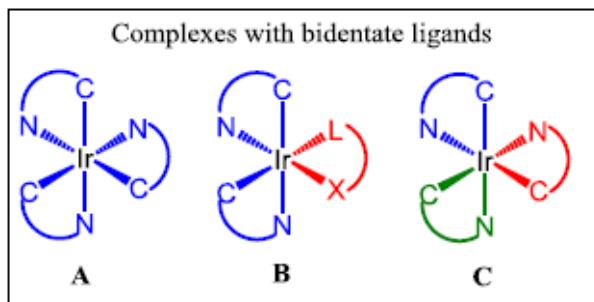
Figure 4: Structure of the conjugated porphyrin and its saturation derivatives (9).

مشتقات فنانترولين، با بسیاری از کاتیون‌های فلزی دارای اوربیتال d و شبکه می‌شوند. اما فلزاتی با هندسه شبه چهاروجی مانند مس (I) و نقره (II) اولویت دارند. ترکیبات حلقوی α -دی‌ایمین (مشتق ۳، شکل ۳) دارای یک حلقه پنج عضوی بوده که می‌تواند با یون‌های فلزی، شبکه شود اما موقعیت اتم نیتروژن آن نسبت به bpy و Phen کمتر مطلوب است. ترکیب ۷-آزابندول پروتون‌زدایی شده، معمولاً دو مرکز فلزی را با پل زدن ایجاد می‌کند و کمپلکس‌های دو هسته‌ای را تشکیل می‌دهد اما قabilت چند هسته‌ای شدن نیز دارد. یک کمپلکس آلی-معدنی نورتاب با جایگزینی یک حلقه پیریدیل در موقعیت ۲ (ساختار paz در شکل ۳) همراه با یک فلز مرکزی به دست می‌آید.^(۹)

آلکین‌ها یکی دیگر از لیگاندهای مرسوم در تهیه ترکیبات آلی-معدنی بوده که اولین بار در سال ۱۹۵۳ معرفی شدند. اگرچه هردو کوئوردیناسیون $\eta_1-\pi$ و $\eta_1-\pi$ قابل تشکیل است اما عمدها کمپلکس‌های ۵ خطی گزارش شده است. برای سنتز کمپلکس‌های آلی-معدنی با لیگاندهای الکلی، روش‌های مختلفی وجود دارد. اما راهبرد ساده، استفاده از اسیدی شدن نسبتاً بالای آلکین‌های پایانی برای تشکیل مستقیم آکیدهای گروه ۱ و ۲، اتصال به نمک فلزی و سپس هالوژن‌زدایی می‌باشد. به دلیل حجم کمی که توسط لیگاند آلکینیل اشغال شده است، کمپلکس‌ها مستعد الیگومری شدن هستند. این برای کمپلکس‌های d₈ و d₁₀ مفید است، زیرا برهمکنش‌های ضعیف d-d را نشان می‌دهند. لیگاندهای فسفین دارای فرمول عمومی HR₃ هستند که در آن R می‌تواند الکل، آریل، H، هالید و غیره باشد. آنها دارای دو گروه الکترون دهنده هستند که از طریق جفت‌های تهای خود، پیوند برقرار می‌کنند، بنابراین بارگذاری سیستم تغییری نمی‌کند. این کمپلکس‌ها از طریق افزودن یک پیش‌ساز فلزی با قabilت محل‌های تشکیل کوئوردیناسیون به لیگاند نوع L تهیه می‌شوند. اهمیت فسفین‌ها در شیمی آلی-فلزی ناشی از تنظیم دقیق خواص الکترونیکی و فضایی با انتخاب استخلافهای مختلف است. کمپلکس‌های فسفین تمام فلزات واسطه شناخته شده است. فسفین‌ها را می‌توان به یکدیگر متصل کرد تا یک لیگاند کیلیت تشکیل دهند. اگر این کار برای دو فسفین درجه سوم انجام شود، طبقه مهم لیگاندهای دی‌فسفین ایجاد می‌شود. این اتصال به گونه‌ای طراحی شود که خواص فضایی و الکترونیکی مورد نظر را تنظیم کند که می‌تواند تأثیر فوق العاده‌ای روی فرatar ترکیب آلی-معدنی داشته باشد. لیگاندهای فسفین دوتایی در ترکیب با پل‌های آریل و آلکینیل و گروه‌های پنتافلوروفنیل منجر به تغییرات فام از بنشش به زرد می‌شود. پورفیرین، به عنوان یک لیگاند بسیار معروف، یک تراپیرول π مزدوج با الکترون های π اضافی است (شکل ۴) که ساختارهای پیچیده مسطح و تراگونال-هرمی دارد. کمپلکس‌های پورفیرین تمام فلزات غیررادیوакتیو هستند که اغلب دارای پیکربندی مسطح هستند. توجه به این نکته ضروری است که کلروفیل یک کمپلکس پورفیرین -

باید پیوند فلز-لیگاند قوی ایجاد کند که بتواند حالت برانگیخته محور π^* - π -LC با $d-d^*$ (MC) را بالا ببرد. ۲) اختلاط کافی حالت برانگیخته ۳MLCT برای تسریع نرخ واپاشی تشعشعی و افزایش بازده کوانتمویی با کاهش واپاشی غیرتابشی در دسترس باشد. ۳) تغییرات شیمیایی روی لیگاندها می‌توانند نه تنها سطوح انرژی کمپلکس‌ها، بلکه تزیق و یا حمل و نقل حامل‌های بار آزاد را تنظیم کنند. بنابراین، رنگ انتشار و خواص الکترونیکی ترکیبات نورتاب را می‌توان تغییر داد. برای مثال، اضافه کردن استخلاف‌های الکترون‌دهنده یا گیرنده به سیستم مزدوج بر روی شکاف باند HOMO/LUMO تاثیر می‌گذارد. یا استفاده از استخلاف‌هایی حاوی عنصر S, O, P و N می‌تواند سبب بهینه‌سازی ویژگی‌های الکترونیکی نورتاب‌ها شود (۱۲).

در ادامه مروری بر تحقیقات منتشر شده در خصوص کمپلکس‌های آلی-معدنی مورد استفاده در دیودهای نورتاب آلی ارائه می‌شود. ریو^۱ و همکارانش یک کمپلکس آلی-معدنی همولپتیک با استفاده از ۳-متیل-۵-فنیل-۱H-۱،۲،۳-تریآزول به عنوان لیگاند و ایریدیم (II) به عنوان فلز مرکزی، برای کاربرد در دیودهای نورتاب آلی تهیه نمودند. کمپلکس تهیه شده یک باند نشری آبی قوی در محدوده ۴۵۰ نانومتر در هر دو محلول و حالت فیلم در دمای محیط نشان می‌دهد. این پیک دارای عرض بسیار باریک بوده و بازده کوانتمویی آن در حدود ۳۳ درصد بود.



