

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Tesi di Dottorato di Ricerca in
Tecnologie Innovative per Materiali, Sensori ed Imaging
XVIII Ciclo

**DISPOSITIVI ELETROLUMINESCENTI ORGANICI:
TECNOLOGIE DI FABBRICAZIONE E
METODOLOGIE DI CARATTERIZZAZIONE**

MARIA GRAZIA MAGLIONE

Tutor:

Ing. Carla Minarini
Dr. GianGuido Rizzotto
Prof. Ruggero Vaglio

Coordinatore di Dottorato

Prof. Ruggero Vaglio

Napoli, Dicembre 2005

Ai miei genitori

Sommaro

Introduzione	1
Capitolo 1 Elettronica Organica	5
1.1. Introduzione	6
1.2. Materiali organici semiconduttori	8
1.2.1. Materiali a basso peso molecolare	11
1.2.2. Polimeri coniugati	11
1.3. Conduzione elettrica nei materiali organici.	12
1.3.1. Iniezione e trasporto di carica.	13
1.3.2. Proprietà optoelettroniche dei semiconduttori organici.	15
1.3.3. Assorbimento di radiazione: formazione degli eccitoni.	16
1.3.4. Emissione di radiazione: foto- ed elettro- luminescenza.	17
1.3.5. Spettri di assorbimento e di emissione, gap energetica ed effetti delle impurezze: “midgap states”.	19
1.4. Applicazioni	21
1.4.1. Organic Thin Film Transistor (OTFT)	21
1.4.2. Celle solari organiche	24
1.4.3. Diodi elettroluminescenti, Organic Light Emitting Diode (OLED)	25
1.5. Bibliografia	30
Capitolo 2 Organic Light Emitting Diode (OLED)	33
2.1. Introduzione	34
2.2. Principi base dell’OLED	34
2.2.1. L’idea dell’OLED	34
2.2.2. Considerazioni energetiche	36
2.2.3. Dispositivi a uno e a tre strati	39
2.2.4. I buffer layers	41
2.3. Il meccanismo di ricombinazione e di emissione: eccitoni ed efficienza	43
2.3.1. Emissione luminosa dal decadimento dell’eccitone	43
2.3.2. Iniezione e formazione dell’eccitone	44
2.3.3. Emissione del fotone	46
2.3.4. Estrazione del fotone	50
2.3.5. Efficienza interna ed esterna e considerazioni generali	51
2.4. Elettroluminescenza e misure fotometriche	52
2.4.1. Elettroluminescenza e fotoluminescenza	52
2.4.2. Spettro di assorbimento	53
2.4.3. Spettro di emissione	56
2.4.4. Spettro di eccitazione, tempo di vita media, efficienza quantica	58

2.4.5.	Misure fotometriche su dispositivi luminescenti	60
2.5.	Tecnologia OLED	63
2.5.1.	OLED a piccole molecole: Small Molecule OLED (SMOLED)	63
2.5.2.	OLED polimerici: Polymer LED (PLED)	65
2.5.2.1.	Principi base della bagnabilità	66
2.5.3.	OLED bottom emitting.	68
2.5.4.	OLED top emitting.	71
2.6.	Il mercato degli OLED	72
2.7.	Appendice 1: Unità fotometriche	74
2.8.	Appendice 2: Colorimetria	77
2.9.	Bibliografia	79
	Capitolo 3 Realizzazione di dispositivi SMOLED	81
3.1.	Introduzione	82
3.2.	Scelta dei materiali per la realizzazione di SMOLED	82
3.2.1.	Sistema di deposizione utilizzato	85
3.2.2.	Deposizione e caratterizzazione dei materiali organici	86
3.2.3.	Deposizione e caratterizzazione degli elettrodi	91
3.3.	Problematica relativa all'ITO: tensione di lavoro e rugosità	95
3.4.	Architettura e fabbricazione di dispositivi SMOLED in configurazione bottom emitting	97
3.4.1.	Caratterizzazione elettrica ed ottica dei dispositivi	99
3.4.2.	Luminescenza degli OLED non polarizzati	105
3.5.	Realizzazione di prototipi SMOLED in configurazione top emitting	106
3.6.	Ottimizzazione dei dispositivi bottom emitting luminescenti nel verde	108
3.6.1.	Confronto con dati di letteratura	114
3.7.	Analisi termografica	115
3.8.	Il ruolo delle trappole nelle proprietà di trasporto degli OLED: concetti fondamentali	117
3.8.1.	Natura e distribuzione degli stati trappola	118
3.8.2.	Caratteristiche corrente-tensione: dipendenza da parametri microscopici	119
3.9.	Applicazione del modello TCL a curve sperimentali	121
3.9.1.	OLED modelling: prime indicazioni per il design ottimale del dispositivo	124
3.10.	Ulteriori modelli di letteratura analizzati	127
3.11.	OLED luminescenti nella regione rossa dello spettro visibile	134
3.11.1.	OLED rossi basati su complessi di europio	136
3.11.2.	Realizzazione del nostro prototipo OLED rosso	137
3.12.	Appendice: Sfere integratrici	140
3.13.	Bibliografia	143

Capitolo 4 Realizzazione di dispositivi PLED e ibridi	145
4.1. Introduzione	146
4.2. Maggiore stabilità dei PLED rispetto agli OLED	146
4.3. Il poli(9,vinilcarbazolo) (PVK): un polimero “hole transporter”	147
4.3.1. Deposizione del PVK mediante spin coating	148
4.3.2. Proprietà di trasporto elettrico nel PVK	151
4.3.3. Realizzazione e caratterizzazione di strutture con il PVK	153
4.3.4. Misure I-V: stima della resistività del PVK	154
4.3.5. Dispositivi luminescenti con l’impiego del PVK.	156
4.3.6. Misura di capacità elettrica: costante dielettrica del PVK	161
4.3.7. Verifica dei modelli di conduzione proposti.	162
4.4. Miglioramento dell’interfaccia “ITO-layer trasportatore di lacune” impiegando materiali polimerici	165
4.5. PANI	165
4.5.1. Caratteristiche della polianilina	166
4.5.2. Il concetto di doping	167
4.5.3. Doping della polinilina mediante reazione acido-base	168
4.5.4. Caratterizzazione chimico-fisica e strutturale: spettroscopia IR Raman e UV- Visibile, diffrazione di raggi X	170
4.5.5. PLED bottom emitting con struttura ITO/PANI-CSA/PVK/Alq ₃ /Al	173
4.6. PEDOT	179
4.6.1. Caratterizzazione dei film di PEDOT/PSS depositati	179
4.7. Polimeri di nuova sintesi impiegati nella realizzazione di PLED: polimeri contenenti unità fenil-ossadiazoliche (PO) e polimeri fluorenici (PF)	181
4.7.1. Polimeri contenenti unità fenil-ossadiazoliche	181
4.7.2. Realizzazione di strati a doppia funzionalità: blend PVK - PO(m,a)	182
4.7.3. Realizzazione e caratterizzazione di PLED impiegando blend PVK-PO	184
4.7.4. Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi PLED impiegando i PFs	186
4.8. Bibliografia	191
Capitolo 5 Incapsulamento	193
5.1. Introduzione	194
5.2. Fenomeni di degradazione degli OLED	194
5.2.1. Permeabilità ai gas per la protezione degli OLED	195
5.3. Metodi di incapsulamento	197
5.3.1. Incapsulamento rigido	197
5.3.2. Incapsulamento flessibile	198
5.4. Il nostro processo di incapsulamento rigido	199
5.4.1. Resine epossidiche per incapsulamento rigido	199

5.4.2.	Layout dei dispositivi incapsulati	200
5.4.3.	Processo di incapsulamento	202
5.4.4.	Caratterizzazione dei dispositivi incapsulati	204
5.4.5.	Risultati sperimentali	208
5.4.6.	Analisi dei risultati	212
5.5.	Effetti dell'aging: formazione di dark spot	214
5.6.	Bibliografia	218
	Conclusioni	219
	RINGRAZIAMENTI	221

Introduzione

Nel 1987 Tang e Van Slyke, del gruppo di ricerca dell'Eastman Kodak, presentavano il primo diodo elettroluminescente avente come elemento attivo sistemi molecolari organici in forma di film sottili ad alta efficienza e bassa tensione di accensione [1]. Pochi anni dopo, agli inizi degli anni Novanta, nei laboratori dell'Università di Cambridge il gruppo di Richard Friend ottenne emissione di luce da film sottili di polimeri coniugati [2].

Da allora sempre maggiore è stato l'interesse per le applicazioni dei materiali organici nel campo dell'elettronica (IBM, HP, Samsung, Philips, Merck. ecc.).

Il vantaggio di usare sostanze organiche consiste, in primo luogo, nella loro facile processabilità e nel basso costo di produzione dei dispositivi finiti. Ciò è dovuto, in particolare, alla loro solubilità in solventi comuni, per cui se ne possono depositare strati sottili con procedimenti economici ed eseguibili in normali condizioni ambientali, come lo spin coating o, ancor più sorprendentemente, con comuni stampanti a getto d'inchiostro [3].

Un'importante alternativa nella deposizione di sostanze organiche è l'utilizzo dell'evaporazione in vuoto. Questo procedimento permette la deposizione successiva di più strati sottili uniformi, dell'ordine di decine di nanometri, e di conseguenza rende possibile la realizzazione di dispositivi costituiti da più strati sovrapposti [1]. La realizzazione di multistrati risulta, invece, complicata da soluzione. Infatti, dovendo depositare una sequenza di layer, si devono utilizzare sostanze che non attacchino o danneggino i materiali già presenti sul substrato.

Una delle caratteristiche che rende i materiali organici interessanti è la possibilità di modificarne le proprietà ottiche ed elettriche operando sulla struttura chimica delle macromolecole che costituiscono i mattoni fondamentali del materiale, con una scelta praticamente illimitata di possibilità.

L'eventuale drogaggio del materiale può essere ottenuto direttamente in soluzione, con comuni coloranti organici o con altre molecole che ne migliorino le proprietà elettriche, la luminescenza o entrambe le caratteristiche [4][5].

I materiali organici presentano, tuttavia, valori di mobilità elettronica inferiori a quelli dei semiconduttori inorganici tradizionali e ciò è essenzialmente dovuto ai deboli legami intermolecolari che ne caratterizzano la struttura. Ciò conduce alla formazione di distribuzioni di carica permanenti negli strati organici. I tentativi in corso per ottimizzarne la proprietà di trasporto elettronico sono principalmente rivolti all'utilizzo di tecniche che consentano di migliorare l'ordine dell'organizzazione strutturale a livello inter- e intra-molecolare.

Risulta, inoltre, necessario uno studio di compatibilità e di ottimizzazione della deposizione non solo dei vari materiali ma anche delle interfacce organico-inorganico, dove la presenza di stati trappola limita le prestazioni del dispositivo.

La ricerca sui dispositivi organici è quindi rivolta generalmente verso la scelta dei materiali da impiegare con particolare riguardo alla loro compatibilità, alle interfacce e alle geometrie dei dispositivi da realizzare in modo da ottimizzarne le prestazioni.

La più promettente applicazione dei materiali organici in elettronica è senza dubbio la realizzazione di dispositivi emettitori di luce (*Organic Light Emitting Diode, OLED*). Le proprietà di elevata elettroluminescenza a basse tensioni di alimentazione, l'ampio angolo di visualizzazione, la compatibilità con qualsiasi substrato, ad esempio flessibile, la buona efficienza luminosa, l'elevato contrasto (>100:1), la vasta gamma di colori ottenibile, i tempi di risposta veloci (da 100 a 1000 volte maggiore degli LCD) hanno suggerito l'utilizzo della tecnologia OLED nella produzione dei display in alternativa alla tecnologia dei cristalli liquidi [6]. Il meccanismo di funzionamento, basato sull'emissione piuttosto che sulla modulazione di luce, rende possibile la produzione di display autoemissivi che non necessitano di una retroilluminazione come nel caso degli LCD, eliminando così i costi, lo spazio, il peso e il consumo energetico legati all'uso di sistemi retroilluminanti. La tecnologia OLED soddisfa (almeno teoricamente) tutti i requisiti per realizzare sia uno schermo piatto (FPD, flat panel display) ad alte prestazioni sia display per apparecchiature portatili (telefoni cellulari, fotocamere e videocamere digitali, ecc.) che microdisplay.

Tutti i leader mondiali dell'elettronica e delle tecnologie dell'informazione, fra cui IBM, SANYO, Samsung, Sony, LG-Philips, Seiko-Epson, KODAK, UDC, CDT, PIONEER (che commercializzò nel 1998 il primo prodotto OLED), e molti enti di ricerca, hanno investito ingenti capitali e risorse umane sulla tecnologia OLED, dimostrando che una vasta gamma di materiali organici possiede ottime qualità per essere impiegata nella realizzazione di display ad alte prestazioni.

Il funzionamento del dispositivo OLED si basa sul fenomeno della elettroluminescenza dei materiali organici, cioè sulla proprietà di tali materiali di emettere luce se attraversati da corrente elettrica.

I dispositivi OLED, in base al materiale organico emissivo utilizzato, possono essere distinti in due classi:

- 1) PLED (Polymer LED) che utilizzano film di materiale polimerico ovvero molecole organiche a catena lunga come strato emissivo;
- 2) SMOLED (Small Molecule OLED) che utilizzano molecole organiche relativamente piccole (peso molecolare inferiore a 1000 u.a.).

Nella configurazione più semplice, un OLED viene realizzato interponendo uno strato sottile di un materiale organico elettroluminescente tra due strati di metallo o semiconduttore cristallino che fungono da elettrodi per l'iniezione dei portatori. Nella figura 1 viene rappresentato uno schema per tale dispositivo.

