

کمپلکس های قلع (IV) با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین به عنوان پیش ماده برای ساخت دیودهای نور گسیل آلی

عزت اله نجفی*

دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

محمد جانقوری

دانشکده فناوری‌های صنعتی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

حمید عابدی

پژوهشکده تجهیزات و فناوری‌های انتظامی، پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی، تهران، ایران

چکیده: با توجه به نیازهای روز افزون جوامع بشری به استفاده از ادوات نوری و هزینه بالا و دیگر مشکلات استفاده از مواد معدنی در تهیه قطعات نورگسیل غیرآلی، اخیراً کمپلکس‌های فلزی و پلی مرهای آلی برای تهیه قطعات نوری با کاربرد بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. کمپلکس‌های فلزی به خاطر سنتر راحت تر، پایداری گرمایی بالاتر و انتشار نور در طول موج‌های مختلف و بازه گسترده از توجه زیادی برخوردار هستند. در این کار پژوهشی، پنج کمپلکس قلع (IV) از واکنش دی فنیل قلع (IV) دی کلرید با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین جهت استفاده به عنوان ماده فلونورسانسی در تهیه دیودهای نورگسیل آلی (OLED) تهیه شدند. ترکیبات تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های آنالیز عنصری و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، زیر قرمز، ^1H NMR و ^{119}Sn مورد شناسایی قرار گرفتند. جزئیات واکنش مورد بررسی قرار گرفتند. ترکیبات تهیه شده به عنوان مواد دوپ شده الکترو لومینسانسی سبز-زرد جهت ساخت دیودهای نورگسیل آلی با صورت-بندی کلی $\text{ITO/PEDOT:PSS}(90\text{ nm})/\text{PVK:PBD:tin-complex}(80\text{ nm})/\text{Al}(200\text{ nm})$ مورد استفاده قرار گرفتند. PVK (پلی وینیل کاربازول) و PBD (۲- (۴-بی فنیل) ۵-فنیل-۱،۳،۴-اکسادی آزول) به ترتیب به عنوان مواد انتقال دهنده حفره و الکترون با کمپلکس‌های قلع به عنوان لایه نشری دوپ شدند. بررسی نتایج خواص نوری کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که جایگزینی استخلاف‌های الکترون دهنده با استخلاف‌های الکترون کشنده منجر به یک جابجایی قرمز در طیف جذب و نشری کمپلکس‌ها شده است و اینکه استفاده از گروه‌های استخلافی در تهیه کمپلکس‌ها می‌تواند فاکتور مناسبی جهت تنظیم و تغییر طول موج نشری آنها باشد. خواص الکتروکالی دیودهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که استفاده از ترکیبات قلع در تهیه دیودهای نورگسیل ایده مناسبی بوده و می‌تواند مسیر جدیدی پیش روی دانشمندان جهت تهیه ادوات نوری با کارآیی بالا قرار دهد.

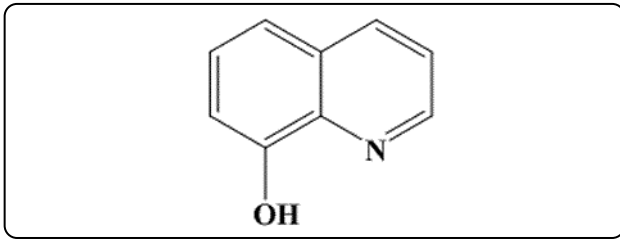
کلمات کلیدی: کمپلکس دی فنیل قلع (IV)، فتولو مینسانس، الکترو لومینسانس، دیود نورگسیل آلی

KEYWORDS: Diphenyltin(IV) complex, Photoluminescence, Electroluminescence, OLED

مقدمه

به دلیل نیاز بازار به قطعات نورگسیل برای ساخت ابزارها و صفحات نمایش گر و استفاده روز افزون از دیودهای نورگسیل با نور سفید، اولین نسل دیودهای نورگسیل یعنی دیودهای نورگسیل غیرآلی به وجود آمدند. با وجود اینکه دیودهای غیرآلی از روشنایی بالایی برخوردار بودند ولی هزینه ساخت آنها بالا بود و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبودند. از سوی دیگر طول موج نشی آنها قابل تغییر نبود و امکان طراحی و ساخت یک دیود با طول موج دلخواه وجود نداشت. از آن زمان تاکنون، تمام تلاش‌ها در جهت ساخت دیودهایی با هزینه پایین و امکان تغییر طول موج بوده است [۱۱-۱].

در سال‌های اخیر استفاده از مواد آلی جهت ساخت دیودهای نورگسیل آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به کاربرد بالای دیودهای نورگسیل آلی در زمینه‌های گوناگون مانند ساخت لپ‌تاپ، تلفن‌های همراه، تلویزیون‌های با کیفیت بالا، صفحات نمایش بزرگ برای تابلوهای تبلیغاتی، نورپردازی ساختمان‌های مسکونی و تجاری و پنجره‌ها و دیوارهای اداری هوشمند، بسیاری از شرکت‌های سرمایه‌گذاری علاقمند به سرمایه‌گذاری در این بازار سودآور صنعت نور هستند. به دلیل سادگی و هزینه پایین در ساخت، قابلیت ساخته شدن به صورت لایه‌های نازک و منعطف، عدم نیاز به نور پیش زمینه، شفافیت، تمام رنگ بودن، عدم بستگی کیفیت تصاویر به زاویه دید، محدوده دمایی گسترده، کیفیت بالا، زمان پاسخ دهی سریع (از ۱ تا ۱۰ میکروثانیه)، ولتاژ اعمالی پایین و وزن اندک، این نوع دیودها نسبت به دیودهای غیر آلی برتری محسوسه دارند [۲۶-۱۲]. موادی که در ساخت دستگاه‌های الکترومینیسانسی مورد استفاده قرار می‌گیرند براساس ساختار مولکولی‌شان به سه دسته تقسیم می‌شوند: ۱- رنگدانه‌های آلی، ۲- کمپلکس‌های فلزی، ۳- پلیمرها. از میان این ترکیبات، کمپلکس‌های فلزی به دلیل سادگی در سنتز، پایداری دمایی بالا و نشر در گستره گسترده‌ای از طول موج‌ها، از اهمیت بالایی برخوردار هستند [۲۰-۱۸]. ارتعاشات گرمایی رنگدانه‌ها یکی از عامل‌های مهم و اثر گذار بر بازده فتولومینیسانسی آنها می‌باشد که از طریق مسیرهای غیر تابشی موجب کاهش انرژی می‌شوند. کمینه نمودن اتلاف انرژی از طریق کاهش ارتعاشات گرمایی به واسطه‌ی افزایش صلبیت ساختار رنگدانه‌ها، دست یافتنی می‌باشد. در ترکیبات کوئوردینانسی، این کاهش می‌تواند در اثر کیلیت شدن یک رنگدانه مناسب به فلز مناسب به وجود آید. این تشکیل پیوند درجات آزادی ارتعاشات گرمایی رنگدانه را کاهش داده و موجب افزایش بازده نشی رنگدانه می‌شود. این ترکیبات بازده لومینیسانسی و پایداری مناسبی را در ولتاژهای اعمالی بالا دارند. فاکتورهای مهم در طراحی و سنتز ترکیبات کوئوردیناسیونی، انتخاب لیگاند و فلز مناسب می‌باشد.



شکل ۱- ساختار لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین

لیگاند و فلز در فرآیند انتقال الکترون در دیودهای نورگسیل و خواص نوری کمپلکس تهیه شده اثر می‌گذارند [۳۷-۳۰].

به دلیل این که جهش‌های d-d در کمپلکس‌های فلزی بر خواص لومینیسانسی لیگاند تاثیر گذاشته و بازده آن را کاهش می‌دهند، بنابراین یون فلزی باید از دسته فلزاتی باشند که انتقالات d-d از خود نشان ندهند. آلومینیوم، بور، برلیوم و روی از فلزاتی هستند که به طور گسترده در ساخت مواد الکترومینیسانسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این کمپلکس‌های فلزی می‌توانند هم به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون هم به عنوان لایه نشی به کار برده شوند. برخلاف استفاده گسترده از این ترکیبات در ساخت دیودهای نورگسیل، خواص فتوفیزیکی کمپلکس‌های فلزی گروه ۴ عناصر اصلی، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این گروه کربن کاملاً غیرفلز، سیلیکون اساساً غیرفلز و ژرمانیم شبه فلز است. اما قلع اولین عنصر فلزی از این گروه است که شیمی کوئوردیناسیون آن به دلیل حالت‌های ظرفیت متغیر و ساختارهای گوناگون کمپلکس‌های آن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی قلع تابع کاری بالاتری را از عناصر گروه‌های سوم عناصر اصلی و دوم گروه واسطه دارد، بنابراین کمپلکس‌های قلع باید پتانسیل یونیزاسیون بالاتری از دیگر کمپلکس‌های فلزی داشته باشند که این نشان از احتمال کاربرد بالای این دسته از کمپلکس‌ها به عنوان لایه تزریق کننده الکترون یا لایه نشی در ادوات نورگسیل می‌باشد. همچنین قلع (IV) شرط عدم انتقالات درون فلزی را دارا می‌باشد. بنابراین، سنتز کمپلکس‌های قلع با لیگاند‌های مزدوج برای مطالعات نوری و استفاده از آنها در ساخت دیودهای نورگسیل باید سودمند باشد.

۸-هیدروکسی کینولین (شکل ۱) یکی از لیگاند‌هایی است که خواص فتولومینیسانسی بالایی دارد. کمپلکس‌های زیادی از فلزات عناصر اصلی و واسطه با این لیگاند گزارش شده است که آنهایی که فلز مرکزی حائز شرایط لازم بوده، در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده شده‌اند. بررسی‌ها نشان داد که کمپلکس‌های ۱-۵ از مشتقات این لیگاند خواص الکترومینیسانسی خوبی را دارند [۴۴-۳۸].