شکل ۵: انواع ساختارهای کمپلکس آلی-معدنی دارای ایریدیم (۱۲).
Figure 5: Types of organometallic complex structures with iridium (12).

¹ Ryu

اما کاربرد آنها به اندازه لیگاندهای قبلی گسترش نیافته است. بازده کوانتمویی گزارش شده از ترکیبات آلی-معدنی دارای این نوع لیگاندها اغلب متوسط می‌باشد (۹).

۴-۲-فلزات واسطه

فلزات واسطه که برای تهیه کمپلکس‌های آلی-معدنی نشرکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارتند از: ایریدیم، پلاتین، اسمیم و روی (II). بیشتر تحقیقات و بالاترین بازده‌های کوانتمویی برای دو فلز ایریدیم و پلاتین گزارش شده که در ادامه به معرفی کمپلکس‌های مبتنی بر این دو فلز پرداخته می‌شود.

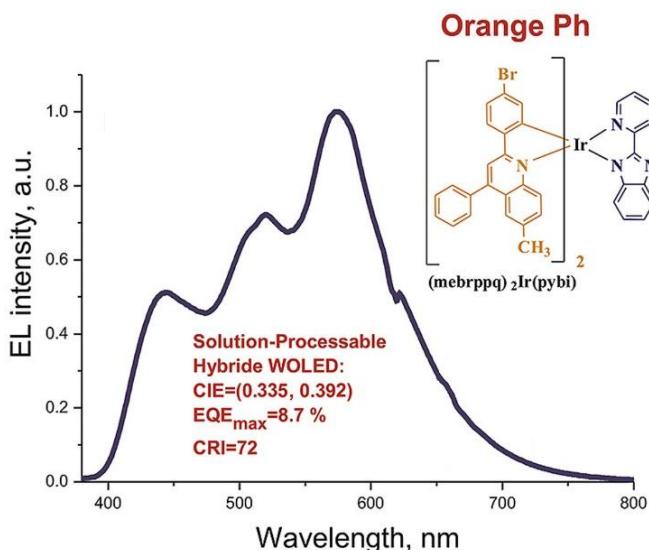
۵-مواد رنگزای آلی-معدنی حاوی ایریدیم

کمپلکس‌های آلی-معدنی دارای ایریدیم به عنوان فلز مرکزی، به دلیل ویژگی‌های فوتوفیزیکی قابل تنظیم، پایداری خوب و سهولت طراحی مولکولی، یکی از نویدبخش‌ترین ترکیبات برای کاربرد در ساختار دیودهای نورتاب آلی هستند (۱۰، ۱۱). تحقیقات زیادی با هدف توسعه کمپلکس‌های نورتاب جدید برپایه ایریدیم با بازده کوانتمویی بالا، قابلیت ساخت خوب و خواص الکترونیکی عالی انجام و یا در جریان است. کمپلکس‌های نورتاب برپایه ایریدیم به دو طبقه کمپلکس‌های خنثی و کاتیونی تقسیم می‌شوند. از آنجاییکه بیشتر افزارهای نورتاب با استفاده از کمپلکس‌های خنثی تهیه می‌شوند، این مقاله بر روی این ترکیبات متمرکز شده است. به طور معمول، کمپلکس‌های نورتاب دارای ایریدیم یک هندسه هشت‌وجهی نامنظم با شش پیوند هماهنگی هستند. برای ایجاد تعادل الکتریکی مرکز کاتیونی سه ظرفیتی ایریدیم به عنوان یک ترکیب خنثی، انواع مختلفی از لیگاندها و ساختارهای آلی با پیکربندی A-E شده‌اند (شکل ۵). برای کمپلکس‌هایی با ساختارهای A-C، از سه لیگاند دوگانه تک‌ظرفیتی برای تشکیل کمپلکس همولپتیک (A)، یا لیگاندهای تک‌ظرفیتی یکسان برای کمپلکس‌های هترولپتیک (B) و انواع مختلف لیگاندها برای کمپلکس (C) استفاده می‌شود. برای تهیه کمپلکس‌های با ساختارهای D و E از لیگاندهای سه‌گانه استفاده می‌شود. در مولکول D، دو لیگاند، یکی تک‌ظرفیتی و دیگری دو ظرفیتی، مورد نیاز است، در حالیکه لیگاندهای سه‌ظرفیتی و دو‌ظرفیتی و یک اتم تک‌ظرفیتی متعادل برای ساختن ساختار مولکول E مورد نیاز است. از آنجایی که خواص نورتابی کمپلکس‌های ایریدیم عمدتاً توسط حالت انتقال بار سه‌گانه فلز به لیگاند و یا حالت انتقال بار متمنکز لیگاند سه‌گانه تعیین می‌شود، سطوح انرژی و قدرت میدان لیگاند برای رنگ انتشار، عرض نوار، زمان فروپاشی و بازده کوانتمویی و غیره ضروری هستند. برای یک طراحی موفق باید موارد مهمی در نظر گرفته شود که عبارتند از: ۱) لیگاند مورد نظر

است. دیود تهیه شده با این کمپلکس، تابش الکترولومینسانس قرمز-نارنجی در ۶۲۴ نانومتر نشان دادند. اثر مواد میزان در عملکرد دیود تهیه شده با این کمپلکس مورد برسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که استفاده از ترکیب PVK در لایه تابشی، باعث افزایش ۲۰٪ در بازده جریان شده و روشنایی معادل ۲۵۴۸ cdm⁻² به دست می‌آید (۱۵). تیباگاراجان^۳ و همکارانش اثر لیگاندهای بنزوئیمیدازوفناتریدین را بر روی توسعه کمپلکس‌های آلی-معدنی روتنیوم مورد مطالعه قرار دادند. عملکرد این کمپلکس با نشر نارنجی در دیودهای نورتاب آلی مورد ارزیابی قرار گرفت. دیود نورتاب تهیه شده با دمای رنگ ۲۰۸۸ درجه کلوین، بازده کوانتموی معادل ۱۷/۵ درصد را نشان داد. عملکرد خوب دیود تهیه شده ناشی از فسفرسانس نارنجی کارآمد کمپلکس با بازده کوانتموی ۶۰ درصد در دمای اتاق است (شکل ۶). در این پژوهش دیودهای نورتاب آلی قابل پردازش با محلول سفید ترکیبی با استفاده از غلظت فوق العاده کم کمپلکس ایریدیم جدید سنتز شده (III) به عنوان ناخالصی فسفرسانس در ترکیب با یک ترکیب تابندۀ فلورستن آبی (میزان) بررسی گردید. نتایج نشان داد که دیود نورتاب تهیه شده با دمای رنگ ۲۹۱۰ درجه کلوین، بازده کوانتموی معادل ۸/۷ درصد را نشان داد (۱۶). چنانکه اشاره شد کمپلکس‌های مبتنی بر ایریدیم برای کاربرد در ساختار دیودهای نورتاب بسیار عالی هستند و موضوع بسیاری از تحقیقات می‌باشند. بخش از تحقیقات منتشر شده در این خصوص در جدول ۱ جمع‌آوری شده است. طیف نشری برخی از این ترکیبات در شکل ۷ نشان داده شده است (۱۷).