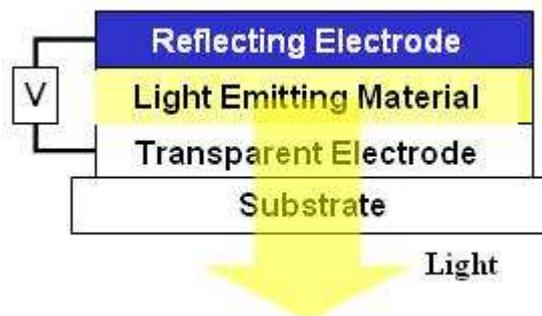


Fig. 1 Sezione di un OLED.

A fronte delle notevoli potenzialità sopra citate, le caratteristiche intrinseche di disordine e di degradazione, comuni a tutte le sostanze organiche complesse, hanno condizionato fino ad oggi un loro più ampio impiego nella produzione di dispositivi destinati alla commercializzazione. La prima caratteristica comporta, infatti, una certa difficoltà nella riproducibilità delle prestazioni dei dispositivi e nella comprensione dei meccanismi che ne regolano il funzionamento; la seconda limita fortemente il tempo di vita dei dispositivi, non permettendo almeno per ora una diffusa sostituzione dei display a cristalli liquidi con i display OLED.

La degradazione dei materiali organici e degli elettrodi metallici è dovuta sostanzialmente all'azione dell'ossigeno e dell'umidità atmosferici, che induce la formazione di zone non emissive ed il degrado complessivo delle prestazioni del dispositivo.

La degradazione è stata attribuita a svariati meccanismi: cristallizzazione degli organici, reazioni elettrochimiche all'interfaccia elettrodo/organico, migrazione delle specie ioniche. Anche l'ossidazione del catodo e il suo distacco dallo strato sottostante sembrerebbero avere grossa rilevanza. È necessario quindi incapsulare i dispositivi con un opportuno materiale protettivo che isoli i materiali organici e gli elettrodi dagli agenti ossidanti presenti nell'atmosfera.

In tale scenario il presente lavoro di dottorato si inserisce nel contesto della collaborazione tra STMicroelectronics ed ENEA C.R. Portici, avente come obiettivo la realizzazione di un prototipo di minidisplay organico completo, con circuiti di pilotaggio in tecnologia Thin Film Transistor (TFT) realizzati in silicio policristallino.

L'attività sperimentale, svolta presso il Centro Ricerche ENEA di Portici ed in collaborazione con il Dipartimento di Fisica dell'Università di Napoli "Federico II", è stata focalizzata sullo sviluppo e l'ottimizzazione di una tecnologia per la realizzazione di OLED e PLED. Partendo dai risultati presenti in letteratura sono state proposte soluzioni innovative per le problematiche legate alle tecnologie di fabbricazione dei dispositivi.

Gli OLED realizzati sono stati caratterizzati otticamente ed elettricamente. Il confronto con modelli teorici presenti in letteratura ha avuto lo scopo di chiarire alcune problematiche legate

alle proprietà di trasporto elettronico dei materiali impiegati, nel tentativo di ottimizzare il compromesso tra prestazioni e costi di produzione per la realizzazione di display ultrapiatti.

Il lavoro è organizzato nel seguente modo.

Nel primo capitolo sono descritte le proprietà elettriche ed ottiche dei materiali organici in relazione ad alcune applicazioni emergenti.

Nel secondo capitolo è descritta nel dettaglio la fisica di base dei dispositivi OLED, le differenti configurazioni e le tecnologie di fabbricazione.

Il terzo capitolo descrive la tecnologia messa a punto per dispositivi OLED bilayer con materiali a basso peso molecolare. Sono illustrate la deposizione e la caratterizzazione dei materiali organici a basso peso molecolare, degli elettrodi ed il loro impiego nella fabbricazione dei dispositivi. È discussa l'implementazione di modelli teorici capaci di giustificare le prestazioni sperimentali dei dispositivi e individuare in tal modo possibili tecniche di ottimizzazione di processo.

Il quarto capitolo descrive la realizzazione di dispositivi polimerici (PLED). Sono analizzate le proprietà di trasporto elettrico e le proprietà di elettroluminescenza di alcuni polimeri di interesse, tra gli altri il polivinilcarbazolo, impiegato come materiale attivo in diverse strutture OLED a singolo strato e multistrato. Sono descritti inoltre l'inserimento di buffer layer polimerici nei dispositivi, per facilitare l'iniezione di carica con particolare riferimento al poli(3,4)etilendiossiofene/polistirenesulfonato (PEDOT/PSS) e alla polianilina.

Nel quinto ed ultimo capitolo sono descritti i fenomeni di degradazione degli OLED, i metodi di incapsulamento, la nostra tecnica di incapsulamento e ne viene discussa l'efficacia nel prolungamento della vita dei dispositivi.

Il lavoro termina con le conclusioni tratte dall'analisi sperimentale effettuata.

Bibliografia

- [1] C.W Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
- [2] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L Burn, A.B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539.
- [3] Berend-Jan de Gans, Paul C. Duineveld, Ulrich S. Schubert; "Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments", *Advanced Materials* 2004, 16, No. 3, Feb 3.
- [4] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hofmann, K. Leo, *Synthetic Met.* **127**, 169 (2002).
- [5] An OIDA Technology Roadmap, "Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination Update 2002", Aug 2002, p. 17.
- [6] T.Y. Winarski; "Patenting bright ideas", *IEEE Circuits and Devices*, vol.20, No.2, March/April 2004.

Capitolo 1

Electronica Organica

1.1. Introduzione

L'attuale forte interesse che la comunità scientifica dedica allo studio delle proprietà dei materiali non convenzionali, con particolare riferimento alla classe degli organici, è ampiamente giustificato dai vantaggi in termini di semplificazione dei processi produttivi e quindi economici che essi possono offrire nella realizzazione di nuovi dispositivi e nuove applicazioni nel campo dell'elettronica.

Tra le applicazioni più promettenti attualmente in fase di studio e realizzazione, stanno riscuotendo un notevole interesse i dispositivi ibridi organico-inorganico quali ad esempio: i diodi ad emissione di luce (LED), le celle fotovoltaiche ed i transistor ad effetto di campo (FET) realizzati con materiali organici su substrati flessibili e a basso costo.

Al contrario dei materiali inorganici, che presentano legami ionici o covalenti sull'intera struttura cristallina del solido, i materiali organici sono costituiti essenzialmente da molecole indipendenti, e sono caratterizzati da interazioni intramolecolari deboli. Questo implica che un materiale organico possa essere "progettato" su scala molecolare. Un'attenzione particolare è stata rivolta verso i sistemi organici coniugati, caratterizzati dalla presenza di legami molecolari π , per le loro interessanti proprietà elettroniche ed ottiche.

Per le applicazioni, è importante che il materiale organico utilizzato possa essere facilmente processato e depositato in forma di film sottile tramite evaporazione o da soluzione. Molti materiali organici, sia composti dal peso molecolare relativamente basso sia polimeri solubili, soddisfano questa richiesta. Inoltre:

- i materiali vengono utilizzati come film di struttura amorfa, quindi facilmente processabili su grandi aree;
- gli spessori impiegati sono piccoli (dell'ordine dei 100 nm), perciò la produzione su larga scala risulta più semplice di quella dei materiali inorganici (crescita di monocristalli, processi ad alte temperature, ecc.);
- tutte le proprietà (band gap, trasporto di carica, solubilità, ecc.) possono essere modificate ed accordate alle necessità dei dispositivi da realizzare, intervenendo sulla struttura chimica e sulle funzionalità dei materiali, anche grazie alla loro grandissima varietà (polimeri, oligomeri, dendrimeri, organo-metalli, pigmenti, cristalli liquidi, ecc.).

Nella tabella seguente sono ad esempio riportati i principali sviluppi dell'elettro-ottica organica, mentre la Fig. 1.1 mostra degli esempi di prodotti finiti di elettronica organica.

Anno	Materiali o Dispositivi	Azienda o Istituto	Contributo Commerciale
1977	Scoperta dei Polimeri Conduttori	Heeger – Università della California, MacDiarmid – Università della Pennsylvania Shirakawa – Università di Tsukuba	Dalla loro scoperta, i polimeri conduttori sono stati impiegati nella realizzazione di prodotti elettronici e elettro-ottici, compresi display digitali basati su OLED e TV a schermo piatto. All'orizzonte ci sono computer molecolari
1986	“Celle Solari Tang” basate su molecole organiche a basso peso	Tang – Eastman Kodak Company, Rochester NY	Prima cella solare organica con struttura bi-layer. Si è raggiunta una efficienza di conversione dell'1%.
1987	OLED depositati in film sottili da fase vapore	Eastman Kodak Company, Rochester NY	Fin dalla scoperta degli OLED, i ricercatori della Kodak hanno introdotto innovazioni relative ai materiali, alla struttura del dispositivo, alle tecniche di drogaggio, migliorato l'efficienza, metodi di deposizione dei film sottili e loro patterning, la progettazione e la fabbricazione di display OLED a matrice passiva e attiva.
1990	LED polimerico basato su PPV	Cambridge	Primo LED polimerico, con la struttura ITO/PPV/Al.
2000	Il più grande display full-color a matrice attiva (240x320 pixels e diagonale di 5.5 pollici)	Eastman Kodak e Sanyo	Pietra miliare nella dimostrazione della industrializzabilità della tecnologia OLED e le corrispondenti applicazioni per i dispositivi portatili; display OLED a matrice attiva potranno rimpiazzare gli LCD nella maggior parte delle applicazioni dei display piatti.
2001	Celle solari su plastica basate su polimeri coniugati e C ₆₀	Sariciftci and Brabec – Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS)	Il lavoro riassume i progressi della conversione di energia fotovoltaica con celle organiche basate su eterogiunzioni. Con un'efficienza di conversione del ~3% e un gran potenziale di miglioramento, questo approccio prospetta la conversione di energia solare su larga area su plastica.
2001	Circuito flessibile contenente 326 OFET realizzato su substrato di polymide	Philips Research Laboratories, Eindhoven	Un passo verso la realizzazione di OFET a basso costo, completamente polimerici e flessibili. Le mobilità dei portatori sono comparabili con quelle del silicio amorfo. Come dimostratore funzionale sono stati realizzati generatori di codici programmabili a 15-bit.

Tab 1.1. Sviluppi principali dell'elettro-ottica organica.



Fig. 1.1 Esempi di elettronica organica. A) cella solare su substrato flessibile; B) circuito costituito da 326 Organic FET realizzato su polimide; C) display OLED a colori da 2.2" montato su una fotocamera commerciale.

1.2. Materiali organici semiconduttori

La struttura chimica delle molecole organiche è caratterizzata essenzialmente dalla presenza di legami σ tra gli atomi di carbonio, ottenuti dalla sovrapposizione degli orbitali relativi agli elettroni condivisi da ciascun atomo.

Nel caso di legame singolo C-C, i quattro elettroni di valenza di ciascun atomo formano quattro orbitali ibridizzati sp^3 , disposti tetraedricamente e ottenuti dalla combinazione dell'orbitale sferico s e dei tre orbitali bimodali p. Poiché la direzione di massima densità elettronica coincide con l'asse di congiunzione dei nuclei, gli elettroni condivisi in questo legame sono fortemente localizzati tra i due atomi, per cui le molecole caratterizzate esclusivamente da legami σ , a causa di questa immobilità elettronica, presentano proprietà isolanti.

La rappresentazione di questi orbitali è riportata in Fig. 1.2.

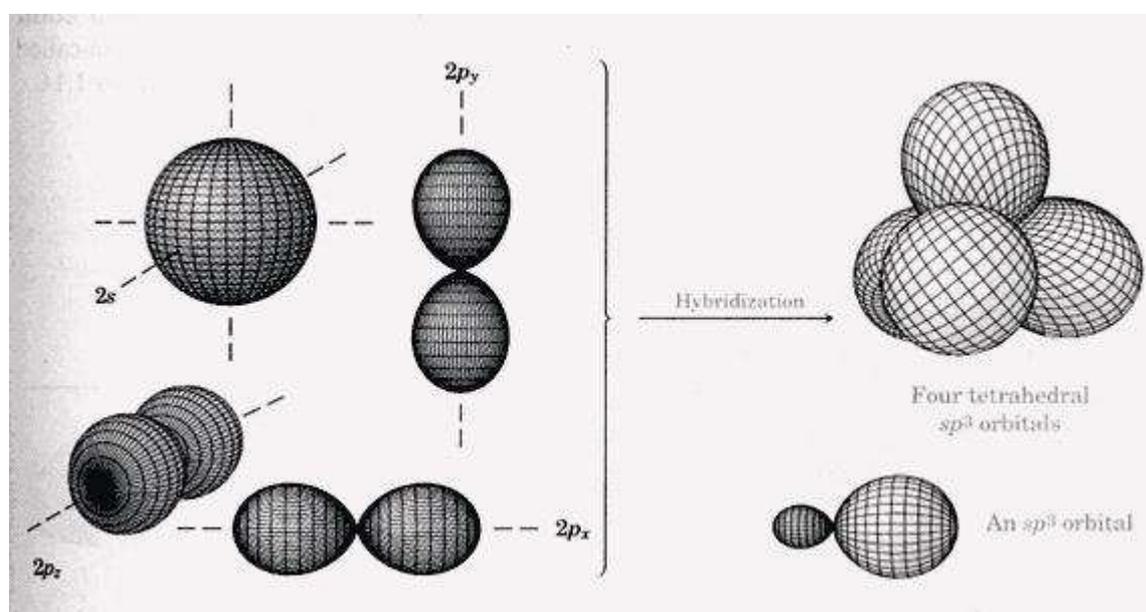


Fig. 1.2 Formazione degli orbitali sp^3 .

Gli atomi di carbonio possono subire anche altre forme di ibridizzazione degli orbitali, ad es. quando si forma un doppio legame C=C, un legame può essere di tipo σ e l'altro di tipo π (Fig. 1.3).

