



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



## ساخت دیود نورگسیل آلی (OLED) با استفاده از صفحات گرافن به عنوان الکترود شفاف آند

مسعود اله‌بخشی<sup>۱</sup>، عزالدین مهاجرانی<sup>۱</sup>، داود کلهر<sup>۱</sup>، افسون فلاحی<sup>۲</sup> و مالک محمودی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده صنایع پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران ۱۵۸۷۵۴۴۱۳، ایران

چکیده - گرافن ماده‌ای رسانا و شفاف است که جایگزین خوبی برای الکترودهای سنتی از جمله ایندیوم تین اکساید (ITO) در قطعات اپتیکی و الکترونیکی می‌باشد. این ماده دارای خواص منحصر بفردی می‌باشد که مهمترین آنها عبارت است از مقاومت صفحه‌ای پایین، شفافیت اپتیکی بالا، رسانایی گرمایی خوب و خواص مکانیکی عالی. در این مقاله با استفاده از لایه نشانی اکساید گرافن و تبدیل آن به گرافن، فیلم گرافن تهیه شده است و از آن به عنوان الکترود آند در دیودهای نور گسیل آلی استفاده شده است و که نتایج بدست آمده نوید دهنده‌ی این است که میتوان از گرافن به عنوان الکترود شفاف در دیودهای نورگسیل آلی (OLED) استفاده کرد.

کلید واژه- الکترود شفاف، دیودهای نورگسیل آلی، گرافن اکساید.

## Organic light emitting diode (OLED) based graphene thin film as transparent electrode

Masoud Alahbakhshi<sup>1</sup>, Ezeddin Mohajerani<sup>1</sup>, Davod Kalhor<sup>1</sup>, Afsoon Fallahi<sup>2</sup> and Malek Mahmoudi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laser and plasma Research Institute, Shahid Beheshti University G.C., Tehran 1983963113, Iran

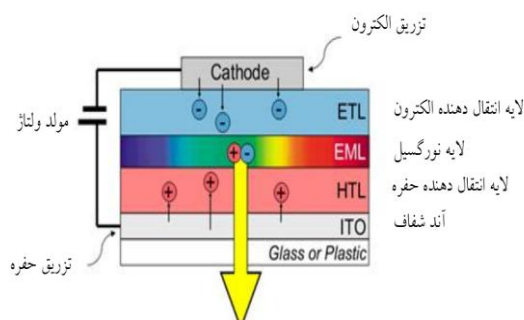
<sup>2</sup>Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, 424 Hafez Avenue, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Abstract- graphene is a transparent and conductive matter that used as a good substitute for traditional electrodes amongst ITO on electrical and optical devices. This matter has astonishing properties like low sheet resistance, high optical transparency, high mechanical strength and exceptional thermal conductivity. In this article we using graphene oxide spin-coating and reduced thin film and using that for making organic light emitting diode (OLED).

Keywords: graphene thin film, graphene oxide, OLED, transparent electrode

## ۱- مقدمه

دیودهای نورگسیل آلی (OLED) به علت بازدهی نورگسیلی بالا، سادگی در ساخت، مصرف انرژی کم و همچنین قابلیت ساخته شدن به صورت لایه نازک و منعطف، نسبت به دیگر دیودهای غیرآلی، در سالهای اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است. ساختار یک دیود نور گسیل در حالت کلی شامل لایه‌های مواد آلی و یا پلیمری است که به طور متوالی بر روی هم و بین دو الکترود رسانا که حداقل یکی از آنها شفاف است لایه‌نشانی شده است. وقتی ولتاژ مناسبی روی قطعه اعمال شود حفره‌ها از آند و الکترون‌ها از کاتد به داخل لایه‌ها تزریق می‌شوند. تعدادی از الکترون‌ها و حفره‌ها طی این فرآیند در لایه نورگسیل ترکیب می‌شوند و تولید نور الکترومومینسانس می‌کنند. (شکل ۱) [۲،۱]