^۱ One-pot method^۲ Altinolcek^۳ Thiagarajan

این کمپلکس پایداری حرارتی بالایی را با ۵ درصد کاهش وزن و دمای انتقال شیشه‌ای به ترتیب ۳۲۴ و ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد. این کمپلکس در ساختار دیود نورتاب آلی با استفاده از mCBP و 4DBTCz به عنوان ماده میزان تهیه گردید. افزاره مبتنی بر 4DBTCz ۴ ولتاژ کمتر و در حدود ۵ ولت نشان دادند و بازده کوانتموی آن در حدود ۱۱ درصد برآورد گردید. طول عمر عملیاتی دستگاه مبتنی بر mCBP و 4DBTCz به ترتیب ۶۹۰ و ۳۹۰ ساعت به دست آمد. بنابراین کمپلکس نورتاب برپایه ۱،۲،۴-تریازول (mCBP) یک ترکیب نورتاب آبی نویدبخش برای تهیه دیودهای نورتاب آلی پایدار و کارآمد می‌باشد (۱۳). می و همکارانش کمپلکس تریس‌سیکلومالتاله ایریدیم با استفاده از لیگاند آزا-تریپتیسین و روش تک گلدانه^۱ سنتز نمودند. این کمپلکس‌ها دارای پایداری حرارتی در حدود ۴۵۴-۵۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. این کمپلکس‌ها نشر فسفرسانس سبز قوی با بازده کوانتموی بیش از ۷۰ درصد را به دلیل حضور استخلاف آزا-تریپتیسین و کاهش برهمکنش‌های بین مولکولی نشان می‌دهد. دیودهای نورتاب تهیه شده با این کمپلکس‌ها بدون حضور ماده دوپنیگ، روشنایی معادل ۲،۰۵۷۱ cdm⁻²، ۱۵۴۰۷، ۱۰۷۰۷ نشان می‌دهد که در حضور ۳۰ درصد ماده دوپنیگ مقدار روشنایی حدوداً دوبرابر می‌شود (۱۴). یک کمپلکس جدید هترولپتیک ایریدیم (II) استیل استونات (acac) توسط آلتینولسک^۲ و همکارانش تهیه شد. مطالعات نشان داد که کمپلکس تهیه شده از نظر حرارتی و الکتروشیمیایی بسیار پایدار است. بررسی خواص فوتولومینسانس این ترکیب در حل دی‌کلرومتان نشان داد که یک نشر قوی در ۶۶۲ نانومتر مشاهده می‌شود و حضور گروه فرمیل سبب جابجایی باند نشر به مقدار ۱۵۱ نانومتر به طول موج‌های بالاتر شده است. همچنین این کمپلکس دارای بازده کوانتموی ۶۷٪ و طول عمر نشر ۲۸۰ نانوثانیه

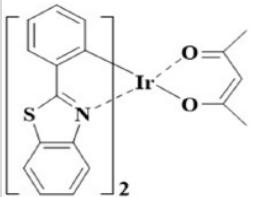
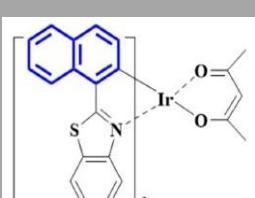
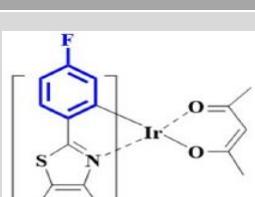
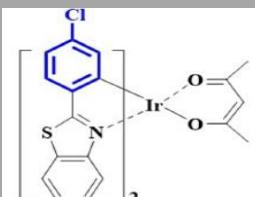
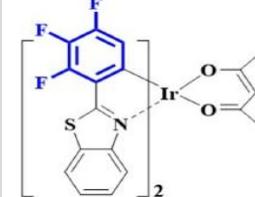
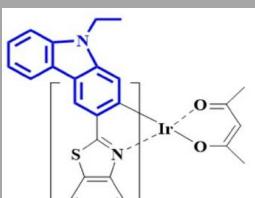
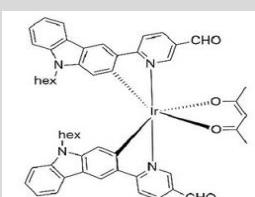


شکل ۶: طیف نشری کمپلکس‌های آلی-معدنی روتنیوم دارای لیگاندهای بنزوئیمیدازوفناتریدین (۱۶).

Figure 6: Emission spectra of iridium (III) complex containing benzimidazophenanthridine ligand (16).