La cosiddetta ibridizzazione sp^2 , produce tre orbitali planari sp^2 e lascia invariato l'orbitale bimodale p_z , perpendicolare a tale piano: la sovrapposizione laterale di questi orbitali p_z produce il legame π con un orbitale molecolare nettamente diverso da quello di un legame σ . Esso ha infatti un piano nodale passante per i due nuclei, per cui gli elettroni del legame π sono meno localizzati rendendolo più debole rispetto a un legame σ .

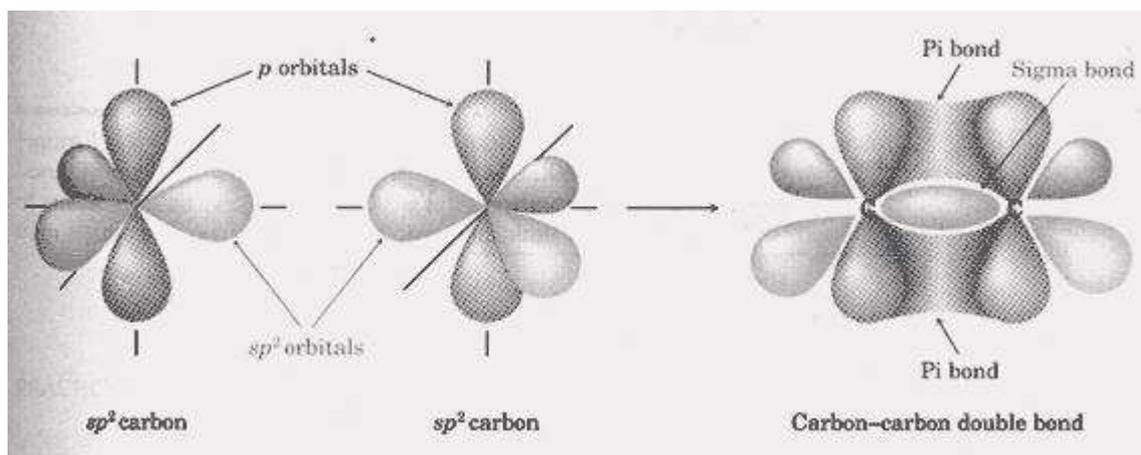


Fig. 1.3 Formazione del doppio legame C=C tramite un legame σ ed uno π .

Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio, in cui legami singoli e doppi si alternano, si parla di sistemi coniugati, i quali sono caratterizzati dal fatto che gli orbitali dei legami π producono una sorta di orbitale π continuo in tutta la molecola. Questa continuità porta ad una significativa delocalizzazione degli elettroni dei legami π . A differenza degli elettroni del legame σ , che sono intrappolati tra gli atomi di carbonio, gli elettroni del legame π hanno una certa mobilità, quindi affinché un materiale organico presenti una certa conducibilità elettrica, è necessario che sia caratterizzato da un'estesa coniugazione π .

Questa condizione non è tuttavia sufficiente; infatti dal sistema coniugato devono essere rimossi o aggiunti elettroni in modo che, nel primo caso, si formino delle lacune dove possano “saltare” gli elettroni dei doppi legami alternati vicini, oppure, nel secondo caso, l'eccesso elettronico determini il passaggio della corrente nel materiale. Ciò può essere ottenuto “drogando” chimicamente il sistema coniugato cioè aggiungendo agenti ossidanti o riducenti. Quindi alla base della conducibilità organica c'è la creazione di difetti della struttura elettronica della molecola, chiamati *polaroni*.

Nella descrizione con polaroni, il trasporto di carica avviene mediante il “salto” della carica da una catena all'altra, seguito dalla creazione di un difetto geometrico nella catena che accetta la carica e una corrispondente annichilazione del difetto di polarone nella catena che dona la carica.

La formazione di un polarone produce un cambiamento dei livelli di energia del sistema coniugato. Quest'ultimo è normalmente caratterizzato da un “energy gap” (E_g) che separa la banda di valenza (chiamata anche HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) dalla banda di conduzione (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital). In presenza di un polarone si formano dei livelli energetici intermedi nell'energy gap, in maniera del tutto analoga al drogaggio dei semiconduttori inorganici.

La capacità di modulare la conducibilità dei materiali coniugati permette quindi la realizzazione di dispositivi che sfruttino le differenze di trasporto di cariche che possono essere ottenute.

Punto centrale per la realizzazione di tali dispositivi resta però la bassa mobilità dei portatori di carica nella matrice solida di questi materiali: i valori più alti finora ottenuti restano nell'ordine di $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ciò implica l'impossibilità attuale di sostituire i materiali inorganici convenzionali ad alte prestazioni con equivalenti materiali organici, ma non ne pregiudica comunque l'uso, specialmente in sistemi che devono essere realizzati su grande area ed a basso costo, anche grazie alla facile processabilità ricordata prima. La Fig. 1.4 aiuta a stabilire un confronto tra le prestazioni, in termini di mobilità, dei semiconduttori organici o ibridi e dei materiali convenzionali [1].

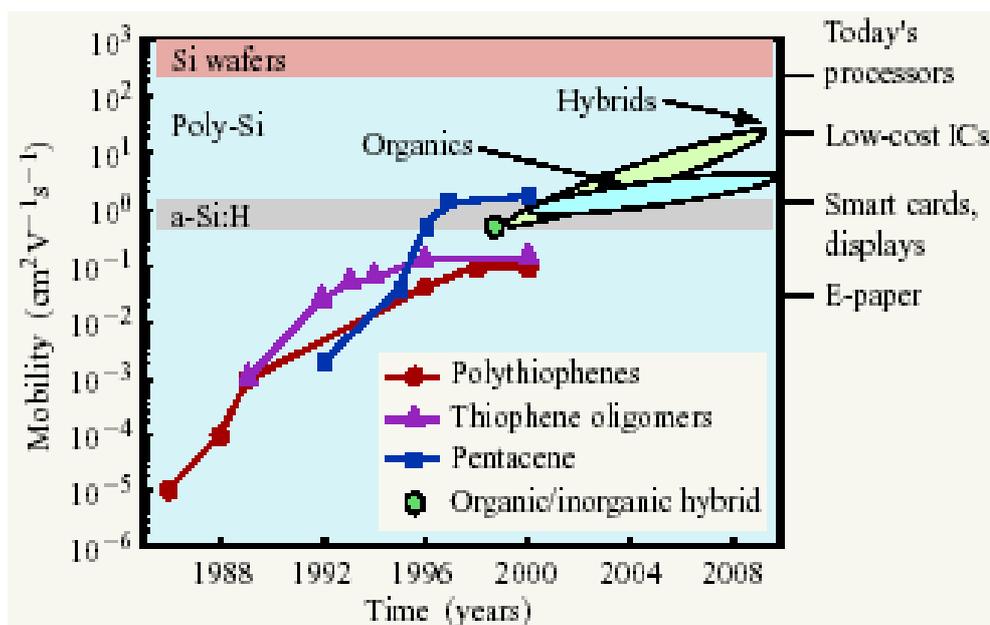


Fig. 1.4 Prestazioni dei semiconduttori organici ed ibridi in termini di mobilità [1].

I materiali organici per l'elettronica possono presentarsi in svariate strutture molecolari, con pesi molecolari da poche centinaia di unità atomiche (u.a.) a molte decine di migliaia di u.a.: al limite inferiore troviamo gli oligomeri, o materiali a basso peso molecolare, costituiti da brevi ripetizioni di unità molecolari semplici dette monomeri; quando le ripetizioni dei monomeri superano poche decine, le molecole vengono fatte rientrare nella classe dei polimeri propriamente detti.

La singola catena può essere vista come un cristallo covalente monodimensionale, mentre il materiale polimerico, nel suo complesso, è costituito da una moltitudine di tali catene tenute insieme da forze di Van der Waals, molto più deboli rispetto a quelle che determinano legami covalenti, e può essere del tutto amorfo, cioè avere catene orientate casualmente nello spazio, oppure presentare un certo grado di cristallinità, ovvero un ordinamento spaziale, che varia però a seconda della complessità e della lunghezza media delle catene [2].

1.2.1. Materiali a basso peso molecolare

I composti a basso peso molecolare tendono in genere a cristallizzare velocemente, quindi di solito si presentano come cristalli al di sotto del punto di fusione. Sebbene fossero stati individuati materiali che in forma di film, depositati per evaporazione, presentavano struttura amorfa o quasi-amorfa a temperatura ambiente, fino agli anni '80 poca attenzione era stata data a questi materiali, cioè fino alla preparazione di composti detti “amorfi molecolari” o “vetri molecolari” [3][4][5][6].

La loro importanza risiede nel fatto che essi si trovano in uno stato termodinamico di non equilibrio, quindi possono presentare dei fenomeni di transizione vetrosa, di solito associati a polimeri amorfi. La temperatura di transizione vetrosa, T_g , è quella temperatura in cui iniziano ad avvenire movimenti di gruppi di molecole, che provocano la variazione della loro posizione reciproca. In tal modo, tali materiali possono assumere vari stati: vetri amorfi, liquidi super-raffreddati e cristalli, caratterizzati dalla presenza di frazioni di volume libero e disordine delle distanze e delle orientazioni inter-molecolari.

Essi possono formare film amorfi uniformi e trasparenti, ottenuti per deposizione da fase vapore o per spin-coating; possono presentare proprietà isotrope ed omogenee, per l'assenza dei bordi di grano cristallino; ed inoltre hanno alta purezza, con strutture molecolari e pesi molecolari ben definiti, al contrario dei polimeri.

In ogni caso, anche materiali a basso peso molecolare che tendono a ri-cristallizzare nel tempo vengono utilizzati per dispositivi elettro-ottici: ad es. l' Alq_3 (tris-8-hydroxyquinoline aluminium), come vedremo, è largamente usato come conduttore di elettroni ed emettitore di luce verde in OLED (Organic Light Emitting Diode) ad alte performance.

1.2.2. Polimeri coniugati

Alla fine degli anni '70, i polimeri coniugati furono proclamati quali “materiali del futuro”, che avrebbero condotto alla prossima generazione di dispositivi ottici ed elettronici, cosa ormai confermata dall'invenzione dei transistor organici, dei Polymer LED (PLED), dalle celle solari organiche, ecc..

Come descritto prima, la forte delocalizzazione degli elettroni lungo la catena polimerica, generata dalla sovrapposizione degli orbitali π , è necessaria per avere un comportamento semiconduttivo, od anche conduttivo, in un polimero. La delocalizzazione può anche essere generata dall'interazione degli elettroni π con elettroni non legati forniti da atomi come lo zolfo o l'azoto presenti nella catena polimerica. In tal modo si comprende la polimerizzazione elettrochimica di composti aromatici quali tiofene, furano, carbazolo, ecc..

Tra i polimeri coniugati più diffusi troviamo il polipirrolo, la polianilina ed i loro derivati, per la loro stabilità. Altri esempi includono i poli(p-fenilene vinilene) (PPV), i polifluoreni ed i polialkiltiofeni [7][8][9][10][11][12][13].

Le proprietà elettroniche ed ottiche dei polimeri coniugati derivano da un limitato numero di stati adiacenti i livelli energetici HOMO e LUMO. Questi ultimi si generano dagli analoghi livelli dei monomeri componenti la molecola: maggiore il numero di monomeri, più lunga la coniugazione e minore la gap tra HOMO e LUMO, fino a raggiungere un valore finito con i livelli dei monomeri che si fondono in bande continue per il limite di monomeri infiniti. Punti di distorsione della catena provocano un aumento della gap [14].

La possibilità di inserire monomeri diversi in punti voluti nelle molecole ha aperto la strada all'uso completo di tali sostanze, sfruttandone la bassa densità, la resistenza meccanica, la facilità di fabbricazione, la stabilità, la resistenza alla corrosione, la flessibilità di progetto ed il basso costo.

1.3. Conduzione elettrica nei materiali organici.

Nei semiconduttori inorganici la coordinazione di ciascun atomo con i suoi vicini, conseguente a legami covalenti, porta ad una struttura cristallina rigida; in essa, gli elettroni e le lacune sono le eccitazioni responsabili della conduzione e le proprietà di trasporto possono essere descritte mediante l'utilizzo della teoria delle bande di energia nei solidi.

Per analogia con tale teoria, si potrebbe dire che i materiali organici conduttivi presentano una struttura costituita generalmente da atomi di carbonio (ma non solo da essi) aventi ibridazione $sp^2 + p_z$. La conduzione può avvenire allora grazie alla delocalizzazione degli orbitali π preposti alla formazione dei legami tra gli atomi di carbonio della molecola.

In realtà però tale situazione non si verifica, in quanto il sistema tende ad abbassare la sua energia introducendo distorsioni strutturali. In genere, la bassa coordinazione nei conduttori e semiconduttori organici rende questi sistemi facilmente suscettibili delle suddette distorsioni strutturali, per cui si presentano eccitazioni "di forma" conformazionali, peculiari per sistemi ad una dimensione. Esse hanno caratteristiche molto simili a quelle associate alle deformazioni presenti nei materiali inorganici, quindi, per analogia alla terminologia usata per questi ultimi, solitamente sono denominate solitoni, polaroni (vedi par. 1.2).

I materiali organici allo stato puro sono molto spesso degli isolanti, in quanto presentano una larghezza di gap di energia variabile in un intervallo di energie compreso tra 1 eV (gap dei materiali semiconduttori) ed alcuni elettronvolt (valore tipico dei materiali isolanti).

Essi però possono essere manipolati mediante drogaggio chimico al fine di aumentarne la conducibilità, cioè mediante l'aggiunta di agenti chimici ossidanti e riducenti, i quali comportano un drogaggio di tipo "p" e di tipo "n" rispettivamente.