شکل ۱: ساختار یک دیود نورگسیل آلی

یک جز مهم دیودهای نورگسیل آلی الکتروود رسانای شفاف آنها میباشد که از طریق آن نور تولید شده از قطعه خارج میشود. ایندیوم تین اکساید (ITO) به عنوان مهمترین و پرکاربردترین الکتروود مورد استفاده در قطعات اپتوالکترونیکی شناخته می‌شود، اما این ماده دارای معایبی نیز میباشد از جمله اینکه: ۱- ایندیوم فلز گرانبها و کمیابی است و بنابراین ساخت ITO هزینه‌ی بالایی دارد. ۲- فرایند ساخت ITO هزینه‌بر و پیچیده است. ۳- به علت طبیعت ترد و شکننده بودن ITO از آن نمیتوان در زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر استفاده کرد. بنابراین واضح است که وجود یک ماده جایگزین برای ITO لازم و ضروری است بطوری که خواص اپتیکی و عملکرد الکتریکی همانند ITO داشته باشد. تا به امروز چندین جایگزین برای ایندیوم تین اکساید معرفی شده است که

هرکدام معایب و مزایای خود را دارند از جمله: فیلمهای فلزی نازک، نانولوله های کربنی و نانوسیمهای فلزی [۳].

ما در این مقاله نشان خواهیم داد ، فیلم نازک گرافن به علت داشتن شفافیت و رسانندگی بالا جایگزین مناسب و قابل اطمینانی برای ITO خواهد بود.

گرافن، یکی از آلوتروپهای (نانولوله ها، فولرن، الماس) پایه ای کربن، ورقه ای تک لایه از اتمهای کربن است که در یک پیکربندی لانه زنبوری (شش ضلعی) دو بعدی مرتب شده است. اتمهای کربنی در گرافن با هیبرید  $SP^2$  به هم متصل شده‌اند. گرافن خواص منحصر بفرد و درخور توجهی دارد از جمله: مقاومت صفحه‌ای پایین، شفافیت اپتیکی بالا ( تک لایه گرافن فقط ۲.۳٪ از نوری که از آن میگذرد را جذب میکند )، رسانندگی گرمایی بالا و مقاومت مکانیکی عالی. از اینرو گرافن کاندیدای خوبی برای الکترودهای شفاف در قطعات اپتوالکترونیکی میباشد [۴].

## ۲- بخش تجربی:

### ۱-۲- آماده سازی گرافن

برای تهیه گرافن از روش مختلف استفاده میشود که عبارتند از: رسوبدهی شیمیایی بخار (CVD) - لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت - رشد همبافته روی سطوح عایق الکتریکی - ایجاد سوسپانسیون‌های کلوئیدی [۵].

در این مقاله از سوسپانسیون‌های کلوئیدی گرافن به علت ارزاتر و در دسترس بودن استفاده شده است. در واقع سوسپانسیون کلوئیدی گرافن، از صفحات گرافن اکساید که در آب یا متانول پخش شده‌اند تشکیل شده است. این صفحات دارای پیوندهای اکسیژن و هیدروژن هستند که عموماً باعث تشکیل گروه‌های عاملی از جمله هیدروکسیل‌ها، اپوکسی‌ها، کربوکسیلیک‌ها و کربونیل‌ها میشوند. بنابراین برای بدست آوردن گرافن باید عوامل اکسند را از بین برد. به این روش احیا کردن گرافن اکساید می‌گویند [۶،۷].

برای احیا کردن گرافن اکساید از روشهای مختلفی استفاده میشود که روش احیای گرمایی و احیای شیمیایی از موثرترین و پرکاربردترین روش‌هاست. در روش شیمیایی از اسیدهای کاهنده‌ای از جمله هیدرازین ( $N_2H_4$ )، سدیم بورهیدرات ( $NaBH_4$ )،

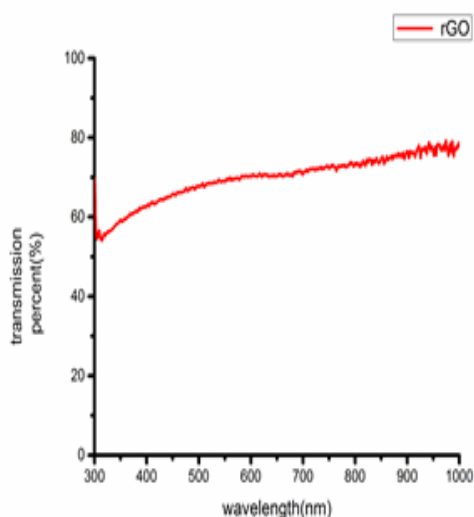
هیدروژن برمید (HBr) و هیدروژن یدید (HI) استفاده میشود و در روش احیای گرمایی، سوسپانسیون گرافن اکساید یا فیلم نازک آن در معرض دمای بالا (۶۰۰-۱۱۰۰ درجه) در شرایط خلا قرار میگیرد [۸،۹].