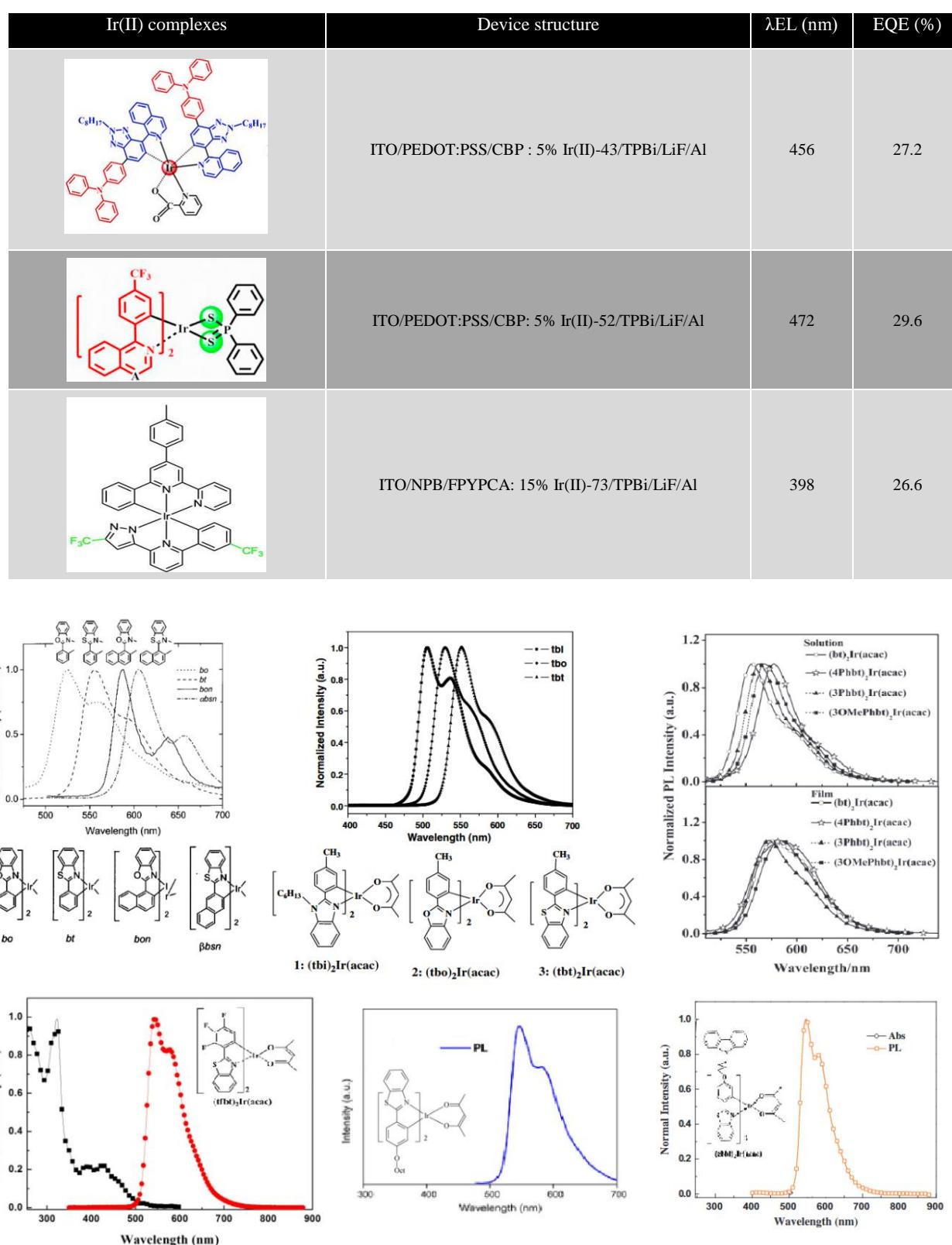
جدول ۱: خلاصه‌ای از ویژگی‌های الکترولومینیسانس کمپلکس‌های ایریدیم (۱۷، ۱۸).

Table 1: Summary of EL properties of Ir(II) complexes (17, 18).

Ir(II) complexes	Device structure	λ_{EL} (nm)	EQE (%)
	ITO/NPB/CBP: 1% Ir(II)-1/BCP/Alq3/Mg/Ag	481	9.28
	ITO/NPB/CBP: 6% Ir(II)-2/BCP/Alq3/Mg/Ag	478	6.5
	ITO/MoO3/NPB/CBP/CBP: Ir(II)-11/TPBi/LiF/Al	489	17.2
	ITO/MoO3/TAPC/TCTA/CBP: Ir(II)-12/TmPyPB/LiF/Al	492	20.2
	ITO/NPB/TCTA/ CBP: 6% Ir(II)-14/ Bepp2/ LiF /Al	493	27.3
	ITO/PEDOT: PSS/a-NPD/TCTA/CBP: 8% Ir(II)-28/BCP/Alq3/LiF/Al	480	12.9
	ITO/PEDOT:PSS/CBP:1.5% Ir(II)-31/mCP: 8% Firpic/TPBi/LiF /Al	485	21.90

جدول ۱: ادامه.

Table 1: Continued.



شکل ۷: طیف نشری کمپلکس‌های آلی-معدنی روتنیم (۱۷، ۱۸).

Figure 7: Emission spectra of iridium complex (17, 18)

HOMO تأثیر می‌گذارد در حالی که پیریدیل (یا سایر ترکیبات آروماتیک حلقوی) در تعیین انرژی LUMO مهم‌تر است. گروه‌های الکترون‌دهنده، اوربیتال‌ها (هردو اوربیتال HOMO و LUMO) را بی ثبات می‌کنند و گروه‌های الکترون‌گیرنده آن‌ها را ثابت می‌کنند. با استفاده از این مفهوم ساده می‌توان رنگ انتشار را با دقت قابل توجهی، کنترل کرد. اگرچه بازده کوانتموی برای ترکیبات نورتاب پرانرژی (ناحیه آبی) کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل کاهش انرژی شکاف d -d است (۶). از آن زمان، کمپلکس‌های مبتنی بر پلاتین تهیه شدند که دارای لیگاندهایی بربایه فنیل پیریدین بودند. سیستم‌های بلور مایع دارای زنجیره‌های آلکیل طولانی می‌تواند یک لیگاند مناسب برای تهیه کمپلکس‌های نورتاب مبتنی بر پلاتین باشد. نکته جالب آن است که اغلب این ترکیبات دارای بازده کوانتموی بالایی هستند. البته این عملکرد خوب تنها ناشی از حضور زنجیره‌های بلند مزدوج نیست، بلکه محل قرارگیری آن دارای اهمیت زیادی است. برای مثال موقعیت ۵ حلقه فنیل و آلكوسی و موقعیت ۶ حلقه پیریدل بهترین مکان برای جایگزینی چنین استخلاف‌هایی است. به نظر می‌رسد این جایگزینی نه تنها ثابت‌های واپاشی غیرتشعشعی را کاهش داده، بلکه نرخ فروپاشی تابشی را نیز کاهش می‌دهد، که منجر به طول عمر نورتاب غیرممول طولانی (~۲۷ ثانیه) می‌شود. اگرچه این نتیجه برای یک ماده نورتاب ایده‌آل، کمی زیاد است اما نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که می‌توان ترکیبات نورتاب بسیار کارآمد دارای سیستم‌های لیگاند نسبتاً پیچیده تهیه کرد. یکی دیگر نواوری‌ها، ایجاد پیوندهای کووالانسی در کمپلکس‌های آلی-معدنی بوده که سبب تسهیل حرکت با در این ترکیبات می‌گردد. این واحدها شامل عناصر گروه اصلی مانند بور، ژرمانیم و سیلیکون بوده که تزییق الکترون‌ها در آن بهبود یافته است. این رویکرد ممکن است راه حلی باشد برای مشکلات جداسازی فازی که گاهی اوقات در کامپوزیت‌ها و هیبریدهای پلیمری نورتاب مشاهده می‌شود (۲۰). یک رویکرد دیگر برای تهیه کمپلکس‌های مبتنی بر پلاتین نورتاب، استفاده از لیگاندهای چهار‌دانه بوده که در آن دو واحد ppy با یک پیوند به یک‌دیگر متصل شده با یک گروه آلیافاتیک به موقعیت اروتو اتم نیتروژن پیریدیل متصل شده باشد. البته این ساختارهای چهار‌دانه ممکن است دچار واپاشی غیرتشعشعی نامطلوب شده و بازده کوانتموی کمتر از ۰/۵ را نشان دهد البته برخی ترکیبات دارای بازده بالا نیز گزارش شده‌اند. استفاده از لیگاندهای سه‌دانه سبب پایداری پیکربندی کمپلکس می‌شود. کمپلکس‌های مسطح مرتعی متشکل از دو لیگاند دوتایی نسبت به پیچش صفحه یک لیگاند نسبت لیگاند دیگر ناپایدار است. چنین پیچشی با تسهیل امکان جفت‌شدن در تراز پایه، خاموش شدن نورتابی را به تأخیر می‌اندازد. لیگاندهای مبتنی بر سه حلقه آروماتیک