In un processo ossidativo, un polimero può perdere un elettrone dalla banda di valenza, mentre in un processo riduttivo, l'elettrone viene ceduto alla banda di conduzione del materiale. Tale carica può delocalizzarsi lungo tutta la catena oppure localizzarsi in una

piccola sezione della stessa: la localizzazione della carica causa una distorsione locale, che comporta un minore aumento di energia interna del materiale rispetto a quello che si avrebbe in seguito a delocalizzazione, per cui il sistema preferisce tendenzialmente localizzare la carica [15].

Tale effetto è quindi responsabile delle deformazioni subite dalla struttura del materiale, che portano alle eccitazioni responsabili del trasporto di carica. La natura di tali eccitazioni dipende dalla struttura della catena polimerica, cioè se essa sia costituita da una sequenza di gruppi con struttura ad anello o da una sequenza di legami lineari: i portatori indotti in base a queste due strutture sono, rispettivamente, polaroni e solitoni.

Da un punto di vista della teoria delle bande, la formazione del polarone crea un nuovo stato elettronico localizzato al centro della gap proibita, detto “midgap state”. Ad alti livelli di drogaggio, i polaroni interagiscono tra loro, per cui dai livelli occupati associati ai singoli midgap state si può formare una banda polaronica nella gap, che può eventualmente fondersi con la bande HOMO e LUMO del materiale, favorendo quindi una conduzione metallica.

Per i polimeri con catena lineare si ha invece degenerazione dello stato fondamentale del sistema, che porta ad un difetto locale detto solitone. Tale difetto è neutro e, allo stesso tempo, è mobile all'interno della catena, in quanto caratterizzato da una massa piccola e da una completa degenerazione. Le impurezze alterano la neutralità del solitone, introducendo una forma di drogaggio; in tal modo i difetti solitonici neutri possono essere accompagnati nella loro migrazione da cariche indotte da reazioni ossido-riduttive. La combinazione tra solitone neutro e carica elettrica è ancora una volta chiamata polarone [16]. Ad alti livelli di drogaggio, anche i solitoni carichi formano una banda solitonica in grado di favorire nel materiale una conduzione di tipo metallico.

Il movimento dei portatori di carica nei materiali organici è decisamente complicato, data l'alternanza di un alto grado di disordine (dal 40% al 70% della massa del campione) e di domini di cristallinità [17].

Il meccanismo più accreditato, suffragato dalle osservazioni sperimentali, è l'“hopping” dei portatori di carica tra stati localizzati all'interno del materiale, ed è ciò che porta alle basse mobilità osservate per questi materiali. Se si considerano anche gli alti valori di gap, risulta una concentrazione intrinseca di portatori generati termicamente molto bassa ($< 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), che fa considerare questi materiali appunto come isolanti, piuttosto che semiconduttori [18].

1.3.1. Iniezione e trasporto di carica.

Esistono due meccanismi che regolano la conduzione nei materiali organici: l'iniezione di carica e la carica spaziale (Space-Charge Limited Current: SCLC).

Quando i portatori devono passare da un contatto verso il materiale organico incontrano una barriera di potenziale e la corrente risulta limitata se questa barriera è alta (Injection-

Limited Current: ILC); quando c'è invece abbastanza iniezione, ad es. attraverso un contatto ohmico o per alti campi applicati, interviene il secondo meccanismo e la corrente è limitata dalle proprietà bulk del materiale, principalmente dalla mobilità dei portatori.

L'iniezione di carica in un semiconduttore è di solito descritta in termini di tunneling di tipo Fowler-Nordheim (FN) oppure di emissione termoionica di tipo Richardson-Schottky (RS). Ma in un semiconduttore organico, il forte disordine che è presente nel materiale pone un ulteriore ostacolo al cammino delle cariche, che devono superare delle barriere energetiche casuali. L'analisi di questi meccanismi ha mostrato che l'iniezione di carica mostra un andamento simile al modello RS, ma con differenze rispetto alla dipendenza dal campo elettrico e dalla temperatura, con valori della corrente molto minori di quanto previsto da tale modello [18].

Volendo considerare una conduzione di tipo SCLC, nel caso di un materiale isolante senza portatori intrinseci, senza trappole e con la mobilità indipendente dal campo applicato, si determina la corrente secondo l'equazione di Mott-Gurney (legge di Child):

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.1)$$

dove ε è la costante dielettrica del materiale, ε_0 è la costante dielettrica del vuoto, μ è la mobilità dei portatori, V è la tensione applicata e d è lo spessore del materiale.

Se si ipotizza la presenza di trappole, con densità ad andamento esponenziale nella gap:

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{k_B T_t} \right) \exp\left(\frac{E - E_{LUMO}}{k_B T_t} \right) \quad (1.2)$$

con $N_t(E)$ la densità per unità di energia (trappole per unità di volume e di energia), N_t la densità totale (numero di trappole per unità di volume), E_{LUMO} l'energia del livello LUMO e T_t una temperatura caratteristica legata all'energia caratteristica $E_t = k_B T_t$ (k_B costante di Boltzman), e se ancora si fa l'ipotesi che le trappole vengano progressivamente riempite con il campo applicato, si passa a considerare un regime di corrente limitata da trappole (Trap-Charge Limited Current: TCLC):

$$j_{TCLC} = N_{LUMO} \mu q \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 l}{N_t q (l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (1.3)$$

dove N_{LUMO} è la densità di carica presente nel livello LUMO, q la carica elementare, $l = E_t/k_B T = T_t/T$ tipicamente variabile tra 6 e 12.

Se si ipotizza per la mobilità una dipendenza dal campo elettrico applicato E del tipo Poole-Frenkel, frequentemente osservata in materiali molecolari amorfi, polimeri drogati e molti polimeri coniugati

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (1.4)$$

con μ_0 la mobilità in assenza di campo e $\beta =$ il fattore di Poole-Frenkel, la densità di corrente è approssimata dalla corrente in regime SCLC senza trappole moltiplicata per questa mobilità:

$$J_{SCLC}^{PF} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{d^3} \exp(0.89 \beta \sqrt{\frac{V}{d}}) \quad (1.5)$$

Misure di tempo di volo hanno mostrato una mobilità dei portatori attivati termicamente a bassi campi ed una dipendenza dal campo per alti valori; inoltre è stata osservata una diminuzione della mobilità all'aumentare del campo al di sopra di una certa temperatura. Queste osservazioni sono soddisfatte dall'espressione empirica per la mobilità presentata da Gill [20], che descrive l'andamento della mobilità in funzione del campo elettrico e della temperatura per molti semiconduttori organici:

$$\mu = \mu_\infty \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \exp\left(B\left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0}\right)\sqrt{\mathcal{E}}\right) \quad (1.6)$$

in cui però Δ l'energia di attivazione, μ_∞ , B e T_0 costituiscono dei parametri ancora di dubbia interpretazione fisica.

Se comunque si vuole tener conto sia delle trappole sia della dipendenza della mobilità dal campo applicato, in generale il problema è risolvibile soltanto per via numerica [18].

1.3.2. Proprietà optoelettroniche dei semiconduttori organici.

La probabilità di una transizione elettronica tra due stati dipende dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda degli stati iniziali e finali, secondo il fattore di Franck-Condon:

$$S_{mn} = \langle X_m | X_n \rangle$$

dove $|X_m\rangle$ e $|X_n\rangle$ rappresentano gli stati vibrazionali iniziali e finali.

Una molecola in uno stato vibrazionalmente eccitato può andare incontro a rilassamento non radiativo e finire in uno stato vibrazionale a minore energia. L'emissione, quindi, avverrà dal più basso stato vibrazionale dello stato elettronico eccitato allo stato fondamentale, per cui gli spettri di assorbimento ed emissione mostreranno una simmetria speculare, con l'emissione spostata verso energie più basse rispetto l'assorbimento.

Nei polimeri con uno stato fondamentale non degenere, come il PPV, i due sensi di alternanza dei legami non sono equivalenti dal punto di vista energetico; si ha, quindi, la formazione di polaroni, eccitoni e bipolaroni che rappresentano cariche localizzate sulla catena polimerica con un riarrangiamento dell'alternanza dei legami. Tali stati producono livelli energeticamente differenti disposti simmetricamente nel gap di banda. L'emissione che, quindi, potrà avvenire da questi stati porterà ad uno spettro che sarà spostato ad energie più basse rispetto alla spettro di assorbimento L'occorrenza di questo fenomeno prende il nome di Stoke shift, e per questi materiali può presentarsi in maniera evidente.

L'eccitazione del polimero porta alla creazione di un elettrone e di una buca sulla catena polimerica. Questo effetto è particolarmente importante quando l'interazione elettrone-buca è forte; in questo caso è possibile parlare di eccitoni, cioè di coppie legate elettrone-buca, che possono classificarsi come eccitoni Frenkel, se la coppia è localizzata su una unità molecolare, o come eccitoni Mott-Wannier se si estendono su molte unità molecolari. I bipolaroni, inoltre, possono considerarsi come doppi portatori di carica, dove una forte interazione con il reticolo può portare ad una stabilizzazione delle due cariche rispetto alla repulsione coulombiana.

Sulla base di questa descrizione strutturale dei polimeri coniugati si può ora spiegare come l'assorbimento fotoindotto sia dovuto a transizioni polaroniche o bipolaroniche, o a eccitazione dell'eccitone nello stato di tripletto. Quest'ultimo ha un lungo tempo di vita nello stato eccitato, in quanto la transizione radiativa allo stato fondamentale è proibita per dipolo. Poiché la transizione dallo stato fondamentale allo stato di tripletto è proibita per simmetria, i tripletti non sono generati direttamente per fotoeccitazione, ma per intersystem crossing dallo stato di singoletto.

Molti dei polimeri coniugati, inoltre, hanno bassi potenziali di ionizzazione per cui vengono drogati facilmente da accettori di elettroni, diventando semiconduttori di tipo p.

1.3.3. Assorbimento di radiazione: formazione degli eccitoni.

Le proprietà ottiche cui ci si riferisce riguardano il comportamento dei polimeri in seguito ad esposizione ad una radiazione elettromagnetica e le conseguenze che scaturiscono qualora la radiazione venga assorbita dal materiale.

Ogni applicazione inerente i polimeri semiconduttivi, sia essa legata alle proprietà di trasporto che a quelle ottiche, richiede che i sistemi in questione non si trovino nel loro stato fondamentale. Infatti occorrono delle eccitazioni al fine di trasportare la carica o di emettere radiazione elettromagnetica. L'eccitazione relativa alle proprietà di emissione nei materiali semiconduttivi, anche in quelli di natura organica, è detta *eccitone*. Tale eccitazione è indissolubilmente connessa alla struttura energetica 'a bande' dei materiali semiconduttivi in cui viene prodotta; essa dipende cioè da orbitali molecolari di conduzione e di valenza, denominati rispettivamente LUMO e HOMO. Quindi l'eccitone che si crea su una molecola del materiale, sia essa appartenente alla spina dorsale o ad un gruppo pendente, corrisponde alla rimozione di un elettrone dall'orbitale molecolare HOMO, in cui viene a crearsi una lacuna, e alla promozione di tale elettrone nell'orbitale molecolare LUMO; in tal modo si forma un'eccitazione elettricamente neutra. Tipicamente la teoria dell'interazione radiazione-materia insegna che tale processo viene indotto mediante assorbimento di un fotone da parte del materiale; però, come si vedrà ad esempio nel caso dei dispositivi OLED, esso può essere indotto anche mediante doppia iniezione di portatori, sfruttando cioè le nozioni di teoria delle giunzioni metallo/semiconduttore secondo cui l'iniezione di una lacuna o di un elettrone in un materiale è consentita dal superamento della barriera di potenziale creatasi all'interfaccia (per

effetto del raccordo tra la funzione lavoro del metallo e i livelli HOMO e LUMO) mediante l'applicazione di un campo.

Dopo che la formazione dell'eccitone ha avuto luogo, gli elettroni π tendono a ridistribuirsi negli orbitali π^* , noti come orbitali di antilegame in quanto destabilizzano la molecola. In seguito a tale redistribuzione la molecola non si dissocia, dal momento che intervengono a preservare la stabilità della stessa i forti legami σ , presenti lungo la spina dorsale polimerica, ma si rilassa in seguito alla variazione dello stato energetico, incrementando in tal modo le lunghezze di legame.

Le energie di legame degli eccitoni dipendono molto dalle proprietà 'dielettriche' del materiale e dalla struttura delle bande. Si distinguono allora due casi. Se le bande sono ampie e l'attrazione elettrone-buca è piccola si hanno eccitoni spazialmente diffusi, detti *eccitoni di Wannier*, le cui dimensioni sono dell'ordine delle decine di nanometri; quando invece sia l'elettrone eccitato che la buca risultante restano confinati essenzialmente sull'atomo, o sul gruppo di atomi cui appartengono, si ha una coppia elettrone-buca fortemente legata, con energia di legame grande rispetto alle ampiezze delle bande di conduzione e di valenza. In questo caso si parla di *eccitone di Frenkel*. L'eccitone nei materiali organici è nella pratica un tipico eccitone di Frenkel, avente dimensioni dei nanometri (raggio di interazione pari a circa 1 nm), mentre gli eccitoni prodotti in materiali inorganici sono più delocalizzati rispetto ai primi e sono quindi eccitoni di Wannier. La differenza energetica tra lo stato eccitonico e quello fondamentale è detta *energia di legame dell'eccitone* E_b , ed è più alta nel caso organico degli eccitoni di Frenkel, dato che varia mediamente in un "range" di energie compreso tra 0.2 e 0.5 eV e talvolta raggiunge valori pari ad 1 eV [33].

1.3.4. Emissione di radiazione: foto- ed elettro- luminescenza.

Fin qui si è discussa la formazione eccitonica. Senza considerare a questo stadio processi 'intermedi', si può dire che il processo di assorbimento del fotone che ha generato l'eccitone può essere invertito, nel senso che per ripristinare la condizione di partenza l'elettrone eccitato può diseccitarsi ritornando nello stato HOMO; tale processo si concretizza nella riemissione di un fotone avente una vita media elevata rispetto ai tempi di rilassamento atomici, per cui risulta essere osservabile. Questo fenomeno è noto come fotoluminescenza (PL).

