[آسان داک](http://www.asandoc.com/) (www.Asandoc.com)

**اثرات ناشی از توزیع تله رابط PEDOT در OLEDهای پلیمری**

**چکیده**

از چهار نوع متفاوت پراکندگی PEDOT برای پی بردن به OLEDهای پلیمری ITO/PEDOT/PF6/Al استفاده شده است. اثرات لایه های متفاوت PEDOT توسط ویژگیهای ایستای جریان – ولتاژ و طیف پذیرش مورد تحلیل قرار گرفته است. اندازه گیری های صورت گرفته حاکی از توافق بهینه با مدل نیکولیان – بریوز در ارتباط با بازگشت نوارهای رابط می باشد؛ علاوه بر آن نقش میزان تراپینگ نیز معطوف به چگالی حامل های موجود برای رسانایی می باشد.

**1. مقدّمه**

طی 10 سال گذشته مطالعات بسیار زیادی در مورد ابعاد و ویژگیهای فیزیکی دیودهای آلی ساطع کننده نور (OLEDs) صورت گرفته است. لازم به ذکر است که در بین این ابزارآلات، پلیمرهای رسانا (CPs) دارای اهمیت شایان توجهی بوده اند که برگرفته از قابلیت آنها به عنوان انژکتور حامل همراه با ویژگیهای دیگر الکترو – نوری می باشد. به ویژه بین الکترود آند – معمولاً اکسید قلع ایندیوم (ITO) – و لایه انتقال دهنده حفره (HTL)، پلیمری یا مولکولی، یک لایه انژکتوری حفره تحقق یافته توسط پلیمر رسانا به عنوان میانجی مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین باید گفت که ارتقای تزریق بار در ارتباط با عملکرد کاری آند، HTL و CP میانجی ارتباط داشته؛ و مورد ذکر شده آخر به عنوان مقدار میانجی بین دو مورد دیگر برگزیده می شود، که به دنبال آن نوعی حامل حفره با پتانسیل کمتر در OLED حاصل شده و سپس تزریق بالاتر حامل ها قابل روی داده است. در ادامه باید بگوییم که اغلب CP بکار رفته عبارت از PEDOT:PSS بوده که در واقع ترکیبی از مولکول های مبتنی بر تیوفین و پلیمرهای مبتنی بر پلی استرن – پلی (اتلین دیوکسی تیوفین 3، 4): پلی (استرین سولفونات) بوده و دارای ویژگیهای متعددی از قبیل رسانایی بهینه الکتریکی، شفافیت بهینه نور در طیف مرئی، عملکرد کاری مشابه طلا (در حدود eV 5) و در نهایت قابلیت محلول پذیری بهینه در آب می باشد. الحاق PEDOT:PSS بین آنود و لایه های HTL علاوه بر افزایش تزریق بار موجب حفاظت ابزار از تجزیه سریع می شود و زمانی روی می دهد که این لایه ها در تماس مستقیم باهم قرار دارند. این دو اثرات دارای پیآمدهای مرتبط با رفتار ابزار هستند، چون در کاهش آستانه ولتاژ OLED و نیز افزایش کارایی الکترو – نوری سهم بسزائی دارند.

در واقع PEDOT:PSS که غالباً CleviosTN P نامیده می شود (نام تجاری آن از سال 2008 عبارت از Baytron® Pمی باشد) در انواع متفاوت پراکندگی توزیع شده و نقاط تفاوت آن عمدتاً چنین مواردی است: نسبت اجزای سازنده، چگالی ناخالصی، نوع مادّه ناخالص ساز و حلّال پراکندگی. چون تمامی معیارهای مذکور موجب تنظیم و تعدیل عملکرد کاری PEDOT و رسانایی آن می شود، پراکندگی ویژه PEDOT بکار رفته در OLED نقش بسیار مهمی را در رفتار الکترو – نوری ابزار ایفاء می کند ولی مکانیسم های فیزیکی این پدیده هنوز به خوبی درک نشده است. در این مقاله تفسیر ابعاد و ویژگیهای فیزیکی مانع رابط آنود به لحاظ توزیع وضعیت درون حفره و میزان تراپینگ با استفاده از اندازه گیری طیف پذیرش ITO/PEDOT/PF6/Al OLEDs انجام شده که در آن PF6 به معنای پلی (دی هگزیل 9، 9 – 9H، فلورین- 2، 7- دیل)می باشد.