نظر به سابقه موفق کمپلکس‌های ۸-هیدروکسی کینولین در ساخت دیودهای نورگسیل، در پژوهش حاضر، سنتز کمپلکس‌های قلع با لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین مورد توجه قرار گرفت. افزون بر

دی کلرید (۱ میلی مول، ۰/۳۴ گرم) در ۱۵ میلی لیتر متانول حل شد و به محلول در حال چرخش در دمای اتاق، محلولی از لیگاند ۲-متیل-۸-هیدروکسی کینولین (۲ میلی مول، ۰/۳۲ گرم) در ۱۰ میلی لیتر متانول افزوده شد و به مدت ۲ ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. رسوب زرد رنگ حاصل جمع آوری شد و بعد از شستشو به وسیله استون و خشک شدن به آرامی در ته لوله شاخه‌دار ریخته شد. متانول خشک تا حجم یک سانتی متر بالاتر از شاخه جانبی، به لوله افزوده شد. بعد از بستن دهانه لوله، قسمت حاوی مواد در حمام روغن 60°C قرار داده شد. بلورهای زرد رنگ با اندازه مناسب بعد از شش روز در قسمت افقی لوله که در دمای محیط قرار داشت تشکیل شد و مورد شناسایی قرار گرفت.

اطلاعات طیفی

(yield 78%, m.p., 191-193°C). Anal. Calc. for $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$: C, 65.22; H, 4.45; N, 4.75. Found: C, 65.31; H, 4.51; N, 4.71%. IR (KBr, cm^{-1}): 3045(w), 2923(w), 1565(m), 1505(m), 1330(w), 1266(w), 1106(m), 837(m), 755(s), 697(m), 636 (m), 560(w), 516(m), 453 (m). ^1H NMR (DMSO ppm): 2.92, 7.13, 7.47, 7.80, 8.12 and 8.46. ^{119}Sn NMR (DMSO, ppm): -340.

سنتز کمپلکس (۲) $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Me-HQ})(\text{NCS})]$

کمپلکس ۲ $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Me-HQ})(\text{NCS})]$ با استفاده از همان روش تهیه ترکیب ۱ با جایگزینی دو مول از لیگاند ۲-متیل-۸-هیدروکسی کینولین با یک مول ۲-متیل-۸-هیدروکسی کینولین (۱ میلی مول، ۰/۱۶ گرم) و یک مول تیوسیانات پتاسیم (۱ میلی مول، ۰/۱ گرم) تهیه شد.

اطلاعات طیفی

(yield 80%, m.p., 193-195°C). Anal. Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSn}$: C, 56.47; H, 3.71; N, 5.73. Found: C, 56.42; H, 3.72; N, 5.71%. IR (KBr, cm^{-1}): 3052(w), 2918 (w), 2033(s), 1566(m), 1505(m), 1380(w), 116(m), 836(s), 757(s), 516 (m), 452(s), 432(m). ^1H NMR (DMSO ppm): 2.93, 7.29, 7.32, 7.42, 7.58, 7.83 and 8.70. ^{119}Sn NMR (DMSO, ppm): -321.

سنتز کمپلکس (۳) $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{HQ})_2]$

ترکیب شماره ۳ $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{HQ})_2]$ با استفاده از همان روش تهیه ترکیب ۱ با جایگزینی لیگاند ۲-متیل-۸-هیدروکسی کینولین با ۸-هیدروکسی کینولین (۲ میلی مول، ۰/۲۹ گرم) تهیه شد.

اطلاعات طیفی

(yield 75%, m.p., 242-246°C). Anal. Calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$: C, 64.20; H, 3.95; N, 4.99. Found: C,

این، از مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین با گروه‌های استخلافی الکترون کشنده و دهنده، برای کنترل طول موج نشری و بررسی اثر استخلاف‌ها بر روی خواص نوری کمپلکس‌ها استفاده شد و ترکیبات تهیه شده به عنوان لایه نشری در تهیه دیودهای نورگسیل مورد استفاده قرار گرفتند.

بررسی‌های قبلی، نشان داده که کمپلکس‌های قلع، پتانسیل یونیزاسیون و الکترون خواهی بالاتری از کمپلکس‌های بیس (۸-هیدروکسی کینولین) روی (Znq_2) و تریس (۸-هیدروکسی کینولین) آلومینیوم (Alq_3) دارند و این نشان می‌دهد که کمپلکس‌های قلع مواد تزریق کننده الکترون و نشردهنده بهتری هستند. لازم به ذکر است که Znq_2 و Alq_3 از مهمترین ترکیبات مورد استفاده در تهیه ادوات نوری هستند [۴۴]. تزریق بهتر الکترون و نشر دهندگی بهتر این ترکیبات باعث شده که دیودهای حاصله از آنها ولتاژ کاری پایین تر و عملکرد بهتری را داشته باشند.

بخش تجربی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

$(\text{PBD})^5$ و $(\text{PVK})^6$ از شرکت سیگماآلدریچ و $(\text{PEDOT:PSS})^3$ و (IV) دی کلرید و مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین از شرکت مرک خریداری شدند و مواد بدون خالص سازی و به صورت خریداری شده مورد استفاده قرار گرفتند. حلال‌ها پس از خریداری از شرکت مرک با روش‌های گزارش شده خشک و آبگیری شدند و مورد استفاده قرار گرفتند [۴۵]. جهت تهیه قرص‌ها برای ثبت طیف‌های زیر قرمز، از پتاسیم برمید استفاده شد. دستگاه طیف سنجی Bruker AC-300 برای ثبت طیف رزونانس مغناطیسی هسته استفاده شد. دستگاه‌های Shimadzu 2100 و FP-6200 spectrofluorometer به ترتیب برای ثبت طیف جذبی فرابنفش-مرئی و فلورسانس استفاده شدند. آنالیز عنصری (CHN) با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-Rapid analyzer ثبت گردید.

سنتز کمپلکس‌ها

جهت نو بلور کردن و تهیه بلورهایی با اندازه و کیفیت مناسب از ترکیبات تهیه شده، از یک روش جالب و یک مرحله‌ای بنام روش لوله شاخه دار^۶ استفاده شد.

سنتز کمپلکس (۱) $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Me-HQ})_2]$

برای تهیه کمپلکس ۱ $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Me-HQ})_2]$ ، دی فنیل قلع

(۱) 1- Bis(8-hydroxyquinoline) zinc

(۳) Poly(3,4-ethylenedi-oxythiophene):poly-(styrenesulfonate)

(۵) 2-phenyl-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole

(۲) Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum

(۴) Poly(9-vinylcarbazole)

(۴) Branched tube

ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PVK:PBD(80 nm)/Al(200 nm) and, ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PVK:PBD:tin complexes (80 nm)/Al(200 nm)

شکل ۲ ساختار خطی PEDOT:PSS، PVK، PBD و کمپلکس‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. ساختار نمونه نهایی تهیه شده در شکل ۳ قابل مشاهده می‌باشد.

بحث و نتیجه گیری

تهیه و بررسی طیف‌ها

در این کار پژوهشی، از واکنش دی‌فنیل قلع دی‌کلرید با مشتقات لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین کریستال‌های زرد رنگ توده‌ای تهیه شد. تاکنون روش‌های متفاوتی از جمله روش تبخیر آهسته، رسوب‌گیری یا نوبلور کردن با استفاده از مخلوط حلال‌ها، کنترل دمایی و روش هیدروترمال، برای نوبلور کردن کمپلکس‌های دی‌اورگانو قلع به کار برده شده است. در مطالعه کنونی، جهت نوبلور کردن ترکیبات تهیه شده، و تهیه بلورهای خالص از این ترکیبات از یک روش ساده، نوین و بدون فرآورده جانبی بنام روش لوله جانبی استفاده شد. این روش در بین روش‌های رشد بلور از تغییر دمای محیط حلال است و بیشتر برای ترکیباتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که به تقریب در اکثر حلال‌های آلی نامحلول هستند. از برتری‌های این روش، تهیه کمپلکس‌هایی با خلوص بسیار بالا و همچنین جداسازی مستقیم تک بلورهای مناسب جهت تعیین ساختار با پرتو X می‌باشد. استفاده از این روش برای انجام واکنش‌ها سبب شده که مسیر پیشرفت واکنش به سادگی و آسانی انجام گیرد و تغییر و ایجاد رنگ فلورسانسی نشان از پیشرفت و انجام واکنش می‌باشد.

تمام داده‌های طیفی مانند IR، NMR و آنالیز عنصری کمپلکس، فرمول شیمیایی $[Ph_2Sn(X-Y-HQ)_2]$ (1) $X = H, Y = CH_3$ (1) ، $X = H, Y = H$ (3) ، $X = Cl, Y = H$ (4) ، $X = NO_2, Y = H$ (5) و $[Ph_2Sn(Me-HQ)(NCS)]$ (2) را برای ترکیبات تهیه شده نشان می‌دهند. کمپلکس‌های تهیه شده در دمای اتاق پایدار بوده و برای یک دوره زمانی طولانی قابل نگهداری می‌باشند. پایداری دمایی بالای ساختار کمپلکس‌های تهیه شده به دلیل پیوندهای کووالانسی Sn-O و Sn-N ایجاد می‌گردد و این سبب پایداری مولکول‌ها در حالت جامد می‌گردد.

طیف FT-IR کمپلکس‌های قلع تهیه شده در شکل (۱)، اطلاعات تکمیلی نشان داده شده است. در طیف این ترکیبات، عدم حضور یک نوار پهن در گستره $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ و حضور ارتعاشات Sn-O در حدود 450 cm^{-1} به آشکارا بیانگر پرتون زادیه لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین در مسیر کوئوردینه شدن به قلع می‌باشد. ارتعاشات کششی هیدروژن‌های مستقر را می‌توان در

64.28; H, 3.97; N, 5.1%. IR (KBr, cm^{-1}): 3051(w), 1608(w), 1577(m), 1498(s), 1467(s), 1377 (s), 1320 (s), 1264 (s), 1099(s), 816 (m), 749 (s), 616(m), 515(m). ^1H NMR (DMSO ppm): 7.70, 8.02, 8.13, and 8.44. ^{119}Sn NMR (DMSO, ppm): -327.