La fotoluminescenza va descritta nell'ambito di un diagramma dell'energia di legame molecolare in funzione della distanza di legame, in cui sono indicati lo stato elettronico fondamentale molecolare ed il primo livello eccitato della stessa, dove la distanza di equilibrio rappresenta la lunghezza del legame (Fig. 1.5).

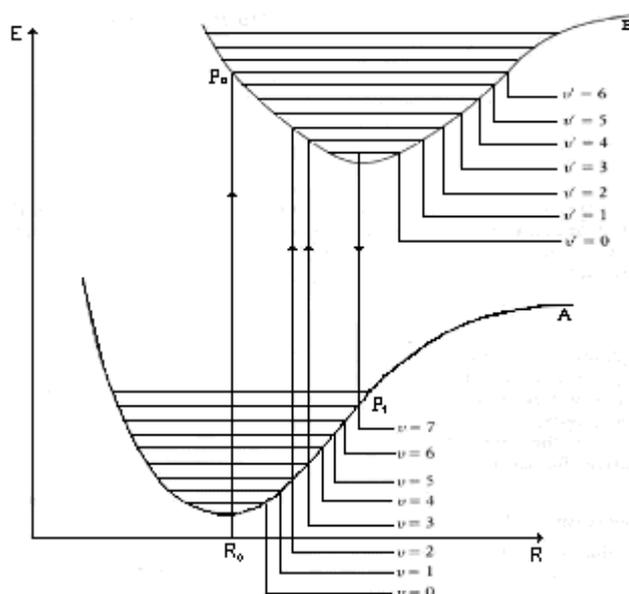


Fig. 1.5 Schema energetico del fenomeno della luminescenza.

All'interno di ogni curva di energia rappresentata nel diagramma sono inseriti i livelli vibrazionali, i quali sono relativi alla oscillazione dei nuclei costituenti la molecola intorno alle posizioni di equilibrio. Nell'ambito dello schema proposto, il processo di assorbimento è governato dal *principio di Frank-Condon*, secondo cui le transizioni energetiche possibili in seguito ad assorbimento fotonico hanno luogo tra stati vibrazionali e sono di tipo verticale; tali transizioni rispettano tra l'altro delle regole di selezione. La luminescenza riguarda quindi un rilassamento spontaneo molto rapido che ha luogo tra stati vibrazionali nello stato energetico eccitato dal fotone (meccanismo della conversione interna) seguito, a sua volta, da una transizione verso lo stato fondamentale del sistema, comportando in tal modo l'emissione del fotone di luminescenza.

In via del tutto generale si parla di luminescenza, dato che essa può essere indotta non solo per assorbimento di radiazione. È infatti possibile distinguere l'origine della formazione delle eccitazioni responsabili della luminescenza antepoendo al termine luminescenza un prefisso che denota il meccanismo responsabile della formazione degli eccitoni: in tal modo si parla ad esempio di fotoluminescenza, elettroluminescenza o termoluminescenza.

L'elettroluminescenza (EL) non è altro che il fenomeno della luminescenza in cui l'eccitazione è formata per iniezione elettrica dei portatori. Essa è pur sempre un fenomeno di luminescenza, pertanto si diversifica dalla fotoluminescenza soltanto da un punto di vista dell'efficienza di emissione, e non per le caratteristiche della radiazione emessa. A tal proposito c'è da dire che gli eccitoni possono essere in genere sia eccitoni di singoletto che eccitoni di tripletto; ciò è ovviamente legato al momento angolare di spin associato all'elettrone e alla lacuna costituenti l'eccitone. Gli eccitoni prodotti per assorbimento di radiazione sono esclusivamente di singoletto ed in principio sono tutti capaci di produrre radiazione decadendo in maniera spontanea. Gli eccitoni prodotti in seguito ad iniezione di

elettroni e lacune sono tali che solo uno su quattro è di singoletto mentre gli altri tre sono di tripletto. La differenza tra eccitoni di singoletto ed eccitoni di tripletto consiste nel fatto che questi ultimi non sono in grado di produrre luminescenza. La ragione di ciò risiede nel fatto che le regole di selezione in *approssimazione di dipolo elettrico* nel secondo caso sono proibite. In realtà per gli stati di tripletto si può avere decadimento fosforescente che, in linea di principio, ha una vita media lunga e decade generando luce.

In base alla distinzione tra eccitoni di tripletto e di singoletto, si intuisce che qualora il numero di eccitoni prodotti per assorbimento ottico nel materiale coincida con quello degli eccitoni prodotti per iniezione dei portatori, l'efficienza assoluta di fotoluminescenza è maggiore rispetto a quella di elettroluminescenza [33].

1.3.5. Spettri di assorbimento e di emissione, gap energetica ed effetti delle impurezze: “midgap states”.

In primo luogo occorre specificare il significato dell'assorbimento; qualora sul materiale incida della radiazione con lunghezza d'onda λ variabile, si ha che questi è trasparente a tale radiazione (cioè la radiazione trasmessa dal materiale ha la stessa intensità di quella incidente) finché λ non raggiunge un valore di soglia λ_{ass} , a partire dal quale l'intensità della radiazione trasmessa inizia quindi ad attenuarsi. Tale valore di soglia corrisponde in energia alla larghezza della “*band gap*” del materiale in questione, cioè della differenza in energia tra la LUMO e la HOMO dello stesso. Qualora la λ della radiazione incidente è minore della λ_{ass} , si ha un trasferimento dell'energia trasportata dai fotoni costituenti la radiazione al materiale (al quanto di radiazione di lunghezza d'onda λ è associata infatti un'energia hc/λ , essendo c la velocità della luce e h la costante di Planck). Tale processo porta alla formazione degli eccitoni responsabili dell'emissione luminescente.

Gli spettri di assorbimento e di emissione relativi al processo descritto sono tra loro differenti; in genere l'emissione avviene a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelle relative all'assorbimento, cioè la radiazione emessa è meno energetica di quella incidente. La sovrapposizione tra lo spettro di assorbimento e quello di emissione di un dato materiale dà informazioni sulla “*gap*” ottica dello stesso [33]. La “*gap*” ottica è infatti ricavata dall'intersezione del picco di assorbimento e di quello di emissione in un grafico normalizzato; a titolo di esempio è riportato un grafico relativo agli spettri di assorbimento e di emissione del perilene disciolto in cicloesano in cui si vede che la *gap* ottica è a circa 440 nm, corrispondenti a circa 2.8 eV (l'intersezione tra il picco dell'assorbimento ed il picco di emissione è indicata in Fig. 1.6 dalla freccia blu).

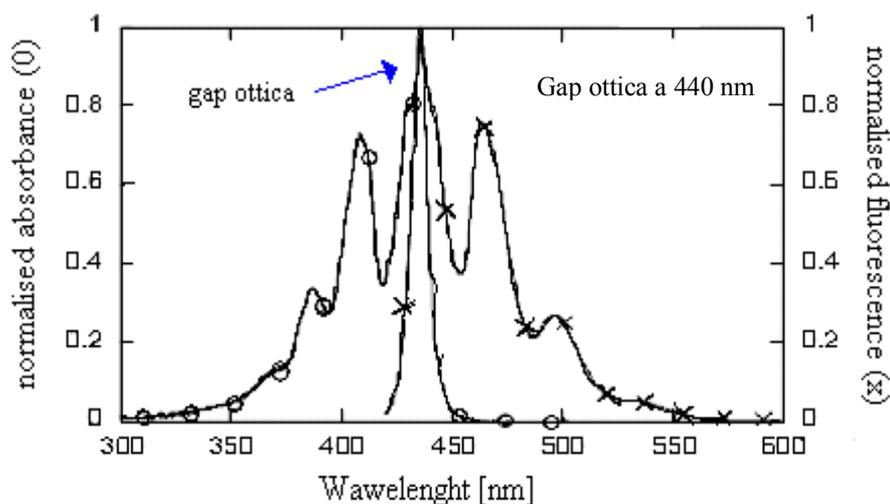


Fig. 1.6 Spettro assorbimento (o) e di emissione (x) del perilene disciolto in cicloesano [33].

Sperimentalmente si ha che la “*band gap*” è relazionata alla prima banda nello spettro di assorbimento del materiale ed è quindi legata alla lunghezza d’onda λ del fotone incidente per mezzo della nota relazione [16]:

$$\Delta E = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

Va però notato che negli organici la definizione di “*band gap*” è alquanto ambigua. In base all’analogia tra i semiconduttori organici e quelli convenzionali, ci si riferisce alla “*gap*” energetica in termini di differenza energetica tra i livelli HOMO e LUMO, scrivendo in tal modo la relazione (1.7); però nel caso organico è frequente trovare una definizione che fa riferimento alla differenza tra potenziale di ionizzazione e affinità elettronica $I_p - E_a$, cioè si riferisce la larghezza di gap al complemento rispetto al livello di vuoto dei livelli HOMO e LUMO, dato che idealmente l’affinità elettronica è pari alla differenza tra il livello zero e la LUMO mentre il potenziale di ionizzazione è la differenza tra il livello zero e la HOMO.

Ancora una volta è fondamentale sottolineare l’importanza del drogaggio [16]. Infatti generalmente si ha che la “*band gap*” associata a materiali polimerici è tipicamente più estesa di quella relativa ai semiconduttori inorganici intrinseci, variando da circa 1.5 eV a valori che sono tipicamente pari ad alcuni elettrovolt [16]. Per questo motivo è da escludere in origine un’attivazione termica del processo di promozione di un elettrone. E’ possibile quindi verificare sperimentalmente quanto detto circa il ruolo dei dopanti in riferimento al fatto che essi inducono all’interno della “*band gap*” i già citati stati localizzati denominati “*midgap states*” (Fig. 1.7).

Ai “*midgap states*” (indicati dai cerchietti viola in figura) è associato un picco di assorbimento ad energie minori rispetto a quelle relative al picco per il materiale puro (indicato dalla freccia rossa in figura) che comporta l’abbassamento del picco di quest’ultimo: infatti gli stati di “*mid gap*” entrano in competizione con gli stati elettronici del sistema puro, in un certo senso “sostituendoli”, con il risultato di abbassare il loro numero e quindi la loro

densità ottica (la quale è relazionata al numero di stati in banda di conduzione disponibili per l'assorbimento).

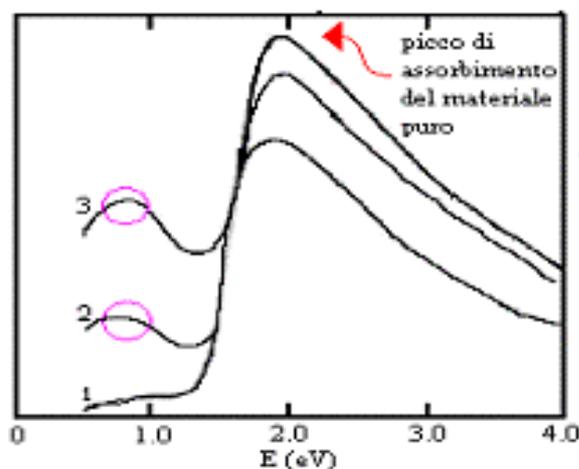


Fig. 1.7 Assorbimento ottico del poliacetilene puro (1) e del poliacetilene drogato per drogaggio crescente (2→3). Il midgap compare nella posizione indicata dai cerchi viola [3].

Gli elettroni possono in questo modo transire dalla banda di valenza agli stati di “midgap”; inoltre in caso di forti drogaggi è possibile rendere predominante l'assorbimento competente agli stati di “midgap” andando ad abbassare drasticamente il picco di assorbimento presentato dal polimero non drogato; da un punto di vista delle applicazioni ottiche l'importanza di ciò risiede nella possibilità di ‘modulare’ la frequenza della radiazione di luminescenza emergente da un dato materiale, e quindi il colore risultante, mediante variazione del livello di drogaggio.

1.4. Applicazioni

Illustriamo qui brevemente tre applicazioni dei semiconduttori e conduttori organici, approfondendo nei successivi capitoli il funzionamento degli OLED, principale applicazione attuale.

In generale, questi materiali non si pongono in concorrenza con i semiconduttori convenzionali ad alta ed altissima mobilità, quali Si ed GaAs, ma le applicazioni per cui sono stati proposti ne sfruttano le basse temperature di deposizione, il basso costo di processo, la flessibilità meccanica e la perfetta compatibilità con i substrati plastici anche su grandi aree.

1.4.1. Organic Thin Film Transistor (OTFT)

Questi dispositivi, talvolta detti anche OFET (Organic Field Effect Transistor), sfruttano le proprietà semiconduttive e conduttive dei materiali organici in maniera analoga a quanto fatto nei TFT inorganici, ad esempio in silicio amorfo idrogenato. Due possibili strutture, diverse

per la disposizione relativa dei contatti rispetto al semiconduttore, sono mostrate in Fig. 1.8 [21].

Il primo OFET è stato presentato nel 1986, e da allora c'è stato un notevole progresso sulle caratteristiche dei materiali e sulle tecniche di fabbricazione, portando a prototipi quali la carta elettronica, sensori, display e dispositivi di memoria, con l'obiettivo di affiancare le tecnologie convenzionali in quei campi dove le loro caratteristiche possono essere sfruttate al meglio, come ad es. i giornali elettronici, i display flessibili o le targhette intelligenti di identificazione.