**2. آزمایش (رویّه آزمایشی)**

زیرلایه های شیشه ای با پوشش ITO تجاری (به ضخامت 200 نانومتر) به عنوان آند شفاف مورد استفاده قرار گرفته است. ناخاصلی هایی اعم از رطوبت و کربن نیز به وسیله شستشوی HCI از سطح ITO زدوده شده است. در واقع به منظور ایجاد حوزه های مماس و برای جلوگیری از شکل گیری ابعاد کوتاه در طول لحیم کاری تماسی بالای الکترود، لایه های ITO توسط فرآیند فتولیتوگرافی الگوبندی شده است. همچنین لازم به ذکر است که چهار نوع ITO/PEDOT/PF6/Al OLEDs که به اختصار با علایم A، B، C و D نشان داده می شود با استفاده از چهار مورد پراکندگی تجاری PEDOT تولید شده است که این چهار ماده عبارت می باشد از: CleviosTM P CH 8000 (که قبلاً با نام Baytron® P 8000 شناخته می شد)، یک پراکندگی با نسبت 20 : 1 PEDOT:PSS (W/W) برای ابزار A؛ CleviosTM P Al4083 (که قبلاً با نام Baytron® P 4083 شناخته می شد)، پراکندگی با نسبت 6 : 1 PEDOT:PSS (W/W) برای ابزار B؛ یک پراکندگی پلی (اتیلن ادیوکسی تیوفین 3، 4)- بلوک – پلی (اتیلن گلیکول)- PEDOT - PEG با p – تولئن سولفاتون (PTS) به عنوان ناخالص ساز برای ابزار D. ویژگیهای پراکندگی ها و معیارهای تجزیه به اختصار در جدول شماره 1 آمده است. در مورد تمامی ابزارها، ضخامت لایه PEDOT در حدود 70 نانومتر می باشد. بعد از پوشش دهی PEDOT ، ابزارها طی مراحل مشابه ذیل تکمیل میشود: به این صورت که فیلم های حاصل تحت جریان نیتروژن در دمای 120 درجه سانتی گراد به مدت 15 دقیقه بازگردانده شده و سپس PF6 در لایه PEDOT در 1500 rpm از محلول کلروبنزن 1 درصد (W/W) تاب خورده و در نتیجه آن ضخامت 90 نانومتر حاصل می شود. بعد از فرآیند رسوب نمونه ها در دمای 50 درجه سانتیگراد به مدت 3 ساعت به فضای وکیوم بازگردانده می شود. در نهایت ساختار OLED با یک لایه Al به ضخامت 200 نانومتر کامل شده و طی تبخیر گرمایی با فشار پایه معادل 10-7 mbar ته نشین می گردد. حوزه فعال ابزار معادل mm2 6/12 بوده و ساختار نهایی بدست آمده در ضمیمه تصویر شماره 1 نشان داده شده است. همچنین در ادامه تحلیل الکتریکی با یک عامل تحلیل کننده مقاومت ظاهری HP 4192A انجام شده و نیز به این منظور از تحلیل کننده پارامتر نیمه رسانای 4200 کیتلی تحت شرایط محیط استفاده شده است.

**جدول 1.** پارامترهای فنآوری لایه های PEDOT

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | پراکندگیPEDOT | نسبت اجزایسازنده | محلول | ناخالص ساز | میزان و زمان رسوب |
| الف | PEDOT:PSS | 20 : 1 | 3 wt% در آب | وجود ندارد | 2000 rpm به مدت 30 ثانیه |
| ب | PEDOT:PSS | 6 : 1 | 17 wt% در آب | وجود ندارد | 2000 rpm به مدت 30 ثانیه |
| ج | PEDOT -PEG | 1 : 1 | 1 wt% در آب | پی – تولوئن سولفونات (PTS) | 1000 rpm به مدت 30 ثانیه |
| د | PEDOT -PEG | 1: 1 | 1 wt% در آب | پرکلرات (PC) | 1000 rpm به مدت 30 ثانیه |