۶- مواد رنگزای آلی-معدنی حاوی پلاتین

بعد از ایریدیم، پلاتین دومین فلز سنگین پرکاربرد در تهیه ترکیبات نورتاب قابل استفاده در دیودهای نورتاب آلی است. زیرا پلاتین، مانند ایریدیم دارای ثابت‌های جفت مدار چرخشی بالا بوده و قابلیت ایجاد پیوند موثر با انواع لیگاندهای آروماتیک را دارد. ساختار شبکه‌های ایجاد شده توسط این دو فلز مشابه یکدیگر می‌باشد اما مهندسی رنگ و حالت‌های تشبعی برانگیخته تحت تاثیر لیگاندهای مورد استفاده، می‌باشد. برای تعیین بزرگی شکاف انرژی HOMO-LUMO و پیش‌بینی انرژی انتشار، می‌توان از روش‌های تکوري نظریه تابع چگالی (DFT) و مدل وابسته به زمان آن (TD-DFT) استفاده کرد. البته این محاسبات، ممکن است سطوح انرژی فرآیندهای تشبعی سه‌گانه غیرمجاز را نیز ارائه کنند، برای مثال سطوح انرژی مشارکت اوربیتال‌های اتمی فلز در اوربیتال‌های مرزی درگیر در کم انرژی‌ترین سطح برانگیخته شده نیز محاسبه و اعلام می‌گردد. بنابراین، مفاهیم ساده‌ای مانند صلیبیت پیچیده و ارزیابی نقاط قوت میدان لیگاند می‌تواند به ارائه یک نشانه کیفی از مقدار محدود کننده عملکرد فروپاشی غیرتشعشعی، کمک کند. همان‌طور که قبل اشاره شد، بازده کوانتموی انتشار برای یک کمپلکس نورتاب توسط مقادیر نسبی ثابت‌های سرعت واپاشی تابشی و غیرتشعشعی، تعیین می‌شود و بنابراین ارزیابی کیفی خواص مولکولی تأثیرگذار این عوامل در طراحی مولکول‌های نورتاب کارا بسیار مهم هستند. بسیاری از این مفاهیم در مقالات مروی که در خصوص پلاتین منتشر شده، گزارش شده است (۱۹). تحقیقات نشان می‌دهد که لیگاندهای حلقوی متالیزه برای تهیه کمپلکس‌های نورتاب مناسب هستند. البته لیگاندهای دارای الگوی ۲-فنیل‌پیریدین (ppy) که می‌توانند از طریق اتم نیتروژن پیریدین و اتم کربن در پیوند بین حلقه‌ای مجاور، به یون‌های فلزی پلاتین، متصل شوند، دارای عملکرد نورتابی بسیار خوبی هستند. ترکیبی از اتم کربن در حلقه فنیل به عنوان گروه الکترون‌دهنده و حلقه پیریدیل به عنوان گروه الکترون‌گیرنده، یک میدان لیگاند قوی ایجاد می‌کند و حلقه کیلیت پنج عضوی ایجاد شده یه ویژگی صلب به کمپلکس نهایی اضافه خواهد کرد. با وجود تمام ویژگی‌های قابل توجه کمپلکس‌های پلاتین دارای لیگاند ppy، اثر لیگاندهای دیگر موجود در شبکه را نمی‌توان نادیده گرفت، برای مثال کمپلکس دو ظرفیتی $\text{Pt}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2$ در دمای اتاق نشر ندارد اما کمپلکس $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ در دمای اتاق دارای نشر زرد پرشدت می‌باشد (۶).

مطالعات تامپسون^۱ و همکارانش نشان داد که چگونه اصلاح حلقه‌های آریل یا پیریدیل می‌تواند منجر به تنظیم انرژی حالت برانگیخته در کمپلکس‌های $\text{Pt}(\text{N}^\circ\text{C})_2$ شود. گروه آریل عمدهاً بر انرژی

¹ Thompson

(۲۴). مجموعه‌ای از کمپلکس‌های ۱،۲ - سیکلومتالاته پلاتین با استفاده از کروموفورهای کیلیت شده از موقعیت نیروزن حلقه برای کاربرد در تهیه حسگرهای اکسیژن و دیودهای نورتاب آلی تهیه گردید. نتایج نشان داد که لیگاندهای دودندانه، عملکرد بهتری در ایجاد ویژگی‌های نورتابی دارند. اتصال یک گروه بوردی‌میستیل^۳ به لیگاند می‌تواند، نورتابی را تا حدود ۱۵ درصد بهبود دهد. برای کمپلکس‌های برپایه فنیل-۱،۲،۳-تریآزول، اتصال یک گروه آمینودی‌فنیل به لیگاندها، سبب بهبود فسفرسانسی تا حدود ۱۰٪ می‌گردد (۲۵). دو سری کمپلکس پلی‌این پلاتین (II) حاوی لیگاندهای نوع فلورن با واحدهای اتینیل در موقعیت‌های مختلف سنتز شدند. بررسی طیف‌های جذبی کمپلکس‌های سنتز شده نشان می‌دهد که اتصال واحدهای اتینیل در موقعیت‌های ۳ و ۶ سبب جابجایی باتوکرومیک نسبت به موقعیت ۲ و ۷ شده و رنگ به دست آمده شفافیت بهتری دارد. به علاوه، اتصال در موقعیت‌های مذکور سبب ایجاد انتشار سه‌گانه قوی در طیف‌های نشری می‌گردد. در مجموع کمپلکس‌های استخلاف شده در موقعیت ۳ و ۶ دارای خواص نورتابی بهتری می‌باشند و بازده کوانتمومی آن در حدود ۲۰٪ بیشتر از ترکیب مشابه استخلاف شده در موقعیت ۲ و ۷ است (۲۶). تحقیقات زیادی در مورد کمپلکس‌های مبتنی بر پلاتین برای کاربرد در ساختار دیودهای نورتاب منتشر شده که بخش از آن در جدول ۲ خلاصه شده است (۲۷). چنانکه در بالا اشاره شد، عملکرد و بازده کوانتمومی ترکیبات آلی-معدنی بهتر از ترکیبات آلی بدون فلز می‌باشد. مقایسه اجمالی این موضوع در جدول ۳ نشان داده شده است. برای آنکه این مقایسه قابل استناد باشد، تشابه ساختار افزاره پلاتین در شکل ۸ نشان داده شده است (۲۰، ۱۸، ۲۷).