Il principio di funzionamento è convenzionale (Fig. 1.8): il controllo della corrente che scorre tra source e drain, tramite la modulazione della conducibilità del canale operata con la tensione imposta sul gate. Rispetto però a dispositivi in silicio cristallino, il materiale organico utilizzato ha generalmente di per sé una conduzione preferenziale per elettroni o per lacune, e perciò si sfrutta tale prerogativa, facendo avvenire la conduzione tramite i portatori di maggioranza, senza invertire la popolazione di carica nel canale. Ciò viene fatto proprio a causa delle modalità di conduzione elettrica in questi materiali, che, come detto, avviene per hopping tra stati localizzati discreti di singole molecole, ed in cui la presenza di impurezze e distorsioni delle molecole genera stati trappola, che alterano la struttura dei livelli energetici e quindi il movimento delle cariche. In tali condizioni, è preferibile mantenere la conduzione intrinseca dei materiali, piuttosto che provocare una inversione di portatori.

Tutto ciò ha stimolato la ricerca sui materiali, così da accordarne le proprietà alle necessità delle applicazioni. In particolare si è puntato a migliorare le mobilità ed i rapporti on/off delle correnti, ma anche la facilità di processo, la stabilità ed il tempo di vita, adottando per ciascuno specifiche tecniche di deposizione (evaporazione in vuoto, spin-coating e casting di soluzione diretta o di soluzione di precursori) e patterning (fotolitografia, screen printing ed ink-jet printing, soft lithography).

Sono stati utilizzati vari materiali semiconduttori, sia piccole molecole che polimeri, tra cui, per la conduzione di tipo "p": pentacene, α -sexithiophene (α -6T), poly-3-hexylthiophene (P3HT), e per la conduzione "n": benzobisimidazobenzophenanthroline (BBL) e perfluorinated copper-phthalocyanine (F16-CuPc), con mobilità delle cariche fino a circa $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e rapporti on/off delle correnti fino a 10^6 , valori già sufficienti per molti utilizzi.

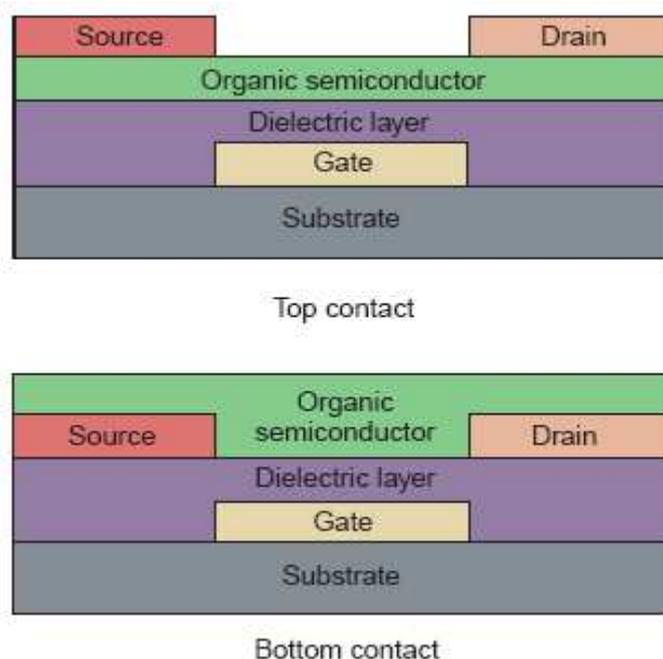


Fig. 1.8 Due architetture di TFT organici; è possibile realizzare tali strutture interamente con materiali organici.

Alcuni prototipi e dimostratori sono stati finora presentati. La E-Ink ha mostrato un display flessibile a matrice attiva di OTFT che pilotano un “inchiostro elettronico”, costituito da uno strato di microcapsule elettroforetiche su un elettrodo trasparente: gli OTFT regolano il contrasto del display, facendo muovere dei pigmenti carichi bianchi e neri in un fluido (Fig. 1.9). Philips ed E-Ink hanno presentato un display basato su questo principio, con risoluzione di 85 punti per pollice, arrotolabile fino ad un raggio di 2 cm.

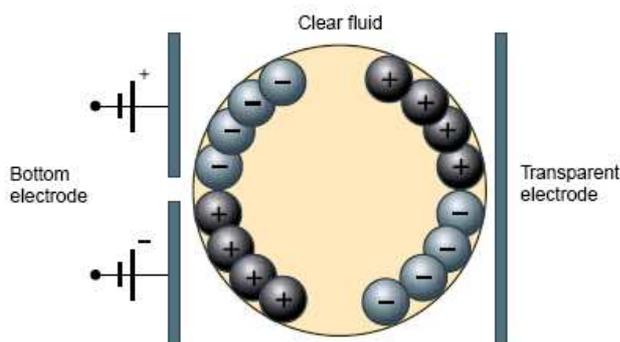


Fig. 1.9 Cella elettroforetica (pixel) per inchiostro elettronico: gli elettrodi posteriori vengono connessi a OTFT per pilotare il contrasto della cella, cioè selezionare quanti elementi di pigmento devono essere affacciati al di sotto dell’elettrodo trasparente e quindi quanta luce deve essere riflessa dal pixel.

1.4.2. Celle solari organiche

La disponibilità di materiali semiconduttori organici ha portato all'idea di utilizzarli anche per la realizzazione di celle fotovoltaiche, cioè dispositivi che generano potenza elettrica convertendo direttamente l'energia dei fotoni luminosi in cariche elettriche.

Il principio di funzionamento è, anche qui, analogo alle controparti inorganiche, ma con i vantaggi già detti di basso costo e facile lavorazione. Esistono però due problemi per la diffusione di questa tecnologia: il basso rendimento di questi dispositivi, in genere inferiore al 5%, ed il rapido degrado delle prestazioni per effetto della componente UV della radiazione solare.

Il tipo di conduzione di questi materiali, e quindi la bassissima mobilità dei portatori, limita fortemente il percorso delle cariche verso gli elettrodi di una cella solare organica; inoltre i film sottili utilizzati per la loro realizzazione, generalmente hanno bassi coefficienti di assorbimento; tutto ciò porta ai bassi rendimenti indicati prima (Fig. 1.10). La ricerca è indirizzata a migliorare entrambi gli aspetti, ad esempio additivando i materiali con nanocomposti o nanoparticelle [23], che permetterebbero anche di ridurre la degradazione.

Fondamentale però, per il successo di questi dispositivi, è il loro bassissimo costo, che ne permetterebbe la penetrazione in moltissimi mercati ed utilizzi.

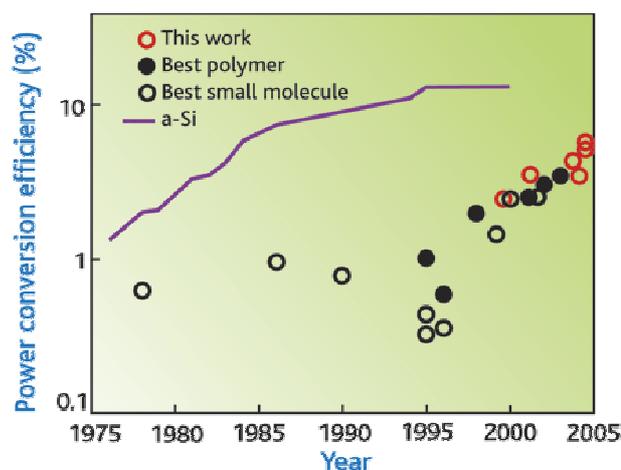


Fig. 1.10 Efficienza delle celle solari organiche rispetto a quelle al silicio amorfo [22].

1.4.3. Diodi elettroluminescenti, Organic Light Emitting Diode (OLED)

L'elettroluminescenza consiste nell'emissione di luce da parte di un materiale attraverso il quale venga fatta scorrere una corrente elettrica.

L'elettroluminescenza di composti organici (antracene) era stata scoperta nei primi anni sessanta [24], ma l'argomento non destò molta attenzione fino alla scoperta nel 1977 dei polimeri conduttivi da parte di Heeger, MacDiarmid e Shirakawa, per i quali vinsero il premio Nobel per la Chimica nel 2000. Nel 1987, Tang e Van Slyke [25] della Eastman Kodak presentarono il loro lavoro sulla emissione luminosa ad alta efficienza di diodi realizzati con materiali organici a piccole molecole. Nel 1990 poi, Burroughes et al. dimostrarono il primo diodo elettroluminescente polimerico [26].

Da allora sono stati esplorati moltissimi materiali e configurazioni per ottenere le migliori condizioni di funzionamento in termini di efficienza, tensioni di funzionamento, emissione luminosa e tempo di vita dei dispositivi, dimostrandone la piena applicabilità quali ad es. elementi visuali per display o come sistemi per l'illuminazione [27]. Nel caso i materiali impiegati siano piccole molecole si parla di Small Molecule OLED (SMOLED); se sono usati polimeri, si parla di Polymer LED (PLED). Inoltre si distinguono anche le configurazioni "bottom-emitting" oppure "top-emitting", a seconda se la luce attraversa o meno il substrato per uscire dal dispositivo.

Rispetto ad altre tecnologie, gli OLED hanno basse tensioni operative, alta brillantezza, sono leggeri e possono essere realizzati in qualunque colore e su substrati plastici, con processi piuttosto semplici e poco costosi. I problemi sono: il rapido degrado dei materiali, e quindi delle prestazioni, in presenza di ossigeno e vapor acqueo, che può essere in parte attenuato incapsulando i dispositivi, cioè isolandoli dall'azione di tali agenti; il diverso degrado delle sostanze usate per i differenti colori, che necessita di conoscere bene preventivamente il comportamento delle molecole per progettare una qualche compensazione.

Nella configurazione più semplice, un film sottile organico è interposto tra due elettrodi, anodo e catodo, almeno uno dei quali trasparente per far uscire la luce generata. Applicando una tensione, cioè facendo scorrere una corrente nel dispositivo, elettroni e lacune vengono iniettati, rispettivamente dal catodo e dall'anodo, nel film e qui ricombinano emettendo fotoni. La configurazione a singolo materiale organico, in genere, ha una delle due mobilità (elettroni o lacune) molto maggiore dell'altra, cioè permette più facilmente il passaggio di un tipo di carica rispetto all'altro. La ricombinazione radiativa può quindi avvenire solo in prossimità di uno degli elettrodi; ma questo ne causa una notevole riduzione perché l'elettrodo tende a catturare (quenching) i portatori e gli eccitoni, con conseguente forte limitazione dell'efficienza del dispositivo [34][35]. Inoltre, questo comportamento tende a degradare il materiale organico, e quindi causare un rapido decadimento delle prestazioni dell'OLED.

Per superare questo problema, gli eccitoni si devono formare lontano dagli elettrodi. La soluzione più semplice è l'uso di almeno due strati di materiali con funzionalità di trasporto opposte, un trasportatore di elettroni (Electron Transport Layer: ETL) ed un trasportatore di lacune (Hole Transport Layer: HTL), ed alla cui interfaccia avvenga la ricombinazione delle cariche.

Dato che i materiali utilizzati sono diversi, essi formano una vera eterogiunzione che, unita alle diverse mobilità dei portatori nei due lati dell'interfaccia, generalmente limita la zona di ricombinazione all'interno di uno solo dei due materiali; il valore della gap energetica di questo determina il colore della luce generata.

L'inserimento di ulteriori strati permette di migliorare le prestazioni del dispositivo; ad es. per migliorare l'iniezione di cariche dagli elettrodi si deposita, tra ETL e catodo, un Electron Injection Layer (EIL), o tra anodo e HTL un Hole Injection Layer (HIL), o entrambi, oppure si utilizzano specifiche sostanze come emettitori (Electroluminescent Layer, EL) poste tra HTL ed ETL, oppure ancora per impedire la diffusione di cariche da uno strato in un altro (Hole Blocking Layer, HBL) fino a studiare l'adattamento ottico delle superfici e delle interfacce per recuperare la luce che viene persa per effetto di guida d'onda a causa delle differenze tra gli indici di rifrazione dei materiali [36][28].

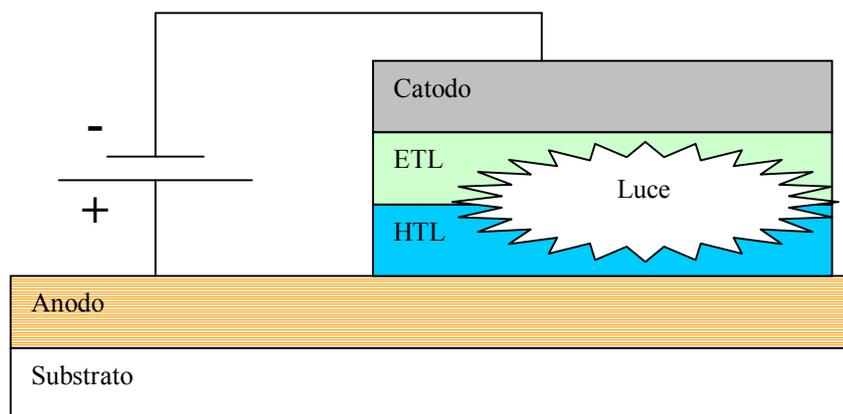


Fig. 1.11 Esempio di sezione di un OLED multistrato; gli spessori dei materiali organici sono di alcune decine di nanometri.

Come detto, nei prossimi capitoli verranno dettagliati i meccanismi di funzionamento degli OLED; vogliamo invece qui illustrare alcune delle applicazioni di tali dispositivi.

La prima ed ormai ben consolidata applicazione è quella dei display. La tecnologia OLED può ormai essere considerata ad un passo dalla piena maturità in questo settore, con la forte possibilità di soppiantare la tecnologia LCD (Liquid Crystal Display) nel giro di pochi anni [27], grazie ad un consumo elettrico minore di oltre il 50%, maggiore brillantezza, migliore purezza cromatica, maggiore angolo di visuale, minor peso e spessore del display.

Nella realizzazione di display OLED sono state seguite due strade principali di indirizzamento, cioè di attivazione degli elementi fondamentali (pixel) dell'immagine: (a)

l'uso di matrici passive, cioè senza dispositivi attivi e con la connessione diretta degli OLED alle righe e colonne del display, cioè l'OLED costituisce il singolo pixel nel display (o uno dei sub-pixel rosso-verde-blu per display a colori) (Fig. 1.12); (b) l'uso di matrici attive, in cui ogni pixel comprende un circuito, più o meno complicato comprendente dispositivi attivi e di memoria (transistor e condensatori), per attivare l'OLED e mantenere nel tempo lo stato di accensione o spegnimento del dispositivo (Fig. 1.13).