سنتز کمپلکس $[Ph_2Sn(HQ-Cl)_2]$ (۴)

ترکیب ۴ $[Ph_2Sn(HQ-Cl)_2]$ با استفاده از همان روش تهیه ترکیب ۱ با جایگزینی لیگاند ۲-متیل-۸- هیدروکسی کینولین با ۵-کلرو-۸- هیدروکسی کینولین (۲ میلی مول، ۰/۳۶ گرم) تهیه شد.

اطلاعات طیفی

(yield 75%, m.p., 218-220°C). Anal. Calc. for $C_{30}H_{20}Cl_2N_2O_2Sn$: C, 57.18; H, 3.20; N, 4.45. Found: C, 57.25; H, 3.23; N, 4.48%. IR (KBr, cm^{-1}): 3045(w), 1599(m), 1570(m), 1495(s), 1457(m), 1364(m), 1317(m), 1084(m), 960(m), 829 (s), 746(s), 540(m), 448(m). ^1H NMR (DMSO ppm): 7.36, 7.59, 7.81, 8.45 and 8.83. ^{119}Sn NMR (DMSO, ppm): -317.

سنتز کمپلکس $[Ph_2Sn(HQ-NO_2)_2]$ (۵)

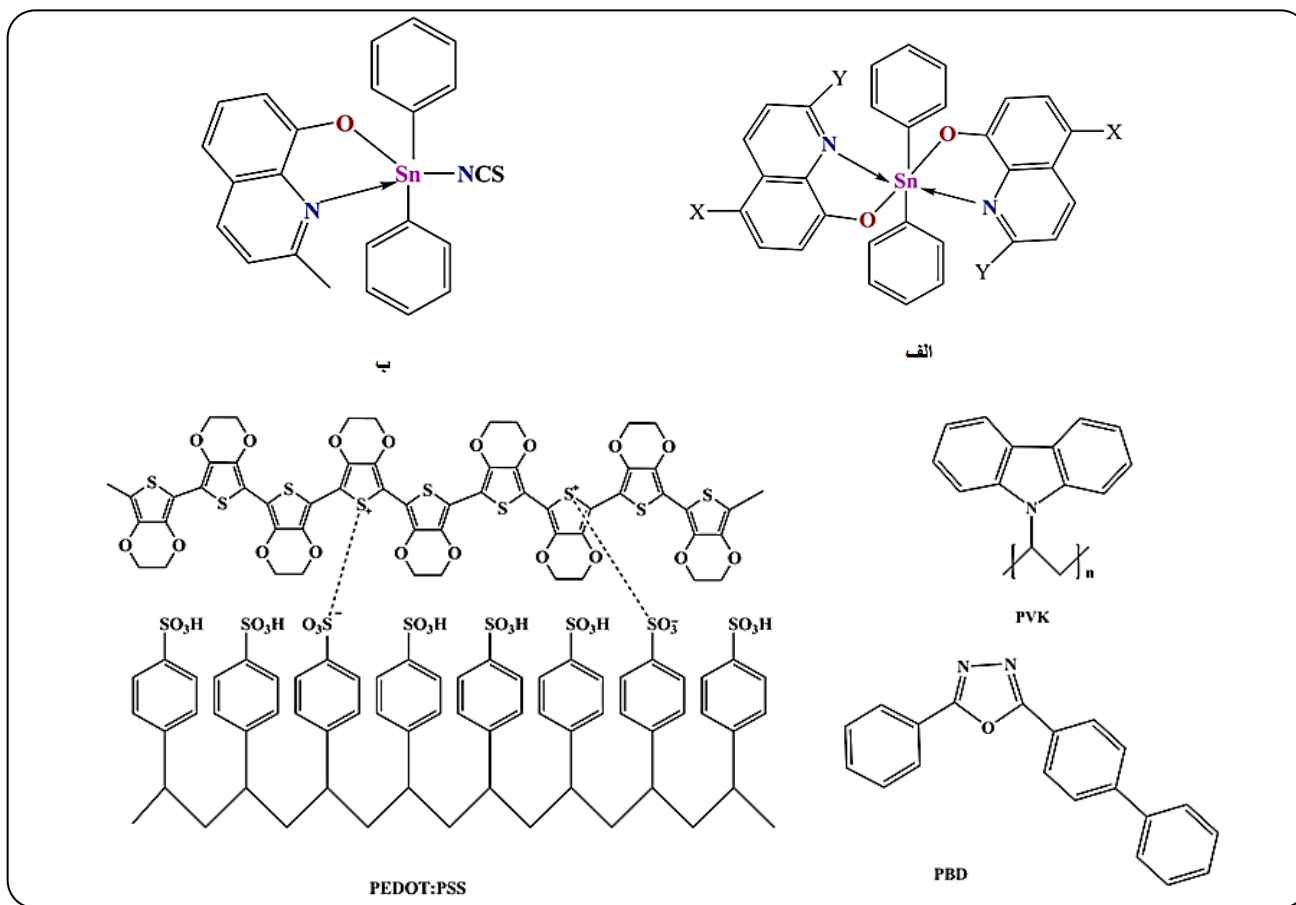
ترکیب ۵ $[Ph_2Sn(HQ-NO_2)_2]$ با استفاده از همان روش تهیه ترکیب ۱ با جایگزینی لیگاند ۲-متیل-۸- هیدروکسی کینولین با ۵-نیترو-۸- هیدروکسی کینولین (۲ میلی مول، ۰/۳۸ گرم) تهیه شد.

اطلاعات طیفی

(yield 71%, m.p., 208-210°C). Anal. Calc. for $C_{30}H_{20}N_4O_6Sn$: C, 55.33; H, 3.10; N, 8.60. Found: C, 55.41; H, 3.15; N, 8.62%. IR (KBr, cm^{-1}): 3065(w), 1605(s), 1504(s), 1460 (m), 1385 (m), 1306 (s), 1099 (s), 844 (m), 733 (s), 692 (m), 570 (w), 445 (m). ^1H NMR (DMSO ppm): 7.38, 7.63, 7.83, 8.13, 8.84 and 9.33. ^{119}Sn NMR (DMSO, ppm): -312.

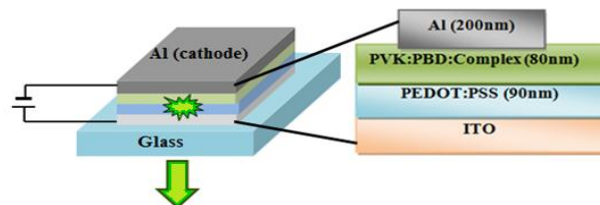
تهیه دیودهای نورگسیل با استفاده از کمپلکس تهیه شده

در ابتدا، سطح شیشه که به وسیله ITO لایه نشانی شده بود به وسیله اتانول، استون، ایزوپروپانول و آب مقطر دی‌یونیزه به مدت ۱۴ دقیقه در حمام فراصوت، شستشو داد شد. سپس نمونه در داخل آن قرار داده شد تا باقیمانده مولکول‌های حلال از خلل و فرج آن خارج شود. سپس PEDOT:PSS به عنوان لایه تزریق کننده حفره (HIL) به صورت چرخشی بر روی نمونه تهیه شده لایه نشانی شد و سپس نمونه به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ثابت 120°C قرار گرفت. در این مرحله PVK، PBD و کمپلکس مورد نظر با نسبت ۱۰:۴۰:۱۰ در دی‌متیل فرم آلدهید حل شد و بر روی نمونه، لایه نشانی شد. بعد از لایه نشانی، نمونه به مدت نیم ساعت در دمای 110°C در داخل آن قرار گرفت. در مرحله آخر یک قطعه آلومینیومی به عنوان کاند بر روی نمونه تهیه شده با فشار 10^{-5} × ۸ میلی بار، قرار گرفت. ساختار کلی دیودهای تهیه شده به صورت زیر می‌باشد:



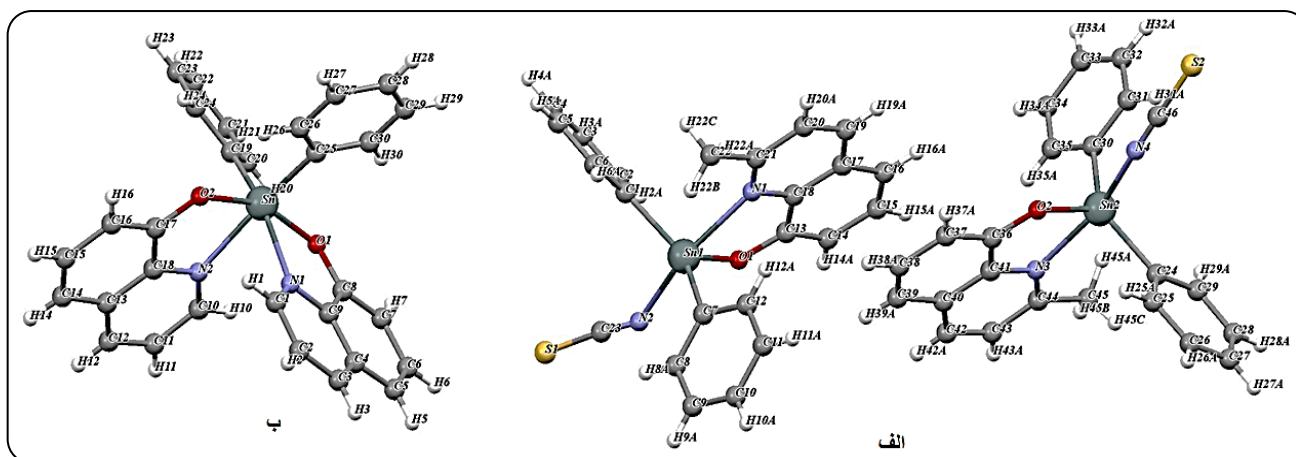
شکل ۲- ساختار خطی کمپلکس‌های تهیه شده: الف: (1) $X = Cl, Y = H$ (4)، $X = H, Y = H$ (3)، $X = H, Y = CH_3$ (1) الف: (2) $[Ph_2Sn(Me-HQ)(NCS)]$ و ترکیبات استفاده شده در تهیه دیودهای نورگسیل PEDOT:PSS، PVK و PBD، $X = NO_2, Y = H$ (5) ب:

حدود 560 cm^{-1} در طیف زیر قرمز ترکیبات تهیه شده نشان از زاویه پیوندی تقریباً خطی C-Sn-C می‌باشد [۴۶]. نوارهای گروه نیترو در ترکیب ۵ در 1306 و 1605 cm^{-1} و نوارهای گروه متیل در ترکیبات ۱ و ۲ در حدود 2920 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار مربوط به گروه NCS در ترکیب ۲ در 2033 cm^{-1} قابل مشاهده می‌باشد [۴۷]. جهت تعیین بهتر ویژگی‌های ساختاری ترکیبات تهیه شده در محلول، طیف‌های ^{119}Sn و ^1H NMR این ترکیبات ثبت گردید (شکل ۲). طیف ^1H NMR تمام کمپلکس‌ها پیام‌های آلیفاتیک و آروماتیک مورد انتظار را نشان می‌دهند. در طیف تمام ترکیبات تهیه شده، تعدادی از پیام‌های لیگاندها در ساختار کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد، جابجایی به سمت میدان‌های پایین‌تر را نشان می‌دهند که احتمالاً ناشی از کوئوردینه شدن اتم‌های O و N به اتم قلع مرکزی می‌باشد. اطلاعات حاصل از طیف ^{119}Sn NMR برای تعیین عدد کوئوردیناسیون، شکل و شیمی فضایی اتم قلع بسیار مهم می‌باشد. طیف ^{119}Sn NMR ترکیبات تهیه شده تنها دارای یک رزونانس در گستره مربوط به اتم قلع شش و پنج کوئوردینه می‌باشند [۴۶].

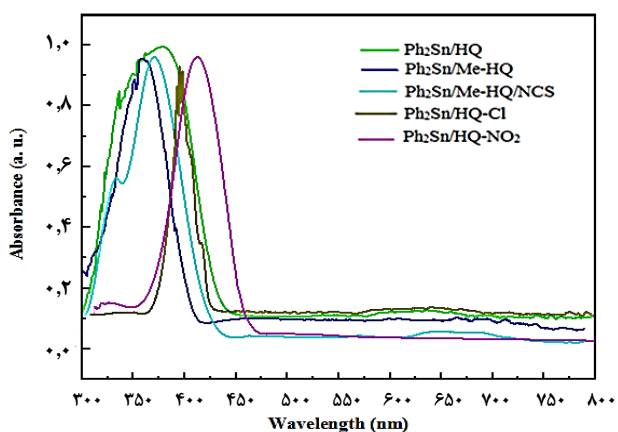
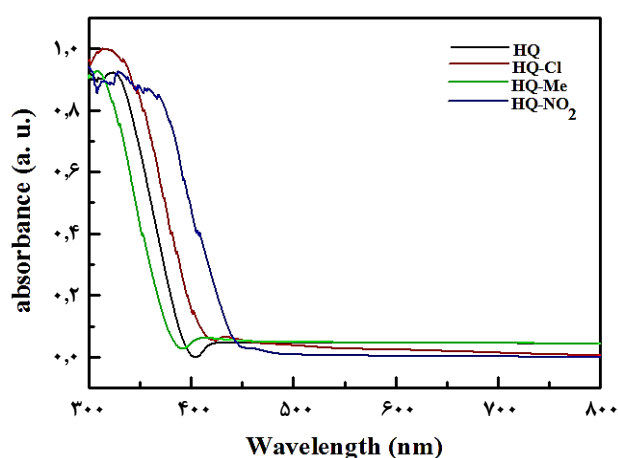


شکل ۳- ضخامت و آرایش لایه‌ها در ساختار دیودهای تهیه شده

گستره اعداد موجی بالا ($1700-3100 \text{ cm}^{-1}$) مشاهده کرد. گستره اعداد موجی متوسط ($1000-1700 \text{ cm}^{-1}$) مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی داخل صفحه‌ای اتم‌های سنگین می‌باشد. گستره اعداد موجی پایین (پایین 1000 cm^{-1}) مربوط به شیوه‌های خارج صفحه‌ای می‌باشد. نوارهای حاضر در حدود 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C=C در حلقه لیگاند کینولین می‌باشد. در مقایسه با لیگاند آزاد نوارهای جدید در حدود 520 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات Sn-N می‌باشد که نشان از کوئوردینه شدن اتم نیتروژن لیگاند کینولین به اتم قلع می‌باشد. حضور ارتعاش کششی تنها Sn-C در



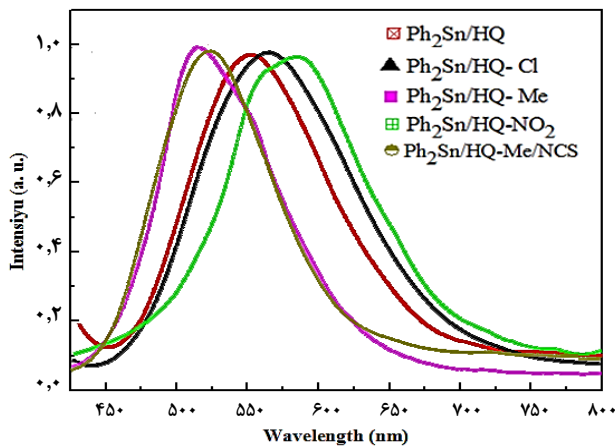
شکل ۴- ساختار بلوری ترکیبات ۲ و ۳

شکل ۵- طیف جذبی ترکیبات تهیه شده و لیگاندهای آزاد در حلال دی کلرومتان با غلظت $2/4 \times 10^{-4} M$

۳۱۰، ۳۲۰، ۳۲۲ و ۳۳۵ nm جایگزینی گروه‌های الکترون دهنده با گروه‌های الکترون کشنده منجر به یک جابجایی قرمز در طیف جذبی کمپلکس‌ها شده است. این جابجایی در طیف کمپلکس‌های ۱-۵ به ترتیب به طول موج‌های ۳۶۱، ۳۷۲، ۳۸۵، ۳۹۲ و ۴۱۲ افزایش

آنالیز عنصری ترکیبات تهیه شده حضور لیگاندها در ساختار کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد. داده‌های طیفی تمام ترکیبات به نسبت مشابه بوده که بیانگر تشابه ساختاری ترکیبات تهیه شده می‌باشد. لازم به ذکر است که ساختار بلوری ترکیب ۲ توسط گروه تحقیقاتی ما پیشتر به وسیله پراش پرتو ایکس تعیین ساختار و گزارش شده است [۴۸] (شکل ۴ الف). دو مولکول مستقل با صورتبندی مشابه در واحد بی تقارن این ترکیب وجود دارد. کلیه مشتقات دی اورگانو قلع با مشتقات لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین به صورت بیس کلیت می‌باشند در صورتی که در ساختار این ترکیب گروه‌های آنیونی متفاوت وجود دارد. اتم قلع در ساختار این ترکیب دارای یک شکل هندسی دو هرمی مثلثی می‌باشد. ساختار بلوری ترکیب ۳ نیز به وسیله گروه تحقیقاتی آقای لین دن، شناسایی و گزارش شده است [۴۹] (شکل ۴ ب). این ترکیب مشابه ترکیبات دی اورگانو قلع با مشتقات لیگاند هیدروکسی کینولین به صورت بیس کلیت می‌باشد. در این ترکیب شکل هندسی اتم قلع به صورت هشت وجهی واپیچش یافته می‌باشد.

شکل ۵ طیف جذبی ترکیبات تهیه شده و لیگاندهای آزاد در حلال دی کلرومتان را نشان می‌دهد. نوارهای مشاهده شده در طیف جذبی کمپلکس‌ها و لیگاندهای آزاد می‌تواند ناشی از جهش‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک باشند [۵۰]. نکته قابل توجه این است که نوارهای جذبی لیگاندهای آزاد پس از کوئوردینانس شدن به اتم قلع، جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر را نشان می‌دهند که مربوط به تشکیل یک سیستم مزدوج صلب و تغییر در ترازهای انرژی لیگاندها در ساختار کمپلکس‌ها می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که طیف جذبی کمپلکس‌ها بازتابی از جذب‌های اساسی لیگاندهای مربوطه می‌باشد. به صورتیکه مشاهده می‌شود مشابه با طیف جذبی لیگاندها، HQ-Cl، HQ، HQ-Me، HQ-NO₂ با طول موج‌های



شکل ۶- طیف فتولومینسانس ترکیبات سنتز شده

خواص الکترولومینسانسی

برای اثبات اینکه ترکیبات تهیه شده قابلیت استفاده در ساخت دیودهای نورگسیل را دارند و اینکه ساختار کمپلکس‌ها بر روی خواص الکترولومینسانسی دیودهای حاصل اثر گذار هستند، ترکیبات تهیه شده جهت ساخت دیوهای چند لایه با ساختار کلی: ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PVK:PBD:tin-complexes (80 nm)/Al (200 nm) مورد استفاده قرار گرفتند. طیف الکترولومینسانسی دیوهای تهیه شده در شکل ۷ نشان داده شده است. یک دیود بدون استفاده از کمپلکس قلع با استفاده از PVK:PBD به عنوان لایه نشری تهیه شد. هدف از تهیه این دیود این بود که ارتباط میان طیف الکترولومینسانسی کمپلکس‌های قلع و PVK:PBD مشخص گردد و اینکه نشر حاصل از PVK:PBD از نشر حاصل از کمپلکس‌ها قابل تشخیص باشد. طیف الکترولومینسانسی دیود حاصله بر پایه PVK:PBD، پیک پهنی را در گستره آبی از خود نشان می‌دهد در صورتی که دیوهای که کمپلکس‌های قلع در ساختار آنها استفاده شده بود پیک‌هایی در گستره زرد-سبز از خود نشان می‌دهند. طیف الکترولومینسانسی کمپلکس‌های قلع نسبت به طیف الکترولومینسانسی PVK:PBD یک جابجایی قرمز قابل توجه نشان می‌دهند که بیان‌گر این مطلب می‌باشد که در دیوهای که کمپلکس‌های قلع در ساختار آنها استفاده شده است لایه نشری همان لایه کمپلکسی می‌باشد. براساس شکل ۸ و داده‌های جدول ۱، خواص نشری دیوهای تهیه شده وابسته به ساختار کمپلکس‌های قلع دوپ شده می‌باشد. به صورتی که قابل مشاهده است با تغییر نوع استخلاف‌ها از گروه‌های الکترون‌کشنده به الکترون‌دهنده پیک طیف‌های الکترولومینسانسی از طول موج‌های بلندتر به طول موج‌های کوتاه‌تر جابجا شده است. این جابجایی مشابه به اتفاقی بوده است که در مورد طیف‌های نشری کمپلکس‌های مربوطه اتفاق افتاده است.