^۱ Imidazolylidene

^۲ Sun

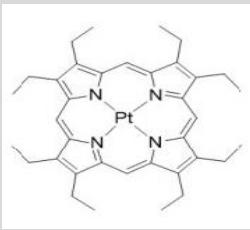
^۳ Dimesityl boron group (BMes₂)

که از طریق موقعیت‌های مرتبط با متا حلقه مرکزی به هم متصل شده‌اند (مانند تری‌پیریدین)، دارای استحکام بیشتری بوده و از چنین پیچش‌هایی جلوگیری می‌کنند (۲۱).

سه پیش‌ساز لیگاند ایمیدازولیلیدین^۱ مختلف با گروههای متیل در موقعیت ۴ و ۵ سنتز و برای ساخت مجموعه‌ای از نه کمپلکس پلاتین سیکلومتاله شده (II) انتخاب شدند. علاوه بر لیگاندهای کربن‌دار، گروههای β -دیکتونات و بیس (پیرازولیل) بورات به عنوان لیگاندهای کمکی استفاده شد. تمام کمپلکس‌های پلاتینیه سنتز شده، در دمای اتاق و در بستر پلیمری PMMA، فسفرسانس قوی در ناحیه سبز-آبی تا آبی خالص و بازده کوانتمومی تا حدود ۹۲ درصد نشان دادند. نتایج بررسی‌های محاسبات شیمیایی کوانتمومی و آزمون‌های الکتروشیمیایی، اطلاعات مفیدی در خصوص سطوح انرژی و انتقالات الکترونی این کمپلکس‌ها ارائه نمودند (۲۲). سان^۲ و همکارانش یک کمپلکس آلی-معدنی بر پایه پلاتین جدید سنتز نمودند که دارای یک لیگاند دو دندانه و دو لیگاند تک دندانه مستقل بود. در این پژوهش، نوزده کمپلکس مختلف براساس چینش‌های متفاوت از این نوع لیگاندها تهیه شد و تاثیر هر لیگاند بر خواص نورتابی و تزریق/حمل بار مورد بررسی قرار گرفت. برخی از این کمپلکس‌ها، ویژگی‌های نورتابی عالی نشان دادند که تعادل خوبی بین حفره ایجاد شده و تزریق الکترون رویت شد. نتایج نشان داد که کمپلکس‌های تهیه شده، بازده کوانتمومی بالا در حدود ۲۴٪ درصد و نورتابی پرشدت در ناحیه زرد دارند (۲۳). این گروه تحقیقاتی، در پژوهش دیگری دو کمپلکس سه هسته‌ای هشتی پلاتین را با استفاده از هسته تری‌فنیل آمین و سه بازوی لیگاند دوتایی تهیه نمودند. کمپلکس تهیه شده دارای دو محدوده نورتابی زرد و قرمز بوده که بازده کوانتمومی آن، نسبت به کمپلکس‌های تک هسته‌ای پلاتین مشابه، بسیار بالاتر بود. دیود نورتاب آلی تهیه شده برپایه ترکیب نورتاب زرد، بازده کوانتمومی در حدود ۱۶٪ درصد نشان داد که در مقایسه با کمپلکس‌های پلاتین چند هسته‌ای، بسیار بالا است. بازده دیود نورتاب آلی مبتنی بر ترکیب نورتاب قرمز در حدود ۹ درصد ثبت شد که در مقایسه با ترکیب‌های مشابه، عملکرد خوبی است.

جدول ۲: خلاصه‌ای از ویژگی‌های الکترولومینسانس کمپلکس‌های پلاتین (۲۷).

Table 2: Summary of EL properties of Pt(II) complexes (27).

Pt(II) complexes	Device structure	λ_{EL} (nm)	EOE (%)
	ITO/NPB/CBP: 2%Pt/BCP/Alq3/Mg/Ag	650	4.23

جدول ۲: ادامه.

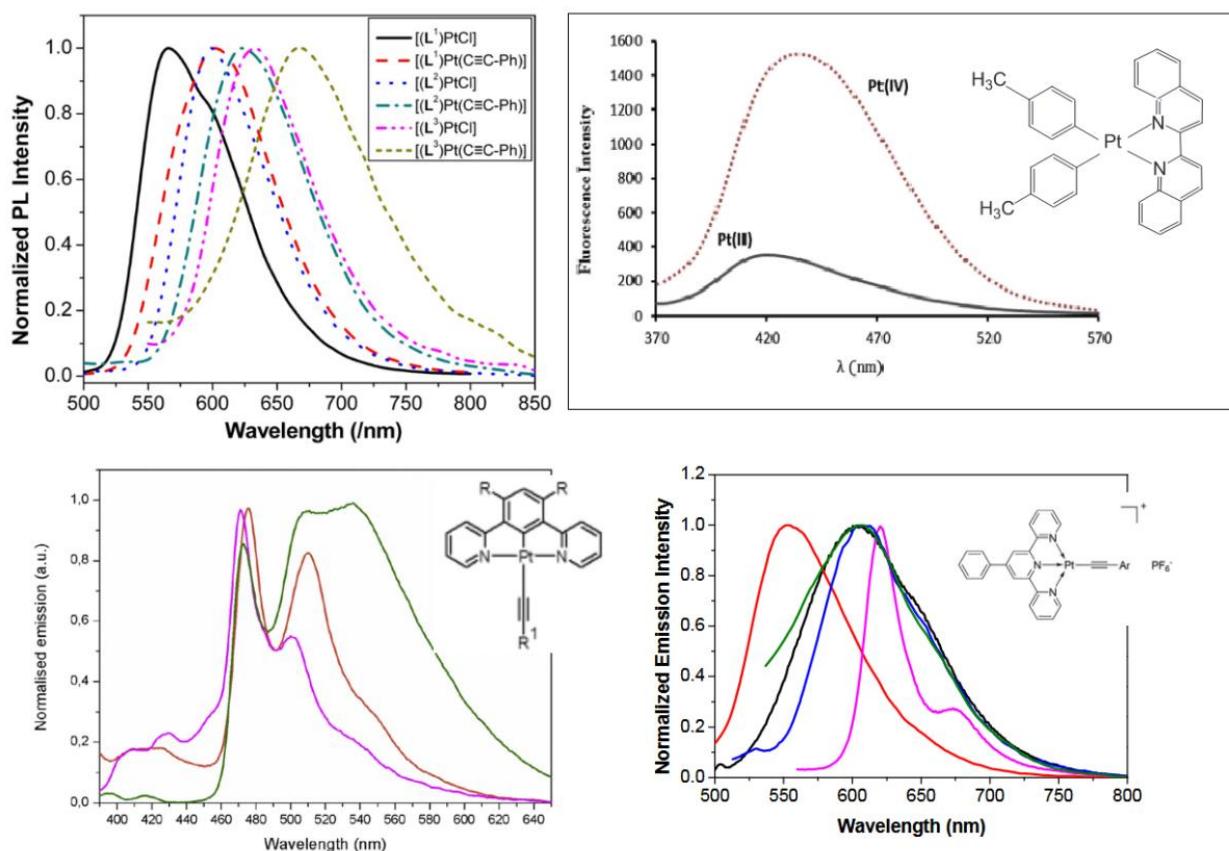
Table 2: Continued.