Se i pixel vengono attivati secondo una scansione "un pixel per volta", nel caso delle matrici passive l'OLED resta acceso per un tempo molto breve, perché quando cessa l'eccitazione l'OLED si spegne; perciò ciascun dispositivo deve emettere una potenza luminosa molto forte per compensare tale piccolo tempo ed ottenere una luminosità media del display sufficiente.

Se il display ha "N" righe ed "M" colonne, con un rapporto di apertura (rapporto tra area attiva emittente ed area totale del display) "r", una luminosità media voluta per il display " I_m " (100 cd/m^2) [30], un tempo di scansione dell'immagine "T", la luminosità istantanea del singolo pixel sarà

$$L = N M I_m / r \quad (1.8)$$

Ad esempio, con 768 righe e 1024 colonne ed un rapporto di apertura $r = 1$, risulta $L \approx 8 \cdot 10^5 * I_m$; dato che la luminosità è generalmente proporzionale alla corrente, è evidente il limite sul numero di pixel che si possono utilizzare in questa configurazione.

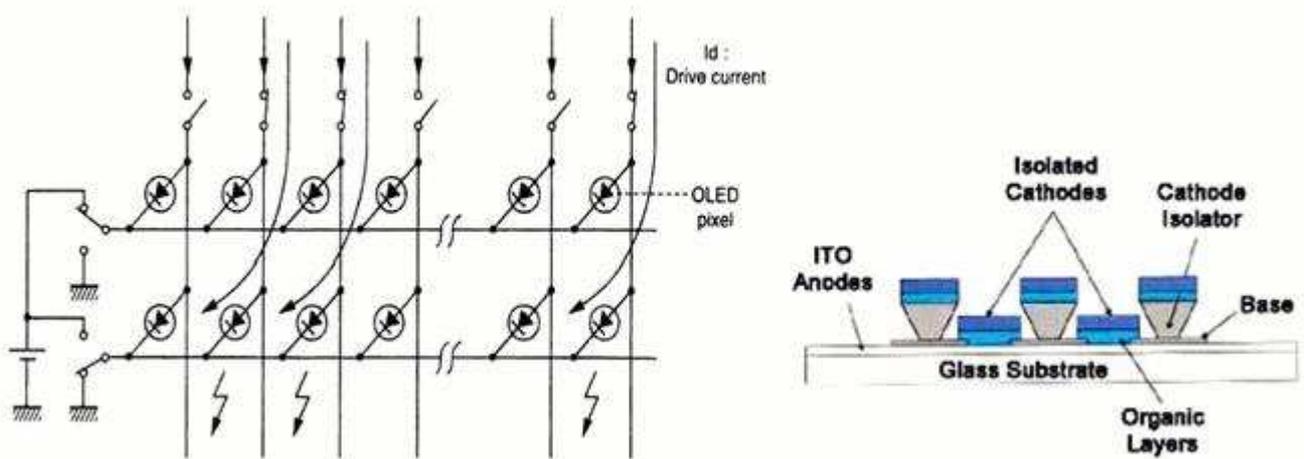


Fig. 1.12 Schema elettrico e sezione lungo una colonna di una matrice passiva di pixel OLED [29].

Nel caso di matrice attiva, il circuito del pixel provvede a mantenere l'informazione impostata fino alla successiva scansione dell'immagine, e l'OLED può restare acceso per tutto il tempo di scansione dell'immagine, ad un livello di luminescenza minore, con minore stress e quindi degrado dei dispositivi rispetto ad una matrice passiva.

Attivando la "gate line", cioè il segnale di riga, si abilita la conduzione di tutti i transistor della riga (M1), e quindi l'informazione sulle colonne passa nei condensatori e sul gate dei

transistor (M2) connessi ai rispettivi OLED, che si portano ciascuno al valore di luminescenza desiderato; quando il segnale di riga viene disattivato, passando alla riga successiva, i transistor M1 passano in stato di off, scollegando i pixel dalle colonne, i condensatori non si possono scaricare e mantengono sul gate dei transistor M2 l'informazione precedentemente registrata, e fanno scorrere negli OLED la corrente voluta, e così mantenere lo stato dei pixel fino alla successiva scansione.

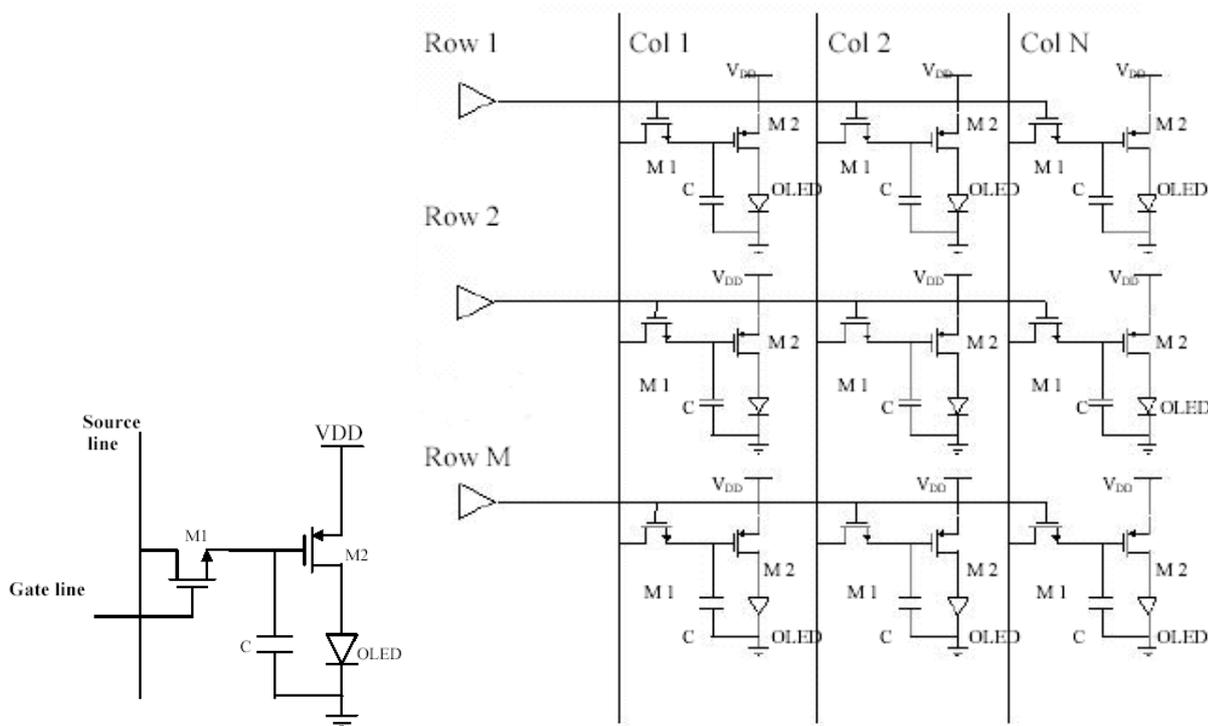


Fig. 1.13 Circuito di un pixel per matrice attiva e struttura della matrice. Tutti i punti connessi a VDD sono collegati tra loro, e così tutte le connessioni a massa [30].

Le tecnologie previste per i circuiti dei pixel sono varie: in primo luogo silicio policristallino e silicio amorfo, applicando agli OLED quanto è stato già sviluppato per i display LCD; silicio cristallino per microdisplay [31]; transistor organici nel prossimo futuro. La tecnologia del silicio policristallino, per le sue proprietà di mobilità, permette, in particolare, di realizzare con un unico processo sia i pixel sia l'elettronica di indirizzamento esterna alla matrice, riducendo i costi di produzione di un display.

È evidente la semplicità di funzionamento e di fabbricazione di una matrice passiva, ma ciò si paga in termini di veloce peggioramento delle caratteristiche degli OLED, a causa delle alte luminosità e dei brevi tempi di accensione, e quindi delle alte correnti a cui sono sottoposti in questo caso i dispositivi. Ciò limita l'uso di tali matrici solo per display piccoli ed a bassa risoluzione.

Al contrario, le matrici attive possono raggiungere risoluzioni e dimensioni qualunque (microdisplay OLED-on-silicon da 2,7 pollici, 1600 (x 3) x 2400 pixel, 16 milioni di colori, eMagin, 2004 [31] (Fig. 1.14); TV OLED da 40 pollici, 1280 (x 3) x 768 pixel, 265000 colori, Epson, 2004 [32] (Fig. 1.15)), senza limitazioni che non siano i vincoli tecnologici di processo, ed appunto facendone una tecnologia di sicuro avvenire per la realizzazione di display di altissima qualità.

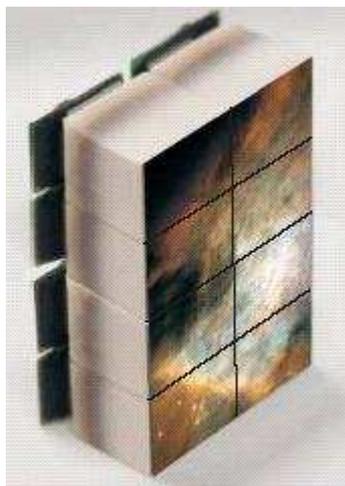


Fig. 1.14 Microdisplay della eMagin, diagonale da 2.7", ad altissima risoluzione: 3'840'000 x RGB pixel [31].



Fig. 1.15 Prototipo di TV OLED da 40" realizzata dalla Seiko-Epson nel 2004, con matrice attiva di TFT di silicio amorfo [32].

1.5. Bibliografia

- [1] J.M.Shaw et al; IBM Journal of Research & Development; 45, (2001) 3.
- [2] P. Corradini, "Chimica generale", V edizione, Casa editrice Ambrosiana, Milano (1989).
- [3] Maruyama, Y.; Iwasaki, N. *Chem. Phys. Lett.* 1974, 24, 26.
- [4] Plazek, D. J.; Magill, J. H. *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 3038. (b)
- [5] Greet, R. J.; Turnbull, D. *J. Chem. Phys.* 1966, 46, 1243.
- [6] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1.
- [7] Diaz, A. F. *Chem. Scr.* 1981, 17, 142.
- [8] Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* 1982, 135, 173.
- [9] Bargon, J.; Mohamand, S.; Waltman, R. J. *IBM J. Res. Develop.* 1983, 27, 330.
- [10] Delamer, M.; Lacaze, P. C.; Dumousseau, J. Y.; Dubois, J. E.; *Electrochim. Acta* 1982, 27, 61.
- [11] Diaz, A. F.; Logan, J. A.; *Electroanal. Chem.* 1980, 111, 111.
- [12] McDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Huang, H. S.; Su, S. L.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W.; Yaniger, S. I.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985, 121, 173.
- [13] Genies, E. M.; Tsintavis, C.; Syed, A. A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985, 121, 181.
- [14] Ajayaghosh, Ayyappanpillai, *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32, 181.
- [15] L. Alcacer; *Conducting polymers*, Ed. D. Reidel Publishing Company (1987).
- [16] <http://www.nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf>
- [17] I.M Campbell; *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford Science Publications (1994).
- [18] W. Brutting, S. Berleb, A. G. Muckl; *Organic Electronics*, 2 (2001), 1-36.
- [19] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* 175, 15 (1993).
- [20] W. D. Gill; *J. Appl. Phys.* 43, 5033 (1972).
- [21] Colin Reese, Mark Roberts, Mang-mang Ling, Zhenan Bao; *Materials today*, sept 2004, 20.
- [22] Robert F. Service; "Organic Solar Cells Playing Catch-Up", *Science*, Vol. 306 (17 Dec 2004), 2034.
- [23] <http://www.terraily.com/news/solarcell-05m.html>
- [24] W. Helfrich and G. Schneider; "Recombination radiation in anthracene crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, pp. 229-231, 1965.
- [25] C. W. Tang and S. A. VanSlyke; "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters* 51, 913 (1987).
- [26] J.H. Burroughes et al.; "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature* 347, pp.539-541 (1990).
- [27] L. Ficke and M. Cahay; "The bright future of organic LEDs", *IEEE Potentials*, Dec 2003/Jan 2004, 31-34
- [28] N. K. Patel, S. Cinà, and J. H. Burroughes; *IEEE J. Sel. Top. Quant. El.* 8 (2), 346 (2002).
- [29] D. Pribat, F. Plais; "Matrix addressing for organic electroluminescent displays", *Thin Solid Films* 383, 2001, 25-30.
- [30] G. Gu and S. Forrest; "Design of Flat-Panel Displays Based on Organic Light-Emitting Devices", *IEEE J. Sel. Top. Quant. El.* 4 (1), 83 (1998).
- [31] <http://www.emagin.com/assets/pdf/DUXGA.pdf>
- [32] John Boyd; "Epson's 40-inch OLED Lights the Way Forward", *Seiko Epson Corp. Technology Newslines*, No.10, Aug 2004.

- [33] MIT Open CourseWare, Electrical Engineering 6.973 lecture notes 7.
- [34] P. Avouris and B. N. J. Persson; “Excited states at metal surfaces and their non-radiative relaxation.”, *J. Phys. Chem.* **88**, 837-848, (1984).
- [35] M. Stossel et al., *J. Appl. Phys* **87**, 4467 (2000).
- [36] An OIDA Technology Roadmap, “Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination Update 2002”, Aug 2002, p. 17.

Capitolo 2

Organic Light Emitting Diode (OLED)

2.1. Introduzione

I dispositivi elettro-ottici basati su materiali organici più promettenti sono sicuramente i diodi luminosi organici, o OLED (Organic Light Emitting Diode). C'è stata recentemente una enorme crescita dell'interesse verso questi dispositivi a causa delle loro possibilità di applicazione nel campo dei display luminosi, ma anche per l'interesse scientifico verso la fisica di queste strutture così peculiari.