## ۲-۲- ساخت دیود نورگسیل آلی

در این مقاله برای ساخت دیود نورگسیل از ساختار rGO/PEDOT:PSS/PVK/Alq<sub>3</sub>/Al استفاده میکنیم که همان گرافن اکساید احیا شده میباشد. پلیمر PEDOT:PSS به عنوان لایه‌ی تزریق کننده حفره با ضخامت ۵۵nm و پلیمر PVK به عنوان لایه انتقال دهنده‌ی حفره با ضخامت ۸۰nm بکار میرود. ماده Alq<sub>3</sub> هم با ضخامت ۵۵nm نقش لایه انتقال دهنده‌ی الکترون و هم نقش لایه‌ی نورگسیل را دارد که طول موج خروجی از این ماده در ناحیه ۵۲۰ nm قرار میگیرد. تمامی مواد از شرکت سیگما آلدریج تهیه شده است.

## ۳-۲- نتایج

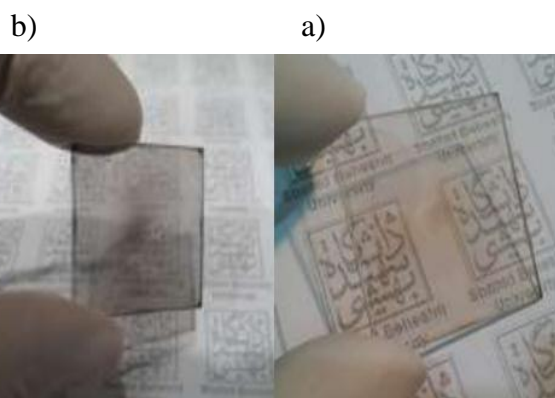
با استفاده از دستگاه UV/Visible/IR و مقاومت سنج چهار نقطه‌ای میتوانیم مقدار درصد عبور نور و مقاومت سطحی لایه گرافن را بدست آوریم.



شکل ۲: نمودار میزان عبور نور از لایه نازک اکسید گرافن احیا شده

از نمودار عبور نور لایه نازک اکسید گرافن اکساید (شکل ۲) مشخص میشود که میزان عبور نور مرئی تقریباً ۷۰٪ میباشد ( برای طول موج ۵۵۰ nm). از اندازه‌گیری four point مقاومت سطحی لایه نازک بوسیله دستگاه

در این مقاله از هردو روش احیای شیمیایی و گرمایی استفاده شده است. روش آزمایش بدین صورت میباشد که ابتدا محلول ۷ mg/ml از اکسید گرافن محلول در آب را بروی اسلاید کوارتز به روش لایه نشانی چرخشی، لایه نشانی میکنیم (شکل ۲- a) سپس فیلم نازک تشکیل شده را به مدت ۱۲ ساعت در معرض اسید HI قرار میدهیم تا گروه‌های عاملی چسبیده به صفحه گرافن حذف شوند. پس از این کار گرافن اکساید احیا شده را در داخل کوره خلا با فشار ۱۰<sup>-۵</sup> mbar در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه قرار میدهیم تا احیای کامل گرافن بدست آید. احیای گرمایی علاوه بر اینکه باعث از بین رفتن باقیمانده گروه‌های عاملی می‌شود، موجب بازسازی پیوندهای SP<sup>2</sup> و نابودی کامل پیوندهای SP<sup>3</sup> میشود که این موجب رساناتر شدن فیلم نازک گرافن میشود.



شکل ۱: اکسید گرافن لایه نشانی شده بروی کوارتز (a) قبل و (b) بعد از احیا

مقاومت سطحی و میزان شفافیت لایه‌ی نشاندۀ شده نه تنها وابسته به عوامل لایه نشانی همچون غلظت سوسپانسیون اکسید گرافن و سرعت لایه نشانی میباشد بلکه به شدت وابسته به نحوه‌ی احیای فیلم نازک اکسید گرافن میباشد. همچنین مقاومت سطحی و شفافیت اپتیکی فیلم نازک تشکیل شده با ضخامت فیلم رابطۀ عکس دارد. در این آزمایش ضخامت فیلم تشکیل شده در حدود 20 nm و کمترین مقاومت سطحی بدست آمده

شکل ۴ نمودار الکترو لومینسانس دیود ساخته شده را نشان میدهد که با توجه به اینکه ماده تابش کننده  $Alq_3$  میباشد، گسیلی در طول موج  $520\text{ nm}$  و به رنگ سبز (شکل ۵) داریم. در شکل ۶ نمودار ولتاژ-چگالی جریان دیود ساخته شده را مشاهده میکنیم. از نمودار مشخص میشود که با افزایش ولتاژ، چگالی جریان عبوری از قطعه افزایش می‌یابد که این بدلیل افزایش تزریق حفره در قطعه میباشد. ولتاژ روشن شدن قطعه  $6.5\text{ V}$  میباشد.