**3. نتایج و بحث و بررسی**

در تصویر شماره 1 ویژگیهای معمول چگالی – ولتاژ جریان نشان داده شده است؛ در واقع هم ابزارهای تحقق یافته از طریق PEDOT-PEG (C و D) دارای رسانایی به مراتب بیشتری از موارد تحقق یافته توسط PEDOT:PSS بوده؛ و همچنین می توان گفت که رساناترین آنها عبارت از مواد بدست آمده با استفاده از یک لایه دوپ شده با پرکلرات (ابزار D) می باشد. مقایسه نتایج در تصویر 1 و جدول 2 نشان داده شده و نیز با توجه به آنها می توان نوعی رفتار مغایر و غیرمعمول را مشاهده نمود: جریان ابزار با مانع بالقوه آند افزایش می یابد. در واقع چنانچه در داخل تصویر شماره 1 نیز نشان داده شده است چون عملکرد کاری ITO برابر eV 8/4 بوده و سطح PF6 HOMO معادل eV 8/5 می باشد، کاهش عملکرد کاری PEDOT از 2/5 به 2/4 eV به منزله افزایش مانع حفره PEDOT/PF6 مورد انتظار می باشد، که همراه با اثرات ناشی از کاهش تعداد حفرات تزریق شده و در نتیجه آن کاهش جریان ابزار نمود پیدا می کند. در عوض نتایج بدست آمده از آزمایش حاکی از رفتار مغایر بوده و در واقع اشاره به وجود پدیده غالب دیگر در ابزار در مورد تزریق و انتقال بار دارد. همچنین اندازه گیری فرکانس – ظرفیت خازنی و رسانایی – ظرفیت خازنی در پایه های متفاوت برای تمامی ابزار صورت گرفته و چنانچه در تصویر شماره 2 نیز قابل مشاهده می باشد (برای سهولت امر فقط برای ابزار الف) این طیف ها با ولتاژ بکار رفته کمتر از آستانه نوری تغییر نمی کند. ظرفیت خازنی مستقل از بایاس نیز عبارت از یک نتیجه تنظیم شده با پدیده بار است و بخوبی در ادبیات مربوطه بحث مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. به منظور تحلیل ابزار در رژیم تحت آستانه اقدام به انجام طیف پذیرش در بایاس V 0 نمودیم.

طیف گزارش شده در تصویر 3 نشان می دهد که ظرفیت های خازنی دارای رفتار مونوتونیک کاهشی با مقدار انحصاری و فرکانس پایین در حدود nF/cm2 21 برای سه نوع اول ابزار بوده و نیز این مقدار برای D معادل nF/cm2 48 می باشد. در تصویر شماره 4 طیف اتلاف (L) به این صورت تعریف شده است:



که G عبارت از رسانایی الکتریکی و  فرکانس زاویه ای سیگنال بکار رفته می باشد: ابزارهای الف، ب و ج دارای یک اتلاف اوج بوده در حالیکه ابزار د دارای دو نقطه اوج است. اوج اتلاف مقدار ثابت زمان آسایش را نشان می دهد: ns 220، ns 290 و μs 31/2 که به ترتیب مربوط به الف، ب و ج می باشد. در حالیکه ابزار د دارای نقطه اوج فرکانس پایین μs 160 و فرکانس بالای ns 140 است. در حوزه ادبیات بحث یک آزمایش مشابه با آزمایش ما گزارش شده که در آن مولفان اقدام به مطالعه ابزارهای OLED با ساختار مشابه، کاتد ITO/PEDOT:PSS/PF8 نموده که البته ضخامت لایه های PF8 متفاوت بوده است. نتایج حاصل از اندازه گیری های آنها نشان می دهد که وابستگی توضیح داده نشده ضخامت به زمان آسایش وجود دارد. همچنین نتایج طیفی ما را می توان با یک کلید فیزیکی موجود در ادبیات بحث نشان داد: در واقع همه به خوبی می دانیم که اتصال نیمه رسانا دارای نقاط اوج در اتلاف در برابر فرکانس می باشد که زمانی نمود می یابد که توزیع تله در رابط نیمه رسانا قرار دارد. در مورد سطح انرژی واحد، نیکولین و بریوز اثبات نمودند که رسانایی ابزار و ظرفیت خازنی آن توسط تساوی های ذیل توضیح داده می شود:



که Cs عبارت از ظرفیت خازنی، q بار الکترون، Ds چگالی وضعیت رابط و مقدار ثابت زمانی می باشد. برای توزیع نزدیک تر سطوح تله انرژی پذیرش ابزار به این صورت توصیف می شود:



**تصویر 1.** ویژگیهای جریان – ولتاژ OLEDهای پلیمری در پراکندگی متفاوت PEDOT. بخش بالایی نمودار انرژی زایی نمونه های تحقق یافته آمده که در آن PF6 HOMO و LUMO و ITO, PEDOT و Al رسم شده است: این ابزارها فقط به لحاظ نوع پراکندگی PEDOT با گوناگونی در عملکرد کاری 2/4 و eV 2/5 متفاوت می باشد. در بخش پایین ساختار ابزارها وجود دارد (این شکل با توجه به مقیاس رسم نشده است)



بایاس

چگالی جریان

**تصویر 2.** ظرفیت خازنی یکانی و طیف رسانایی در بایاس های متفاوت (برای سهولت امر فقط اندازه گیری ابزار الف نشان داده شده است). برای تمامی ابزارهای الف، ب، ج و د هیچ تغییر بار در بایاس روی نمی دهد



فرکانس

ظرفیت خازنی یکان

مدل نیکولیان و بریوز برای مطالعه اثرات تله در ترانزیستور اثرات میدانی MOS توسعه یافته ، و همچنین از آن برای تحلیل توزیع وضعیت رابط در ساختار MIS (فلز/عایق/نیمه رسانا) استفاده شده و نیز دارای کاربرد ویژه ای برای دیودهای آلی و غیرآلی می باشد.

در مورد هر ابزار علاوه بر مقدار ثابت زمانی، همچنین اقدام به استخراج چگالی Ds وضعیت رابط از نقاط اوج موجود در تصویر 4 نمودیم که در جدول 2 هم گزارش شده است. در تصاویر 3 و4 خطوط ممتد نشان دهنده تساوی های 2، 3، 4، 5 بوده و با استفاده از برآورد آزمایشی DS و رسم شده است. چنانچه میتوان دید توافق بهینه بین داده های آزمایشی و مدل سطح انرژی واحد (تساوی های 2 و 3) برای ابزارهای ال، ب، ج بدست آمده و اوج فرکانس بالای د (که با ج در تصاویر 3 و4 نشان داده می شود) نیز قابل مشاهده است. اوج پایین فرکانس ابزار د منجر به جمع توزیع های چندسطحی و در واقع دو روند توزیع شده (با الف و ب در تصاویر 3 و4 نشان داده شده) و در تساوی های 4 و5 مدلسازی شده است. نتایج بدست آمده گواه قابلیت کاربردی مدل در نمونه ما می باشد. از آنجایی که ابزارها دارای تفاوت همه جانبه ای به لحاظ نوع PEDOT می باشند، تفاوت های موجود در اندازه گیری میزان پذیرش فقط برای این لایه اطلاق پذیر می باشد: به عبارت دیگر گوناگونی بدست آمده بین چهار روند توزیع تله رابط را فقط می توان به چهار پراکندگی متفاوت PEDOT نسبت داد. چنانچه در 4 نیز پیشنهاد شده است منحنی های موجود در تصویر 4 را می توان با اثرات رابط و نیز روند توزیع تله بالک تفسیر نمود: در واقع اوج پایین فرکانس هم به پدیده رابط نسبت داده می شود در حالیکه فرکانس بالا غالباً در نتیجه تله های بالک اتفاق می افتد. با توجه به تفسیر برونسون فقط در ابزار د تله های بالک اثرات غالب دارند. هر چند چنانچه توسط لانگ نیز گفته شده است اندازه گیری ظرفیت خازنی عمدتاً وضعیت رابط را تجربه نموده و حساسیت فضایی آنها در رابط بالاتر بوده و بسوی مادّه بالک کاهشی سوق می یابد.