پیدا کرده است. نتیجه نشان می‌دهد که ماهیت گروه استخلافی بر روی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین یک فاکتور مناسب جهت تنظیم طول موج جذبی کمپلکس‌ها می‌باشد. باتوجه به اینکه گروه‌های الکترون‌دهنده در ساختار لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین باعث بالا رفتن سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO) و گروه‌های الکترون‌کشنده باعث پایین آمدن آن می‌شوند [۲۲]. می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های الکترون‌دهنده باعث افزایش گاف انرژی شد و جذب در طول موج‌های کوتاهتری نسبت به لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین بدون استخلاف اتفاق خواهد افتاد. در صورتیکه گروه‌های الکترون‌کشنده با کاهش گاف انرژی موجب کاهش انرژی جذبی و افزایش طول موج جذبی خواهند شد.

خواص فتولومینسانسی ترکیبات تهیه شده

خواص فتولومینسانسی تمام ترکیبات و اثر گروه‌های استخلافی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین بر روی خواص فتوفیزیکی آنها در حالت جامد با تحریک توسط لیزر ۱۰۰ mW در ۴۰۵ nm مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد، طیف نشری کمپلکس‌های ۱-۵ نوارهای پهنی در گستره ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر با پیک‌هایی به ترتیب در ۵۱۵، ۵۲۴، ۵۵۰، ۵۶۲ و ۵۸۲ نانومتر را نشان می‌دهند. به صورتی که انتظار می‌رود نشر فلوروسانسی در طول موج‌های بلندتری نسبت به طیف‌های جذبی قابل مشاهده می‌باشند. به طور کلی، جایگزینی گروه‌های الکترون‌دهنده با گروه‌های الکترون‌کشنده سبب یک جابجایی قرمز در طیف نشری کمپلکس‌ها شده است. پیک‌های نشری نشان می‌دهند که ارتباط خوبی میان ماهیت الکترون‌کشندگی و الکترون‌دهندگی گروه‌های استخلافی بر روی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و طول موج نشری وجود دارد. نکته قابل توجه اینکه استخلاف گروه متیل در موقعیت ۲ لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین، کمپلکس ۱، در مقایسه با لیگاند بدون استخلاف، کمپلکس ۳، یک جابجایی آبی را نشان می‌دهد. نتیجه اینکه طول موج نشری کمپلکس‌های اشاره شده، می‌تواند به آسانی به وسیله نوع گروه استخلافی بر روی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین تنظیم شود. بازده کوانتومی با استفاده از سولفات کوبین به عنوان استاندارد، برای کمپلکس‌های ۱-۵ به ترتیب ۰/۵۴، ۰/۴۷/۴۹، ۰/۰، ۰/۵۸ و ۰/۷۸ تعیین شد [۵۱]. براساس نتایج به دست آمده، اثر مشخص مربوط به گروه استخلافی را می‌توان مشاهده نمود. هر دو گروه استخلافی الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده بر روی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین سبب افزایش بازده کوانتومی کمپلکس‌ها نسبت به لیگاند بدون استخلاف شده‌اند. اگرچه، گروه‌های استخلافی الکترون‌کشنده با کاهش گاف انرژی موجب افزایش طول موج نشری و اثر بیشتر بر روی بازده کوانتومی کمپلکس‌ها شده است.

جدول ۱- اطلاعات نوری کمپلکس‌های قلع

Complex	Ph ₂ Sn/HQ-Me	Ph ₂ Sn/HQ-Me/NCS	Ph ₂ Sn/HQ	Ph ₂ Sn/HQ-Cl	Ph ₂ Sn/HQ-NO ₂
Turn on voltage (V)	۶/۲	۵/۹	۴/۸	۴/۲	۳/۹۶
Absorption(nm)	۳۶۱	۳۷۲	۳۸۵	۳۹۲	۴۱۲
$\lambda_{PL}(nm)$	۵۱۵	۵۲۵	۵۵۰	۵۶۲	۵۸۵
$\lambda_{EL}(nm)$	۳۵۳	۵۴۸	۵۷۲	۵۸۴	۵۹۷
^a FWHM _{PL} (nm)	۱۰۳	۹۲	۱۲۱	۱۲۰	۱۲۴
^a FWHM _{EL} (nm)	۹۵	۱۲۲	۱۵۱	۱۴۹	۱۴۲
Max: EL intensity (a.u.)	۸۲۱	۸۴۱	۱۲۲۱	۱۴۱۱	۱۴۲۵
Max: L (cd/m ²)	۲۷۷	۳۳۴	۴۰۷	۴۷۲	۵۷۴

^aFWHM: Full Width at Half Maximum

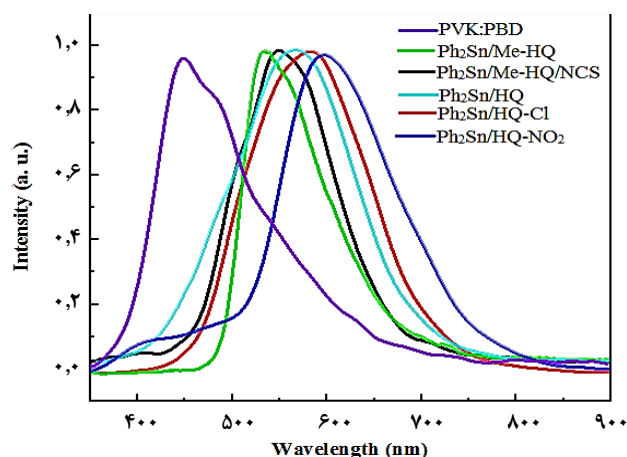
جدول ۲- اطلاعات الکتروشیمیایی کمپلکس‌های قلع

Complex	(V)E _{ox}	(eV)E _{HOMO} ^a	(eV)E _{LUMO} ^b	(eV)E _g ^c
Ph ₂ Sn/HQ-Me	۱/۲۰	۵/۶۰	۲/۶۸	۲/۹۲
Ph ₂ Sn/HQ-Me/NCS	۱/۲۶	۵/۶۶	۲/۸۱	۲/۸۵
Ph ₂ Sn/HQ	۱/۴۱	۵/۸۱	۳/۰۴	۲/۷۷
Ph ₂ Sn/HQ-Cl	۱/۵۵	۵/۹۵	۳/۱۶	۲/۷۹
Ph ₂ Sn/HQ-NO ₂	۱/۸۱	۶/۲۱	۳/۶۰	۲/۶۱

E_{LUMO}^b and E_{HOMO}^a were obtained from cyclic voltammetry methods at a scan rate of 100 mV s⁻¹. E_{HOMO}^a = [(E_{ox} - E_{1/2(ferrocene)}) + 4.8] eV, where E_{1/2(ferrocene)} is 0.4V. E_g^c(eV): electrochemical bandwidth, E_{LUMO}^b = E_{HOMO}^a - E_g^c

مولکول‌های PBD به این لایه استفاده می‌شود. برای تعادل بهتر الکترون‌ها و حفره‌ها، عوامل انتقال دهنده الکترون و حفره باید با یکدیگر مخلوط شده و یک لایه میزبان دوقطبی را تشکیل دهند. البته این نکته نیز باید رعایت شود که نسبت بالای مولکول‌های PBD نسبت به مولکول‌های PVK سبب کاهش پایداری دیود تهیه شده می‌شوند. نسبت 100:40 از PVK:PBD موثرترین نسبت این مولکول‌ها به منظور رسیدن به بالاترین کارایی می‌باشد که این نسبت موجب کاهش ریسک تشکیل اکسیمرها و افزایش پایداری دیود تهیه شده می‌شود [۵۲-۵۴]. استفاده از مولکول‌های PEDOT:PSS به عنوان ماده بین لایه‌ای موجب تزریق بهتر حفره‌ها به داخل لایه نشری و در نتیجه افزایش جریان و احتمال تشکیل اکسیتون خواهد شد.