Pt(II) complexes	Device structure	λ_{EL} (nm)	EQE (%)
	ITO/NPB/CBP: 5% Pt/BCP/Alq3/Mg/Ag	655	8.0
	ITO/MoO3/NPB/CBP/6%Pt/TPBi/LiF/Al	773	9.8
	ITO/MoO3/TAPC/TCTA/CBP: Pt/TmPyPB/LiF/Al	777	19.6
	ITO/NPB/TCTA/ CBP:4%Pt/ Bepp2/ LiF /Al	698	14.36
	ITO/PEDOT: PSS/a-NPD/TCTA/CBP: 2%Pt/BCP/Alq3/LiF/Al	712	11.28
	ITO/PEDOT:PSS/CBP:3%Pt/mCP: 8%Firpic/TPBi/LiF /Al	729	16.39
	ITO/PEDOT:PSS/CBP : 4%Pt/TPBi/LiF/Al	649	18.25
	ITO/PEDOT:PSS/CBP: 4%Pt/TPBi/LiF/Al	683	12.16

جدول ۳: مقایسه عملکرد و بازده افزارهای نورتاب در حضور ترکیبات آلی و آلی-معدنی (۲، ۱۸، ۲۷).

Table 3: Comparing the performance and efficiency of OLED in the presence of organic and organometallic compounds (2, 18, 27).

Kind	Device structure	λ_{EL} (nm)	EQE (%)
Organometallic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP/BiCzSiPh3:Ir(ppy)3/TSPO1/TPBi/LiF/Al	722	13.8
Organometallic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP/mCP:Ir(ppy)3/TSPO1/TPBi/LiF/Al	734	12.1
Organometallic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP/mCP:Ir(piq)2(aac)/TSPO1/TPBi/LiF/Al	614	12.3
Organic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP/m-MTDATA:t-Bu-PBD/TSPO1/TPBi/LiF/Al	540	2.4
Organic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP:PO-T2T/TSPO1/TPBi/LiF/Al	471	8.0
Organic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP/BCzPh:B3PYMPM/TSPO1/TPBi/LiF/Al	500	4.89
Organic	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/mCP/TCTA:DTrz/T SPO1/TPBi/LiF/Al	515	5.52



شکل ۸: طیف نشری کمپلکس‌های آلی-معدنی پلاتین (۲۷).

Figure 8: Emission spectra of Pt complex (27).

می‌شود. ویژگی‌های الکترولومینسانس ترکیبات آلی-معدنی نسبت به ترکیبات آلی، بهتر بوده و برای تهیه دیودهای نورتاب آلی بسیار مناسب می‌باشند. فلزات واسطه که برای تهیه کمپلکس‌های آلی-معدنی نورتاب مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارتند از: ایریدیم، پلاتین،

۷- نتیجه‌گیری

یکی از گزینه‌های مطلوب برای جایگزینی نمایشگرهای بلور مایع و صفحات نمایش پلاسمما، دیودهای نورتاب آلی بوده زیرا این افزارهای دارای بازده بالا، ولتاژ پایین و رنگ کامل بوده و به راحتی تهیه

قابل استفاده در دیودهای نورتاب آلی است. زیرا پلاتین، مانند ایریدیم دارای ثابت‌های جفت مدار چرخشی بالا بوده و قابلیت ایجاد پیوند موثر با انواع لیگاندهای آروماتیک را دارد. ساختار شبکه‌های ایجاد شده توسط این دو فلز مشابه یکدیگر می‌باشد. بالاترین بازده کوانتوسی گزارش شده برای ایریدیم و پلاتین به ترتیب ۳۳ و ۲۱/۷ درصد می‌باشد.

تشکر و قدردانی

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

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسنده‌گان بیان نشده است.

اسمیم و روی (II). بالاترین بازده‌های کوانتوسی برای دو فلز ایریدیم (درصد) و پلاتین (درصد) ۲۱/۷ گزارش شده است. توسعه کمپلکس‌های آلی-معدنی وابسته به استخلاف‌ها و واحدهای ساختاری آلی بوده که به عنوان لیگاند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. زیرا ویژگی‌های نورتابی و خواص رنگی ترکیبات آلی-معدنی با تغییر لیگاندها قابل مدیریت است. لیگاندهای حلقوی دودنده‌انه حاوی گروه C=N و لیگاندهای حلقوی متالیزه از مهم‌ترین لیگاندهای مورد استفاده در تهیه ترکیبات آلی-معدنی بوده که ویژگی‌های نورتابی عالی ایجاد می‌کند. بالاترین بازده برای کمپلکس‌های آلی معدنی بر پایه ایریدیم دارای این دو لیگاند به ترتیب ۲۹/۶ و ۲۳/۴ درصد گزارش شده است. کمپلکس‌های آلی-معدنی دارای ایریدیم به عنوان فلز مرکزی، به دلیل ویژگی‌های فوتوفیزیکی قابل تنظیم، پایداری خوب و سهولت طراحی مولکولی، یکی از نویدبخش‌ترین ترکیبات برای کاربرد در ساختار دیودهای نورتاب آلی هستند. بعد از ایریدیم، پلاتین دومین فلز سنگین پرکاربرد در تهیه ترکیبات نورتاب