چنانچه قبلاً نیز گفتیم ابزارهای الف و ب فقط به لحاظ نسبت PEDOT:PSS تعیین کننده دو وضعیت مشابه رابط و روندهای توزیعی آن متفاوت می باشد. تفاوت ابزارهای ج از د فقط به لحاظ ماده ناخالص ساز روی داده (هر دو کوپلیمرهای بلوک PEDOT-PEG می باشد) و منجر به روند توزیع متفاوت وضعیت کاستی شده است؛ مقدار ثابت زمانی ابزار ج مشابه ابزاهای الف و ب می باشد در حالیکه در مورد ابزار د ثابت زمانی با فرکانس بالاتر کمتر از ابزارهای الف و ب است، در واقع دو ثابت زمانی با فرکانس کمتر را نمیتوان با سایر موارد مقایسه نمود. چنانچه توضیح دادیم زمان آسایش  را می توان با قانون انرژی زایی ذیل توصیف نمود (آرنیوس):



که  مقدار ثابت مادّه بوده،  عمق انرژی وضعیت در ارتباط با کناره باند بوده، و نیز  مقدار ثابت بولتزمن می باشد و T نیز دمای مطلق است. مانع آنود حفره (برای ابزار i) را می توان با توجه به یکی از چهار نوع ابزار نشان داد. به این صورت با انتخاب ابزار الف به عنوان رفرنس می توانیم بنویسیم:



چگالی کلی جریان در هر نقطه از ابزار ثابت می باشد. چگالی جریان در تقاطع PEDOT/PF6 با نادیده گرفتن جریان الکترون همراه بوده و می توان آن را در قالب بازده بین غلظت حفره (p) و احتمال تقاطع حامل (قانون بولتزمن) نوشت که به این صورت بدست می آید:



که مشابه تساوی تقاطع کلاسیک p-n است. مقدار ثابت k نیز تمامی اثرات غیرقابل اسناد را به PEDOT جمع آوری نموده و  پویایی حفره لایه PEDOT بوده و نیز  عبارت از بایاس بکار رفته بوده و سیگما و بتا فاکتورهای توانی مربوط به مانع حفره آند می باشد که بصورت مستقل از نوع خاص ابزار مورد توجه قرار می گیرد و در نهایت باید بگوییم که عبارت از رسانایی بالک لایه i PEDOT است.

در ادامه به منظور برطرف نمودن اثرات حاصل از رسانایی PEDOT می توانیم تساوی 8 را برای به این صورت تقسیم بندی نماییم:



و در نتیجه آن به منحنی های  موجود در تصویر 5 به عنوان تابعی از گوناگونی مانع آند حفره (در ارتباط با ابزار الف) در مقادیر متعدد بایاس دست می یابیم. این مقدار از رفتارهای خطی برای بسیاری از ولتاژهای بایاس در طرح نیمه لگاریتمی تبعیت می کند (به استثنای ابزار ج که مقادیر مربوط به آن خارج از روند خطی می باشد): این نتیجه گواه آن است که وابستگی توانی (در دمای ثابت) بر روی توصیف شده در تساوی 8 قابل تایید می باشد. علاوه بر آن دامنه های تصویر 5 برای هر بایاس وابسته متفاوت بوده و این وضعیت نشانگر آن است که فاکتور بتا وابسته به بایاس بوده ولی هدف از این مطالعه فقط اشاره به آن است که نقاط آزمایشی تصویر 5 از روند خطی پیروی می کند. به منظور توضیح دلیل آن که چرا مقادیر استخراج یافته از ویژگیهای جریان – ولتاژ ابزار ج از رفتار پیروی نمی کند که توسط تساوی 8 یا تساوی 9 پیش بینی شده، پدیده های دیگری نیز باید مورد توجه قرار گیرد. مستثنی بودن ابزار ج را می توان با توجه به مقادیر متفاوت تله زمانی و به ویژه در پایین تر ابزار توضیح داد ( غالب). چنانچه قبلاً نیز توضیح دادیم مقدار ثابت زمانی با میزان حصر حامل  ارتباط دارد:



زمانی که فرکانس سیگنال بکار رفته  کمتر از  باشد، تله ها قادر به تبعیت از گوناگونی ولتاژ به وسیله فرایندهایی چون انتشار و حصر خواهند بود. در عوض برای  فقط بار غیرتله ای قادر به پاسخگویی به گوناگونی ولتاژ بوده و موجب افزایش فزاینده ظرفیت خازنی ابزار و دامنه رسانایی می شود. این وضعیت نشان می دهد که ماکزیمم رسانایی عادی سازی شده (اتلاف) در  قرار دارد، به عبارت دیگر در پالس سازی رزونانس پدیده تله گذاری اتفاق می افتد. با توجه به تساوی های 6 و 10 می توان دریافت که افزایش  موجب افزایش سیر صعودی حامل های تله گذاری نشده موجود برای رسانایی میشود. با توجه به جدول 2 نیز می توان گفت که ابزارهای الف، ب و د دارای مشابه غالب بوده و از این رو دارای توزیع تله با عمق انرژی زایی یکسان است. در عوض ابزار ج نشان از  غالب بالاتر  داشته، و در نتیجه توزیع عمیق تر تله روی می دهد (فاصله بالاتر انرژی) که این امر موجب می شود تا بخش بالاتری از حامل های در دسترس برای رسانایی وجود داشته باشد، و در نتیجه به این دلیل مقادیر  برای ابزار ج به نسبت ابزارهای دیگر بیشتر خواهد بود. طرح موجود در تصویر 5 برای درک آنومالی های قبلاً گزارش شده در مورد افزایش جریان با حفره مانع آندی یاری میرساند (تصویر 1 و جدول 2 را مشاهده نمایید): در واقع در تصویر 5 می توانیم چگونگی عادی سازی چگالی جریان را از طریق کاهش رسانایی و به دنبال آن افزایش مانع حفره آند مشاهده نماییم که البته باید گفت انتظار آن را نیز داشته ایم. با توجه به تصویر 1 که در آن ویژگیهای جریان – ولتاژ گزارش شده است اثرات میزان رسانایی متفاوت PEDOT را نیز مشاهده می نماییم که دارای نقش اساسی در رفتار الکتریکی ابزار است.

**جدول 2.** ویژگیهای الکتریکی و انرژی زایی لایه ها و رابط های PEDOT



تک سطحی

تک سطحی

تک سطحی

چند سطحی

چندسطحی

تک سطحی

مقدار ثابت زمانی چگالی وضعیت رسانایی PEDOT

تابع کار PEDOT

توزیع انرژی توزیع ابزار

**تصویر 3.** طیف ظرفیت خازنی یکانی OLEDهای پلیمری. کاهش با مقدار ثابت زمانی واحد در تصویر برای ابزارهای ال، ب و ج قابل مشاهده بوده در حالیکه در مقدار ثابت زمانی دوبل برای ابزار د مشهود است



ظرفیت خازنی یکانی

فرکانس

**تصویر 4.** طیف اتلاف یکانی  ابزار الف. طیف واحد اوج در تصویر برای ابزارهای ال، ب و ج قابل مشاهده بوده در حالیکه طیف اوج دوبل برای ابزار د مشهود می باشد



مدل N-B

کل

مشارکت نسبی

داده آزمایشی

اتلاف یکانی

فرکانس

**تصویر 5.** چگالی های عادی سازی شده جریان به عنوان تابعی از افزایش مانع حفره (با توجه به تابع کار PEDOT ابزار الف) در بایاس های متفاوت ولتاژ. فقط ابزار ج از روند خطی در طرح نیمه لگاریتمی پیروی نکرده است



افزایش مانع

چگالی رسانایی جریان

عادی شده

**4. نتیجه گیری**

تحلیل OLEDهای پلیمری صرفاً برای انواع پراکندگی PEDOT متفاوت بوده و امکان توصیف و استناد به انواع طیف پذیرشی را نسبت به اثرات توزیع تله رابط فراهم آورده است: در واقع توافق بهینه بین داده های آزمایشی و مدل نیکولیان – بریوز بدست آمده است. وابستگی توانی جریان بر روی ارتفاع مانع حفره نیز فقط برای سه نوع ابزار مورد تأیید قرار گرفته است؛ به استثنای مورد چهارم که با توجه به حامل های در دسترس برای رسانایی توضیح داده شده است. همچنین مطالعه جریان عادی شده شواهدی را دالّ بر اهمیت رسانایی لایه PEDOT ارائه نموده که اغلب با توجه به مزایای مورد توجه در مورد سطح انرژی زایی عملکردهای کاری لایه به دست فراموشی سپرده می شود.