حالت الکترونی (تراز انرژی HOMO/LUMO) کمپلکس‌های تهیه شده با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای جهت توضیح خاصیت اکسایشی-کاهشی آنها و پتانسیل فرآیند تزریق بار در دیودها، مورد بررسی قرار گرفت. اطلاعات ترازهای انرژی HOMO و LUMO کمپلکس‌های تهیه شده در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در نمودار تراز انرژی دیودها، تراز HOMO و LUMO ترکیبات تهیه شده در گستره PVK:PBD قرار دارد. این نشان می‌دهد که الکترون و حفره‌های تزریق شده می‌تواند به صورت مستقیم در مولکول‌های ماده دوپ شده ترکیب شوند. این بدان معنی است که الکترون و حفره‌های تزریق شده، می‌توانند به طور مستقیم بر روی



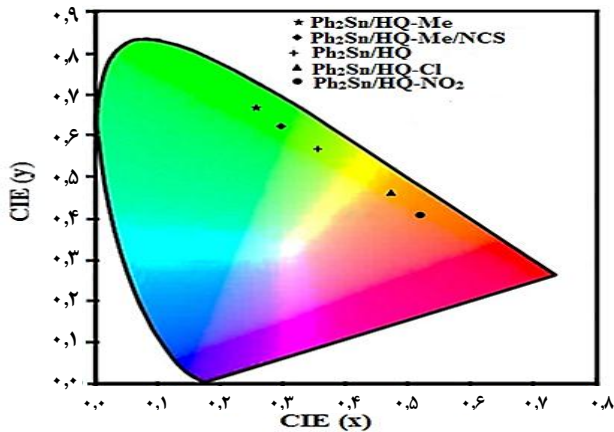
شکل ۷- طیف الکترولومینسانسی دیودهای تهیه شده

به محض اعمال ولتاژ به الکترودها، تزریق الکترون و حفره به لایه‌های داخلی شروع می‌شود. تحت نیروی الکتریکی برخی از الکترون‌ها و حفره‌ها مابین ترازهای انرژی HOMO و LUMO لایه‌های تشکیل دهنده باهم ترکیب شده و سبب تشکیل اکسیتون‌ها و نشر نور خواهند شد. به دلیل هم‌پوشانی طیف‌های جذبی و نشری در مولکول‌های PVK امکان تشکیل اکسیمرها در این لایه وجود دارد که این هم‌پوشانی باعث کاهش نشر الکترولومینسانسی و خاصیت میزبانی این مولکول‌ها خواهد شد. برای حل این مشکل و کاهش اثر تشکیل اکسیمر در لایه متشکل از مولکول‌های PVK از افزایش

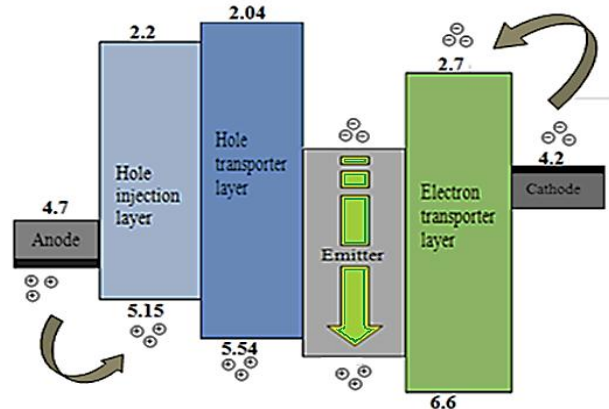
جدول ۳- اطلاعات مربوط به مختصات رنگی دیودهای تهیه شده

Complex	CIE _{EL} (Y)	CIE _{EL} (X)	CIE _{PL} (Y)	CIE _{PL} (X)
Ph ₂ Sn/HQ-Me	۰/۶۷	۰/۲۷	۰/۷۱	۰/۲۲
Ph ₂ Sn/HQ-Me/NCS	۰/۶۲	۰/۳	۰/۶۹	۰/۲۴
Ph ₂ Sn/HQ	۰/۵۷	۰/۳۶	۰/۶۲	۰/۳
Ph ₂ Sn/HQ-Cl	۰/۴۶	۰/۴۷	۰/۵۸	۰/۳۳
Ph ₂ Sn/HQ-NO ₂	۰/۴۱	۰/۵۲	۰/۴۷	۰/۴۷

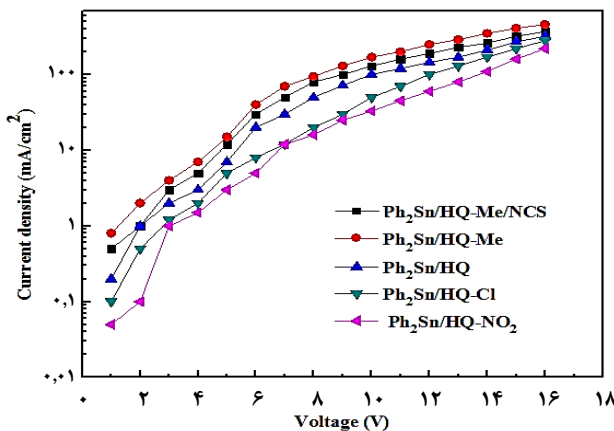
CIE: Commission internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates of the emitted light (1931).

CIE_{PL}: CIE for tin complexes without doping PVK:PBD. CIE_{EL}: CIE for tin complexes with doping in PVK:PBD

شکل ۹- مختصات رنگی دیودهای نورگسیل آلی ساخته شده.



شکل ۸- نمودار انرژی شماتیک نشان دهنده سدهای گوناگون برای تزریق بار در دیودهای نورگسیل



شکل ۱۰- خواص الکتریکی دیودهای تهیه شده

مولکول‌های کمپلکس‌های قلع، ترکیب شده و تولید نور زرد-سبز کنند و دلیل این پدیده ناشی از ترازهای انرژی مناسب مولکول‌های میزبان PVK:PBD و مولکول‌های کمپلکس‌های دوپ شده می‌باشد. شکل ۹ و جدول ۳ مختصات رنگی (CIE) و اطلاعات مربوط به

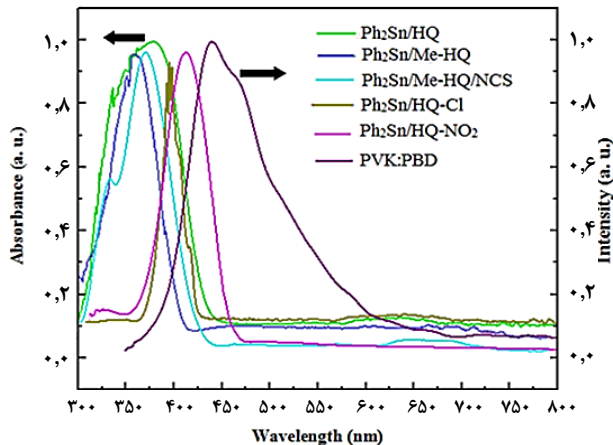
مختصات رنگی دیودهای تهیه شده را نشان می‌دهد.

خواص الکتریکی دیودهای تهیه شده از کمپلکس‌های قلع دوپه شده در PVK:PBD در شکل ۱۰ نشان داده شده است. احتمال تشکیل اکسیژن در سیستم، ارتباط مستقیمی با ترکیب تعداد الکترون‌ها و حفره‌ها در لایه توده‌ای دارد. بنابراین با کاهش در چگالی جریان، احتمال تشکیل اکسیژن در طی عمل دیودها کاهش می‌یابد.

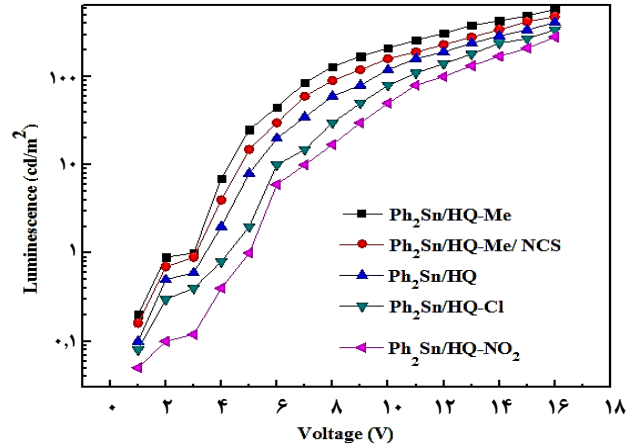
در ولتاژ اعمالی ۱۶ V، چگالی جریان گروه‌های الکترون کشته بالاتر از گروه‌های الکترون دهنده می‌باشد. گروه‌های الکترون دهنده نیاز به ولتاژ کاری بالاتری از گروه‌های الکترون کشته دارند. این پدیده نشان می‌دهد که سد تزریق الکترون‌ها افزایش یافته و این موجب ایجاد بار فضایی شده و از تزریق حامل‌ها از الکترودها به داخل توده نشری جلوگیری می‌کند.

شکل ۱۱ خواص ولتاژ-لومینسانس دیودهای تهیه شده را نشان می‌دهد. بیشینه روشنایی نشری برای دیودهای تهیه شده از کمپلکس‌های قلع ۲۷۷ تا ۵۷۴ cd/m² می‌باشد.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۱، عملکرد دیودها وابسته به نوع گروه استخلافی کمپلکس‌های قلع می‌باشد. ولتاژ شروع کاری با تغییر نوع گروه استخلافی تغییر کرده است. این مقدار برای دیودهای دارای کمپلکس‌های قلع با گروه‌های استخلافی الکترون کشته پایین‌تر و برای دیودهای دارای گروه‌های استخلافی الکترون دهنده بدون استخلاف بالاتر می‌باشد. مهم‌تر این که بیشینه روشنایی دیودهای تهیه شده، اثر استخلافی مشابهی به فتولومینسانس کمپلکس‌های مربوطه نشان می‌دهند. دیودهای دارای کمپلکس‌هایی



شکل ۱۲- طیف نشر الکترو لومینسانسی PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس‌های قلع



شکل ۱۱- خواص ولتاژ-لومینسانس دیودهای تهیه شده

نتیجه گیری

در این مطالعه، پنج کمپلکس دی فنیل قلع (IV) سنتز و به وسیله روش‌های اسپکتروسکوپی مورد شناسایی و مشخصه‌یابی قرار گرفتند. ترکیبات تهیه شده به عنوان پیش ماده فلئوئورسانسی جهت ساخت دیودهای نورگسیل استفاده گردیدند. ترازهای انرژی حالات الکترونی کمپلکس‌های قلع، به وسیله روش ولتامتری چرخه‌ای تعیین گردید. بررسی‌ها نشان داد که خواص الکترو لومینسانسی و فتولومینسانسی کمپلکس‌های تهیه شده وابسته به ماهیت الکترون کشندگی و الکترون دهندگی گروه‌های استخلافی بر روی لیگاند ۸ هیدروکسی کینولین می‌باشند. طیف الکترو لومینسانسی دیودهای تهیه شده بر اساس کمپلکس‌های قلع، یک جابجایی قرمز نسبت به مولکول‌های میزبان PVK:PBD نشان می‌دهد. عملکرد الکترو لومینسانسی دیودهای تهیه شده وابسته به انتگرال همپوشانی میان نشر مولکول‌های میزبان و جذب مولکول‌های مهمان می‌باشد. نتایج بالا نشان داد که ترکیبات تهیه شده توانایی بالایی جهت استفاده به عنوان لایه نشری در ساخت دیودهای نورگسیل را دارند.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور، دانشگاه صنعتی ارومیه و پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۰۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۱