### ۳- نتیجه گیری

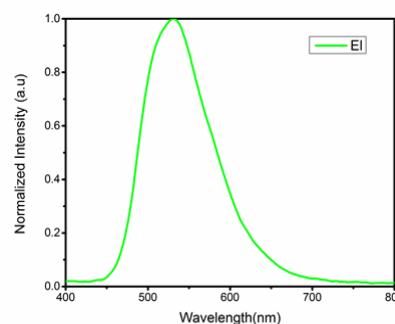
گرافن بدلیل خواص منحصر بفردی که دارد میتواند نقش کلیدی در قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی داشته باشد. ما در این مقاله توانستیم با استفاده از لایه نشانی صفحات اکسید گرافن و تبدیل آن به فیلم نازک گرافن، از آن به عنوان الکتروود شفاف در ساخت دیودهای نورگسیل آلی استفاده کنیم. همچنین بدلیل انعطاف پذیری خوبی که گرافن دارد، میتواند برای ساخت دیودهای نورگسیل منعطف مناسب باشد.

### مراجع

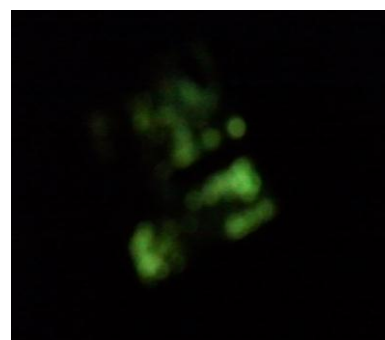
- [1] D. A. Pardo, G. E. Jabbour, and N. Peyghambarian, fabrication of organic Application of screen printing in the light-emitting devices, 2000, Advanced Materials, Vol. 12.
- [2] زهرا عابدی، ایجاد طرح روی الکترودهای oled به منظوره استفاده در نمایشگرها، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۹۱
- [3] Junbo Wu, Zunfeng Liu, Mukul Agrawal, Zhenan Bao Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes 2010, ACS nano, vol 4
- [4] Kravets VG, Grigorenko AN, Nair RR, Blake P, Anissimova S, Novoselov KS, et al. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption. Phys Rev B 2010;81
- [5] Sungjin Park, Rodney S. Ruoff. Nature Nanotechnology, Vol. 4, April 2009
- [6] He H, Riedl T, Lerf A, Klinowski J. "Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide". J Phys Chem 1996; 100(51):19954-8
- [7] Mkhoyan, K., A. Contryman, et al. (2010). "Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide." Microscopy and Microanalysis 16(SupplementS2): 1704-1705
- [8] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA. Synthesis of graphene-base nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon 2007;45(7):1558-65
- [9] Shin H-J, Kim KK, Benayad A, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. Adv Funct Mater 2009;19(12):1987-92

probe مقاومتی در حدود  $200\ \Omega/sq$  برای فیلم اکسید گرافن احیا شده بدست می‌آید.

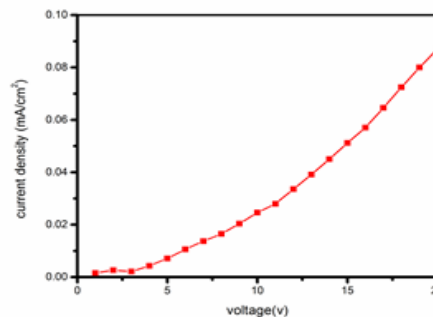
پس از لایه نشانی اکسید گرافن و احیای آن، دیود آن ساخته شد و نمودار ولتاژ - جریان توسط دستگاه Keithley 2400 و طیف الکترو لومینسانس توسط اسپکترومتر Ocean Optics آن بررسی شد.



شکل ۴: نمودار الکترو لومینسانس دیود ساخته شده با الکتروود گرافن



شکل ۵: دیود ساخته شده با استفاده از الکتروود گرافن



شکل ۶: نمودار ولتاژ-چگالی جریان دیود ساخته شده