- مراجع

- Ho CL, Li H, Wong WY. Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications. *J. Organometal. Chem.* 2014; 751(4): 261-285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorgchem.2013.09.035>.
- Hosseinnezhad M, Nasiri S, Gharanjig K., Review on light-emitting organic dyes based on naphthalimide. *J. Studies Color World* 2023; 13(1): 1-14. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.1.1> [In Persian]
- Xiao L, Chen Z, Qu B, Luo J, Kong S, Gong Q, Kido J. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Adv. Mater.* 2011; 23(6): 926-952. <https://doi.org/10.1002/adma.201003128>.
- Nasiri S, Palanisamy P, Rabiee M, Hosseinnezhad M, Palevicius A, Vilkauskas A, Janusas G, Nutalapati V. Investigation of the influence of persulfurated benzene derivatives on optical and carrier mobility properties. *Mater. Lett.* 2023; 342(3): 134323. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134323>
- Zhou GJ, Wong WY, Suo S. Recent progress and current challenges in phosphorescent white organic light-emitting diodes (WOLEDs). *J. Photochem. Photobio. C Photochem. Rev.* 2010; 11(4); 133-250. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.01.001>.
- Kalinowski J, Fattori V, Cocchi M, Gareth Williams JA. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. *Coordinat. Chem. Rev.* 2011; 255(6), 2401-2425. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.049>
- Sarma M, Chen LM, Chen YS, Wong KT. Exciplexes in OLEDs: principles and promises. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2022; 150(9): 100689. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100689>.
- Kalinowski J, Giro G, Cocchi M, Fattori V, Di Marco P. Unusual disparity in electroluminescence and photoluminescence spectra of vacuum-evaporated films of 1,1-bis ((di-4-tolylamino) phenyl) cyclohexane. *Appl. Phys. Lett.* 2000; 76(6): 2352. <https://doi.org/10.1063/1.126343>.
- Bizzarri C, Spuling E, Knoll DM, Volz D, Bräse S. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coordinat. Chem. Rev.* 2018; 373(9): 49-82. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.011>
- Miyata K, Conrad-Burton FS, Geyer FL, Zhu XY. Triplet Pair States in Singlet Fission. *Chem. Rev.* 2019; 119(9), 4261-4292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
- Hosseinnezhad M, Nasiri S. Review on metal-free light-emitting dyes for OLED. *J. Studies Color World* 2022; 12(4): 105-116 [In Persian].
- Li TY, Wu J, Wu ZG, Zheng YX, Zuo JL, Pan Y. Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs. *Coord. Chem. Rev.*, 2018; 374(8): 55-92. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.06.014>
- Ryu CH, Lim J, Kim M, Shin I, Lee JY, Lee KM. 1,2,4-Triazole-Ligand-based Iridium(III) complex and its use in blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dye Pigm.* 2023; 218(9): 11508. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111508>
- Mei Q, Liu L, Yang J, Jiang X, Ye S, Zhang L, Tong B. Aza-trptycene-based homoleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes as highly efficient phosphors in green OLEDs. *Dye Pigm.* 2022; 199(10): 110075. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110075>
- Altinolcek N, Battal A, Tavasli M, Cameron J, Peveler WJ, Yu HA, Skabara PJ, Fairbairn NJ, Hedley GJ. A red-orange carbazole-based iridium(III) complex: Synthesis, thermal, optical and electrochemical properties and OLED application. *J. Organometal. Chem.*, 2021; 951(11): 122004.

- [https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122004.](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122004)
16. Thiagarajan MD, Balijapalli U, Leitonas K, Volyniuk D, Simokaitiene J, Keruckas J, Jatautiene E, Pathak M, Kulathi Iyer S, Grazulevicius JV. Human-eyes-friendly white electroluminescence from solution-processable hybrid OLEDs exploiting new iridium (III) complex containing benzoimidazophenanthridine ligand. *Dye Pigm.* 2020; 174(9): 108068.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108068>
17. Hu YX, Xia X, He W, Tang Z, Lv Y, Li X, Zhang DY. Recent developments in benzothiazole-based iridium (II) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent emitters. *Org. Electron.* 2019; 66(9): 126-135.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.029>
18. Song Z, Xu X, Zhao N, Cao C, Zhang Y, Liu L, Mao Y. AIE-active heteroleptic iridium complexes showing piezochromic luminescence. *J. Mol. Struct.*, 2023; 1287(9): 135712. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135712>
19. Thejo Kalyani N, Dhoble SJ. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015; 44(9): 319-347.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.070>
20. Schwab T, Lussem B, Furno M, Gather MC, Leo K. Handbook of organic materials for optical and Optoelectronic devices. Elsevier Pub., New York, 2013, 508-534.
21. Williams JAG, Develay S, Rochester DL, Murphy L. Optimising the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs). *Coordian. Chem. Rev.*, 2008; 252(12): 2596-2611. [https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.03.014.](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.03.014)
22. Stipurin S, Strassner T. Blue emitting phosphorescent platinum(II) complexes with cyclometalated 4,5-dimethylimidazolylidene ligands. *J. Organometal. Chem.*, 2023; 16(7): 29-36.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122785>
23. Sun Y, Zhu C, Liu S, Wang W, Chen X, Zhou G, Yang X, Wong W. AIE-active Pt(II) complexes based on a three-ligand molecular framework for high performance solution-processed OLEDs. *Chem. Eng. J.* 2022; 449(14): 137457.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137457>
24. Sun Y, Liu B, Guo Y, Feng Z, Zhou G, Chen Z, Yang X. Triphenylamine-based trinuclear Pt(II) complexes for solution-processed OLEDs displaying efficient pure yellow and red emissions. *Org. Electron.* 2021; 91(12): 106101.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106101>
25. Hussain F, Wang X, Wang S. Impact of bidentate N,C-Chelate ligands on the performance of phosphorescent Pt(II) complexes. *J. Organometal. Chem.* 2020; 880(10): 300-311. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.11.017>
26. Tian Z, Yang X, Liu B, Zhong D, Zhou G. Photophysical properties and optical power limiting ability of Pt(II) polyynes bearing fluorene-type ligands with ethynyl units at different positions. *J. Organometal. Chem.* 2019; 895(14): 23-36.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.05.022>
27. Li H, Lam T, Yan L, Dai L, Choi B, Cho Y, Kwak Y, Che C. Tetradeятate platinum(II) emitters: design strategies, photophysics, and OLED applications. *Liquid Crystals Display Technol.* 2020; 17(9): 1-24.
[https://doi.org/10.5772/intechopen.93221.](https://doi.org/10.5772/intechopen.93221)

How to cite this article:

HosseiniNezhad M, Nasiri S. Review on Organometallic Dyes for Light-Emitting Diodes. *J Stud color world.* 2023;13(4):359-375. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.4.5.3> [In Persian].