با گروه‌های استخلافی الکترون‌کشنده دارای روشنایی بالاتر و دیودهایی دارای کمپلکس‌های با گروه‌های استخلافی الکترون‌دهنده و بدون استخلاف، روشنایی کمتری نشان می‌دهند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که عملکرد الکترو لومینسانسی دیودها مانند روشنایی، وابسته به انتقال انرژی و بار از مولکول‌های PVK:PBD به کمپلکس قلع می‌باشد. به منظور بر آورد انرژی انتقال از PVK:PBD به عنوان میزبان، به مولکول‌های قلع، به عنوان مهمان، طیف الکترو لومینسانسی PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس‌های قلع ثبت گردید. بر اساس تئوری انتقال انرژی رزونانس دوقطبی-دوقطبی فارستر [۵۵]، مقدار انتقال انرژی متناسب با انتگرال همپوشانی طیفی مابین دهنده نشر و پذیرنده جذب می‌باشد. شکل ۱۲ نشان دهنده طیف نشر الکترو لومینسانسی PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس‌های قلع می‌باشد. به صورتی که مشاهده می‌شود نسبت کوچکی از همپوشانی مابین این دو طیف وجود دارد. از این رو انتظار داریم که انتقال انرژی از میزبان به مهمان به نسبت رخ دهد. مولکول‌های مهمان PVK:PBD با پیک نشری قوی در حدود ۴۵۰ نانومتر با طیف جذبی کمپلکس‌ها همپوشانی دارد. نکته جالب توجه‌تر این است که انتگرال همپوشانی بین طیف جذبی کمپلکس‌های قلع با گروه‌های الکترون‌کشنده با مولکول‌های میزبان، بهتر از این همپوشانی با کمپلکس‌های قلع با گروه‌های الکترون‌دهنده می‌باشد. بنابراین انتقال انرژی موثرتری از مولکول‌های مهمان به کمپلکس‌های قلع با گروه‌های استخلافی الکترون‌کشنده، نسبت به کمپلکس‌های قلع با گروه‌های الکترون‌دهنده اتفاق خواهد افتاد. این مطلب می‌تواند دلیلی بر بازده کوانتومی بالاتر کمپلکس‌های قلع با گروه‌های الکترون‌کشنده باشد. نتایج بالا نشان می‌دهد که انتگرال همپوشانی مابین نشر گروه‌های میزبان و جذب مولکول‌های مهمان بر عملکرد دیودهای تهیه شده اثر گذار هستند.

مراجع

- [1] Kim S., Lee J.I., Yang J., Shin I.-S., Earmme T., Kang M.S., [A Guide for Realizing Efficient Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells in a Single Active Layer Device Structure](#). *Chem. Electro. Chem.*, **7(1)**: 260-265 (2020).
- [2] Meier S.B., Tordera D., Pertegás A., Roldán-Carmona C., Ortí E., Bolink H.J., [Light-Emitting Electrochemical Cells: Recent Progress and Future Prospects](#). *Mater. Today*, **17(5)**: 217-223 (2014).
- [3] Matsuki K., Pu J., Takenobu T., [Recent Progress on Light-Emitting Electrochemical Cells with Nonpolymeric Materials](#). *Adv. Funct. Mater.*, **30(33)**: 1908641 (2020).
- [4] Kwon D.K., Myoung J.-M., [Ion Gel-Based Flexible Electrochemiluminescence Full-Color Display with Improved Sky-Blue Emission Using a Mixed-Metal Chelate System](#). *Chem. Eng. J.*, **379**: 122347 (2020).
- [5] Meng X., Wang P., Bai R., He L., [Blue-Green-Emitting Cationic Iridium Complexes with Oxadiazole-Type Counter-Anions and Their use for Highly Efficient Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes](#). *J. Mater. Chem. C*, **8(18)**: 6236-6244 (2020).
- [6] Chahkandi M., [Theoretical Investigation of Non-Covalent Interactions and Spectroscopic Properties of a New Mixed-Ligand Co\(II\) Complex](#). *J. Mol. Struct.* **1111(5)**: 193–200 (2016).
- [7] Chahkandi M., ⁵¹V NMR, ¹⁷O NMR, and UV–Vis Computational Studies of New VBPO Functional Models: Bromide Oxidation Reaction. *Polyhedron*, **109(18)**: 92-98(2016).
- [8] Chahkandi M., Khoshbakht B. M., Mirzaei M., [A Theoretical Study of Intramolecular H–Bonding and Metal–Ligand Interactions in Some Complexes with Bicyclic Guanidine Ligands](#). *Comput. Theor. Chem.* **1095**: 36-43 (2016).
- [9] Chahkandi M., Mirzaei, [Structural and Particle Size Evolution of Sol–Gel-Derived Nanocrystalline Hydroxyapatite](#). *J. Iran. Chem. Soc.* **14**: 567-575 (2017).
- [10] Chahkandi M., Aliabad H.A.R., [Evaluation of Non-covalent Binding Energies and Optoelectronic Properties of New CuBr₂\(C₆H₇N\)₂ Complex: DFT Approaches](#). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **643(2)**: 180-191 (2017).
- [11] Yunus U., Ahmed S., Chahkandi M., Bhatti M. H., Nawaz Tahir M., [Synthesis and Theoretical Studies of Non–Covalent Interactions within a Newly Synthesized Chiral 1,2,4-Triazolo\[3,4-b\]\[1,3,4\]Thiadiazine](#). *J. Mol. Struct.* **1130(15)**: 688-698 (2017).
- [6] Singh D., Nishal V., Bhagwan S., Saini R. K., Singh I., [Electroluminescent Materials: Metal Complexes of 8-Hydroxyquinoline - A review](#). *Mater. Des.*, **156**: 215-228 (2018).
- [7] Wang T.T., Zeng G.-C., Zeng H.P., Liu P.Y., Wang R.X., Zhang Z.J., Xiong Y.L., [Synthesis of Light-Emitting Materials Bis-\[2'-2''-\(9H-Fluoren-2-yl\)-Vinyl-8-Hydroxyquinoline\] Zinc\(II\) and Bis-\[2'-4''-\(4,5-Diphenyl-1H-Imidazol-2-yl\)Styryl-8-Hydroxyquinoline\] Zinc\(II\)](#). *Tetrahedron*, **65(32)**: 6325-6329 (2009).

- [8] Yang X., Xu X., Zhou G., [Recent Advances of the Emitters for High Performance Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes](#). *J. Mater. Chem. C*, **3(5)**: 913-944 (2015).
- [9] Miao Y., Tao P., Wang K., Li H., Zhao B., Gao L., Wang H., Xu B., Zhao Q., [Highly Efficient Red and White Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Beyond 20% by Employing Pyridylimidazole-Based Metallophosphors](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9(43)**: 37873-37882 (2017).
- [10] Shen Z., Burrows P.E., Bulović V., Forrest S.R., Thompson M.E., [Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices](#). *Science*, **276(5321)**: 2009-2011 (1997).
- [11] D'Andrade B. W., Forrest S.R., [White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting](#). *Adv. Mater.*, **16(18)**: 1585-1595 (2004).
- [12] Bai R., Meng X., Wang X., He L., [Blue-Emitting Iridium\(III\) Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells: Advances, Challenges, and Future Prospects](#). *Adv. Funct. Mater.*, **30(33)**: 1907169 (2020).
- [13] Frohleiks J., Wepfer S., Bacher G., Nannen E., [Realization of Red Iridium-Based Ionic Transition Metal Complex Light-Emitting Electrochemical Cells \(iTMC-LECs\) by Interface-Induced Color Shift](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11(25)**: 22612-22620 (2019).
- [14] Lee S., Han W.-S., [Cyclometalated Ir \(III\) Complexes Towards Blue-Emissive Dopant for Organic Light-Emitting Diodes: Fundamentals of Photophysics and Designing Strategies](#). *Inorg. Chem. Front.*, **7(12)**: 2396-2422 (2020).
- [15] Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T., [Luminescent Metal–Organic Frameworks](#). *Chem. Soc. Rev.*, **38(5)**: 1330-1352 (2009).
- [۱۶] امیدیان ر، عظیمی غ، عباسی م، مطالعه نظری ساختار هندسی و الکترونی مشتق‌های ۱،۴- بیس(دیفنیل آمینو)بنزن) و بررسی کارآمدی این ترکیب‌ها به عنوان ماده انتقال حفره در دیودهای نورگسیل آلی (OLED). نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۱): ۷۳-۹۰** (۱۳۹۹)
- [17] Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V., [Basics of Lanthanide Photophysics](#). In P. Hänninen, H. Härmä (Eds.), *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1-45 (2011).
- [18] Chahkandi M., Bhatti M.H., Yunus U., Shaheen S., Nadeem M., Tahir M. N., [Synthesis and Comprehensive Structural Studies of a Novel Amide Based Carboxylic Acid Derivative: Non-Covalent Interactions](#). *J. Mol. Struct.* **1133**: 499-509 (2017).
- [19] Rahnamaye Aliabad H.A., Chahkandi M., [Comprehensive SPHYB and B3LYP-DFT Studies of Two Types of Ferrocene](#). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **643(6)**: 420-431 (2017).
- [20] Rahnamaye Aliabad H.A., Chahkandi M., [Optoelectronic and Structural Studies of a Ni\(II\) Complex Including Bicyclic Guanidine Ligands: DFT Calculations](#). *Comput. Theor. Chem.* **1122**: 53-61 (2017).

- [21] Chahkandi M., Bhatti M. H., Yunus U., Rehman N., Nadeem M., Tahir M. N., Zakria M., [Novel Cocrystal of N-Phthaloyl-b-Alanine with 2,2ebipyridyl: Synthesis, Computational and Free Radical Scavenging Activity Studies](#), *J. Mol. Struct.* **1152**: 1-10 (2018).
- [22] Rahmati Z., Mirzaei M., Chahkandi M., Mague J.T., [Accurate DFT Studies on Crystalline Network Formation of a New Co\(II\) Complex Bearing 8-Aminoquinoline](#). *Inorg. Chim. Acta.* **473**: 152-159 (2018).
- [23] Chahkandi M., Rahnamaye Aliabad H.A., [Role of Hydrogen Bonding in Establishment of a Crystalline Network of Cu \(II\) Complex with Hydrazon-Derived Ligand: Optoelectronic Studies](#). *Chem. Pap.* **72**: 1287-97 (2018).
- [24] Rahnamaye Aliabad H.A., Chahkandi M., [Theoretical Study of Crystalline Network and Optoelectronic Properties of Erlotinib Hydrochloride Molecule: Non-Covalent Interactions Consideration](#). *Chem. Pap.* **73**: 737-46 (2019).
- [25] Chahkandi M., Bhatti M.H., Yunus U., Nadeem M., Rehman N., Nawaz Tahir M., [Crystalline Network Study of New N-Phthaloyl-b-ALANINE with Benzimidazole, Cocrystal: Computational Consideration & Free Radicalsavenging Activity](#). *J. Mol. Struct.* **1191**: 225-236 (2019).
- [26] Chahkandi M., Keivanloo Shahrestanaki A., Mirzaei M., Tahir M.N., Mague J.T., [Crystal and Molecular Structure of \$\[\text{Ni}\(\text{2-H}_2\text{NC\(=O\)C}_5\text{H}_4\text{N}\)_2\(\text{H}_2\text{O}\)_2\]\[\text{Ni}\(\text{2,6-\(O}_2\text{C\)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\)_2\] \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}\$; DFT Studies on Hydrogen Bonding Energies in the Crystal](#), *Acta Crystallogr., Sect. B.* **B76**: 591-603 (2020).
- [27] Oh C.S., Lee J.Y., [High Triplet Energy Al Complex as a Host Material for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes](#). *Org. Electron.*, **15(5)**: 1071-1075 (2014).
- [28] Solanki J.D., Siddiqui I., Gautam P., Gupta V. K., Jou J.-H., Surati K.R., [Blue Fluorescent Zinc\(II\) Complexes Bearing Schiff Base Ligand for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with CIEy \$\leq 0.09\$](#) . *Opt. Mater.*, **134**: 113222 (2022).
- [29] Najafpour J., [Modulating Band Gap and HOCO/LUCO Energy of Boron-Nitride Nanotubes under a Uniform External Electric Field](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **36(6)**: 93-106 (2017).
- [30] Najafi E., Amini M.M., Janghoury M., Mohajerani E., Ng S.W., [Effects of the \$\pi\$ -Conjugation Length of Bipyridyl Ligand on the Photophysical Properties of Binuclear Organotin\(IV\) Complexes: Synthesis and Characterization of Dimethyltin\(IV\) Complexes with Bipyridyl](#). *Inorganica Chim. Acta*, **415**: 52-60 (2014).
- [31] Hodaie M., Sadjadi M.S., Amini M.M., Najafi E., Ng S.W., [Sonochemical Synthesis of a Nanocrystalline Tin\(IV\) Complex based on a Bulky Anthracene Carboxylate Ligand: Spectroscopic and Photophysical Properties](#). *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **26(3)**: 500-511 (2016).

- [32] Behzad S.K., Najafi E., Amini M.M., Janghour M., Mohajerani E., Ng S.W., [Yellow-Green Electroluminescence of Samarium Complexes of 8-Hydroxyquinoline](#). *J. Lumin...*, **156**: 219-228 (2014).
- [33] Rezaei S.J.T., Norouzi K., Hesami A., Malekzadeh A.M., Ramazani A., Amani V., Ahmadi R., [Au\(III\) Complexes Loaded pH-Responsive Magnetic Nanogels for Cancer Therapy](#). *Appl. Organomet. Chem.* **32(4)**: 1-10 (2018).
- [34] Ahmadi R., Kalateh K., Amani, V., [Catena-Poly\[\[\[\(5,5'-Dimethyl-2,2'-bi-Pyridine- \$\kappa\$ 2 N,N'\)Cadmium\(II\)\]-di- \$\mu\$ -Iodido\]](#). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* **66**: m562-m562 (2010).
- [35] Amani V., Ahmadi R., Naseh M., Ebadi A., [Synthesis, Spectroscopic Characterization, Crystal Structure and Thermal Analyses of Two zinc\(II\) Complexes with Methanolysis of 2-Pyridinecarbonitrile as a Chelating Ligand](#). *J. Iran. Chem. Soc.* **14**: 635-642 (2017).
- [36] Rezaei T., Khorramabadi S.J., Hesami H., Ramazani A., Amani V., Ahmadi R., [Chemoselective Reduction of Nitro and Nitrile Compounds with Magnetic Carbon Nanotubes-Supported Pt\(II\) Catalyst under Mild Conditions](#). *Ind. Eng. Chem. Res.* **56(43)**: 12256-12266 (2017).
- [37] Kalateh K., Ahmadi R., Amani V. [\(4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridine \$\kappa\$ 2 N,N'\)\(Dimethyl sulfoxide \$\kappa\$ O\) Diiodidocadmium\(II\)](#). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* **E66**: m512-520 (2010).
- [38] Janghour M., Mohajerani E., Amini M.M., Najafi E., [Green-white Electroluminescence and Green Photoluminescence of Zinc Complexes](#). *J. Lumin.*, **154**: 465-474 (2014).
- [39] Tang C.W., Slyke S.A.V., [Organic Electroluminescent Diodes](#). *Appl. Phys. Lett.*, **51**: 913-915 (1987).
- [40] Adachi C., Tsutsui T., Saito S., [Blue Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices](#). *Appl. Phys. Lett.* **57**: 799-801 (1990).
- [41] Hamada Y., [in Organic Electroluminescent Materials and Devices](#), Edited by S. Miyata and H. S. Nalwa-Gordon and Breach, *Amsterdam*, 311-334 (1997).
- [42] Burrows P. E., Sapochak L.S., Mccarty D.M., Forrest S.R., Thompson M.E., [Metal ion Dependent Luminescence Effects in Metal Tris-Quinolate Organic Heterojunction Light Emitting Devices](#). *Appl. Phys. Lett.* **64**: 2718-2720 (1994).
- [43] Tao X.T., Suzuki H., Wada T., Miyata S., Sasabe H., [Lithium Tetra-\(8-Hydroxy-Quinolino\) Boron for Blue Electroluminescent Applications](#). *Appl. Phys. Lett.* **75**: 1655-1657 (1999).
- [44] Tao X.T., Shimomura M., Suzuki H., Miyata S., Sasabe H., [Tetravalent tin Complex with High Electron Affinity for Electroluminescent Applications](#). *Appl. Phys. Lett.* **76**: 3522-3524 (2000).
- [45] Armanego W.L.F., [Purification of Laboratory Chemicals](#), Eighth Edition., Butterworth-Heinemann. *New York* (2017).
- [46] Najafi E., Kheirkhahi M., Amini M.M., Ng S.W., [Preparation of SnO₂ Nanoparticles from a New Tin\(IV\) Complex: Spectroscopic and Photoluminescence Studies](#). *J Inorg Organomet Polym.* **23**:1015-1022(2013).

- [47] Amini M.M., Najafi E., Saeidian H., Mohammadi E., Shahabi S.M., Ng S.W., [Effect of Pseudohalogen Groups on the Optical Properties and the Structures of Diorganotin Coordination Compounds Based on the Flexible Ligand 1,2,3,4-Tetra-\(4-Pyridyl\)-Butane](#), *Appl Organometal Chem.* **31**: e3884-3892(2017).
- [48] Najafi E., Amini M.M., Ng S.W., [\(2-Methylquinolin-8-Olato-\[Kappa\]2N,O\)Diphenyl \(Thiocyanato-\[Kappa\]N\)Tin\(IV\)](#). *Acta Crystallogr. E*, **66(2)**: m164 (2010).
- [49] Linden A., Basu Baul T.S., Mizar A., [cis-Bis\(8-Hydroxyquinolinato-\[Kappa\]2N,O\) Diphenyltin\(IV\)](#). *Acta Crystallogr. E*, **61(1)**: m27-m29 (2005).
- [50] Wang J.J., Liu C.S., Hu T.L., Chang Z., Li C.Y., Yan L.F., Chen P.Q., Bu X.H., Wu Q., Zhao L.J., Wang Z., Zhang X.Z., [Zinc\(II\) Coordination Architectures with Two Bulky Anthracene-Based Carboxylic Ligands: Crystal Structures and Luminescent Properties](#). *Cryst. Eng. Comm.*, **10(6)**: 681-692 (2008).
- [51] Eaton D.F., [Reference Materials for Fluorescence Measurement](#). *Pure Appl. Chem.*, **60**: 11 07-114 (1988).
- [52] Ma B., Kim B.J., Deng L., Poulsen D. A., Thompson M.E., Fréchet J.M.J., [Bipolar Copolymers as Host for Electroluminescent Devices: Effects of Molecular Structure on Film Morphology and Device Performance](#). *Macromolecules*, **40(23)**: 8156-8161 (2007).
- [53] Yang J., Gordon K.C., [Electroluminescence of Ruthenium\(II\)\(4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline\)₃ from Charge Trapping by Doping in Carrier-Transporting Blend Films](#). *Chem. Phys. Lett.*, **385(5)**: 481-485 (2004).
- [54] Chang S.M., Fan C.H., Lai C.C., Chao Y.C., Hu S.C., [Red Electroluminescence from RUTHENIUM Complexes](#). *Surf. Coat. Technol.*, **200(10)**: 3289-3296 (2006).
- [55] Galanin M.D., [Luminescence of Molecules and Crystals](#). *Cambridge: Cambridge International Science Publishing*, 69-80 (1996).