Dal punto di vista tecnologico, gli OLED sono interessanti per alcune potenziali caratteristiche estremamente vantaggiose: le basse tensioni di pilotaggio, l'alta luminosità, il largo angolo di emissione, la possibilità di emissione multicolore attraverso la scelta dei materiali emittenti ed eventualmente di droganti adatti (scelta operabile in un insieme di materiali molto vasto quale solo l'elettronica organica può offrire), la facilità di realizzazione di dispositivi e film sottili su larghe aree (i materiali organici utilizzati sono spesso amorfi e non necessitano quindi di particolari condizioni per la deposizione), i costi relativamente bassi.

I lavori sperimentali dell'ultimo decennio hanno consentito un notevole progresso degli OLED in termini di prestazioni e processi di fabbricazione, sia per quanto riguarda i dispositivi basati su materiali organici a basso peso molecolare (SMOLED, Small Molecules OLED) sia per quelli realizzati con materiali polimerici (PLED, Polymeric LED).

La tipologia di materiali differenzia di solito anche la tecnologia di fabbricazione, infatti per i materiali a basso peso molecolare si ricorre solitamente a processi di evaporazione, mentre i materiali polimerici sono invece depositati a partire da soluzioni (ad esempio, con tecniche di spin coating, ink-jet printing, casting).

Per una concreta affermazione sul mercato dei display, la tecnologia degli OLED deve ancora compiere dei progressi per quanto riguarda la durata dei dispositivi, compromessa dalla rapida degradazione tipica dei materiali organici, e la loro stabilità termica.

2.2. Principi base dell'OLED

2.2.1. L'idea dell'OLED

Uno schema basilare dell'OLED prevede due sottili strati organici frapposti tra due elettrodi metallici (Fig. 2.1) [1].

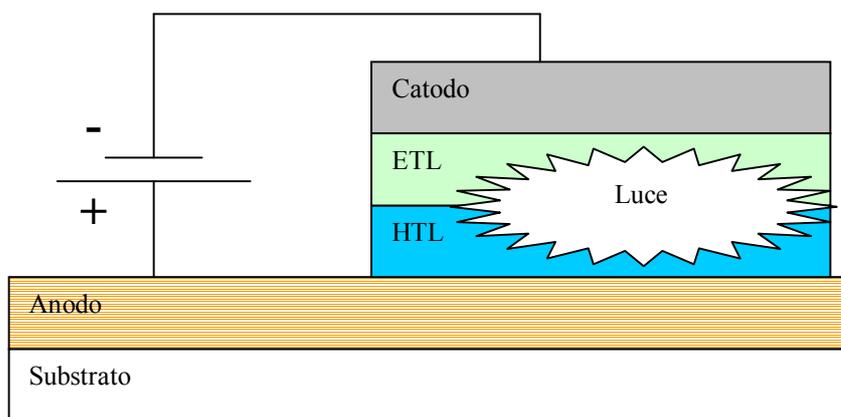


Fig. 2.1 Struttura base di un OLED.

Quando tra i due elettrodi è applicata una differenza di potenziale, l’anodo “immette” lacune nel dispositivo ed il catodo inietta elettroni. È evidente quindi che una tale idea presuppone che i due layer organici siano costituiti da semiconduttori organici nei quali il trasporto è dovuto rispettivamente a lacune e ad elettroni. Questi due strati sono indicati rispettivamente con le sigle HTL, Hole Transport Layer, ed ETL, Electron Transport Layer.

I due tipi di portatori si muovono ciascuno verso l’elettrodo di segno opposto e si ricombinano tra loro all’interno del dispositivo, nei pressi della regione di giunzione. Se la ricombinazione della coppia elettrone-lacuna avviene in un processo radiativo, ad essa si accompagna l’emissione di un fotone, e quindi di luce (Fig. 2.2) [2].

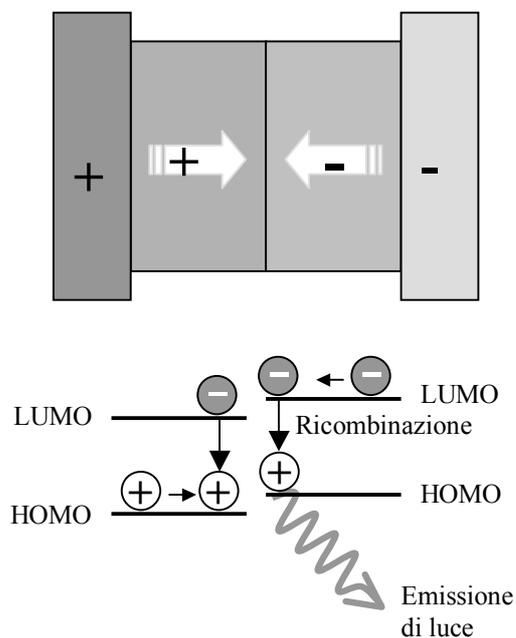


Fig. 2.2 Principio di funzionamento di un OLED: ricombinazione, con emissione di luce, delle cariche iniettate dagli elettrodi.

Per rendere possibile il funzionamento del dispositivo, con un’efficienza accettabile, gli strati organici ed i materiali degli elettrodi devono essere opportunamente scelti per favorire:

- l'iniezione di cariche alle interfacce elettrodo-organico;
- il trasporto dei portatori fino alla regione di ricombinazione (e di emissione);
- la ricombinazione quanto più efficiente possibile dei portatori.

Per tali motivi, i materiali organici utilizzati devono possedere le funzionalità di trasportatore di lacune e di trasportatore di elettroni, e tali funzionalità devono agire all'interfaccia rispettivamente con l'anodo e con il catodo. L'HTL, posto all'interfaccia con l'anodo, deve essere caratterizzato da un'elevata mobilità per le lacune e deve minimizzare la barriera all'interfaccia per l'iniezione delle lacune stesse dall'anodo. Lo stesso discorso si applica all'ETL per quanto riguarda il trasporto di elettroni e la loro iniezione all'interfaccia col catodo. L'interfaccia tra i due strati organici, infine, deve essere un sito favorevole alla ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna, e di conseguenza all'elettroluminescenza. Nel seguito queste considerazioni di tipo qualitativo sono sviluppate quantitativamente.

Per ottenere le migliori condizioni di funzionamento, è immediato ipotizzare che un solo materiale difficilmente possa presentare allo stesso grado le due funzionalità di HTL ed ETL. È per questo motivo che la realizzazione di un dispositivo OLED più semplice possibile è pensata con due strati organici invece che un singolo materiale frapposto fra i due elettrodi. Secondo questo schema, un OLED prevede necessariamente la realizzazione di una eterogiunzione (Fig. 2.3) [2].

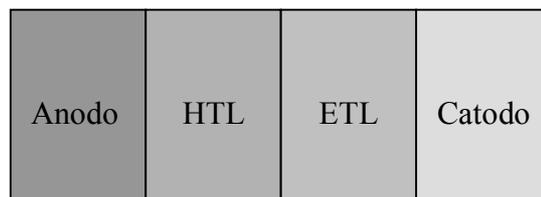


Fig. 2.3 Schema base di un OLED, in cui è realizzata un'eterogiunzione tra due materiali organici: HTL ed ETL.

2.2.2. Considerazioni energetiche

I materiali che costituiscono questo semplice dispositivo devono essere scelti in base a considerazioni energetiche, cioè le bande di energia devono potersi ben accordare alle interfacce tra i vari materiali, e l'eterogiunzione deve permettere l'iniezione delle cariche soltanto da un materiale organico verso l'altro e deve bloccare le cariche di tipo opposto che si muovono nella direzione inversa; tutto ciò allo scopo di favorire la ricombinazione dei portatori solo in una determinata regione presso la giunzione.

Una sequenza "ideale" dei livelli energetici dei vari layer può essere quella mostrata in Fig. 2.4. Come si vede, non c'è barriera per l'iniezione di lacune dall'anodo all'HTL e dall'HTL all'ETL, e non c'è barriera per l'iniezione di elettroni dal catodo all'ETL, mentre una forte barriera ferma gli elettroni all'interfaccia ETL-HTL dove può avvenire la ricombinazione.

In figura sono indicate le seguenti energie:

Φ_a = funzione lavoro (o potenziale di estrazione, o potenziale di ionizzazione) dell'anodo;
 Φ_c = funzione lavoro (o potenziale di estrazione, o potenziale di ionizzazione) del catodo;
 PI_h = potenziale di ionizzazione dell'HTL;
 PI_e = potenziale di ionizzazione dell'ETL;
 EA_h = affinità elettronica dell'HTL;
 EA_e = affinità elettronica dell'ETL.

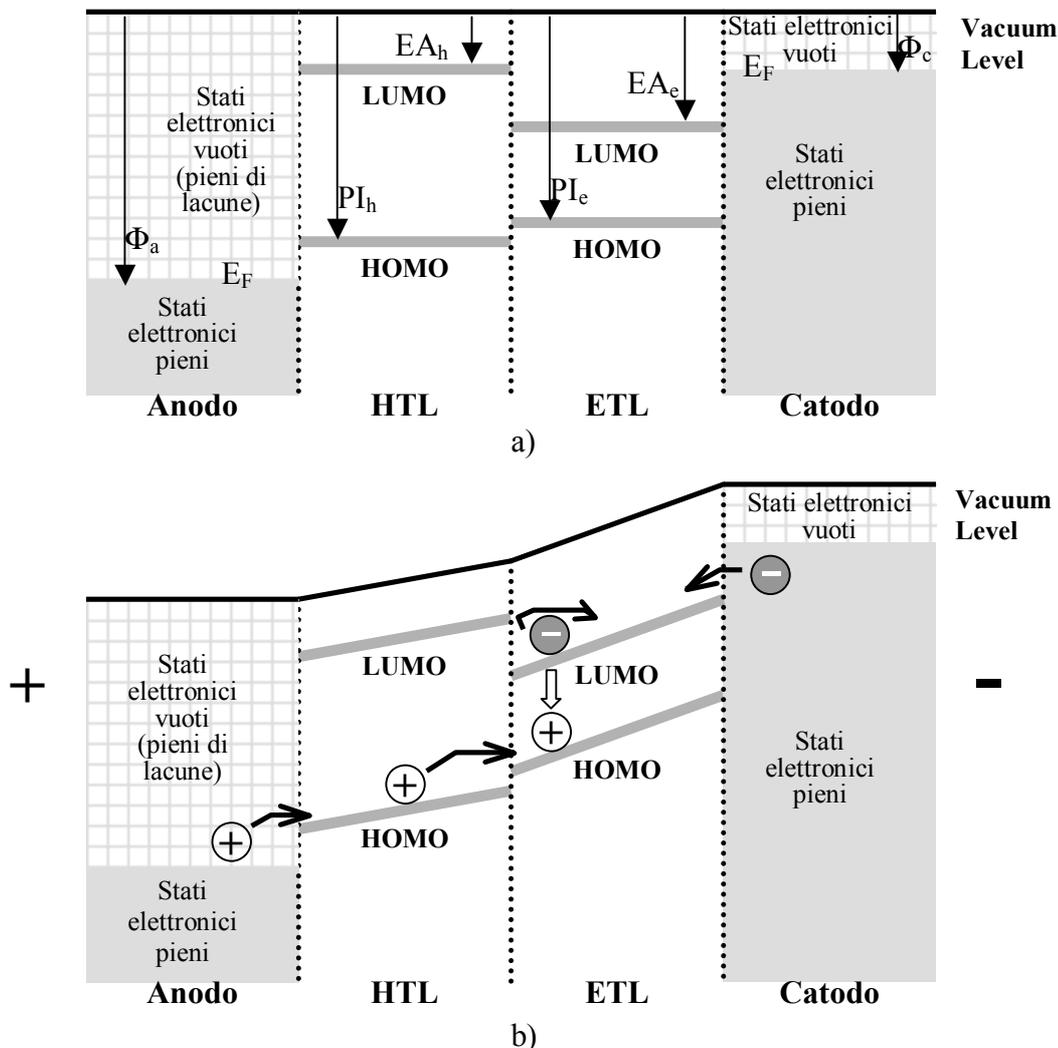


Fig. 2.4 (a) Posizione “ideale” dei livelli energetici per un OLED bilayer; (b) stesso grafico, includendo anche lo shift dei livelli dei materiali organici quando è applicata una tensione tra anodo e catodo; la freccia bianca verticale indica la ricombinazione elettrone-lacune nell'ETL.

Una situazione tipica invece è quella di Fig. 2.5. Si hanno barriere per il passaggio di lacune dall'anodo all'HTL, e dall'HTL all'ETL; e si ha una barriera per il passaggio di elettroni dal catodo all'ETL.

In particolare, le barriere tra gli elettrodi e gli strati trasportatori di carica sono indicate con ΔE_e e ΔE_h rispettivamente. Date le tipiche funzioni lavoro degli elettrodi ed i valori di HOMO e LUMO dei materiali organici adatti alla realizzazione del dispositivo, la presenza di queste due barriere è pressochè inevitabile.

La scelta dei materiali deve allora essere orientata sull'ottimizzazione delle barriere; ΔE_e e ΔE_h devono essere più piccole possibile. Ma soprattutto, i materiali organici scelti devono ottimizzare la situazione all'interfaccia tra ETL e HTL. Si deve cioè fare in modo che la barriera per le lacune nel passaggio dell'interfaccia sia "piccola" mentre quella per gli elettroni sia maggiore, così da avere confinamento degli elettroni all'interfaccia della giunzione, passaggio di lacune e successiva ricombinazione elettrone-lacuna (come mostrato in Fig. 2.5).

Questo è il criterio con cui si scelgono i materiali per l'HTL e l'ETL.

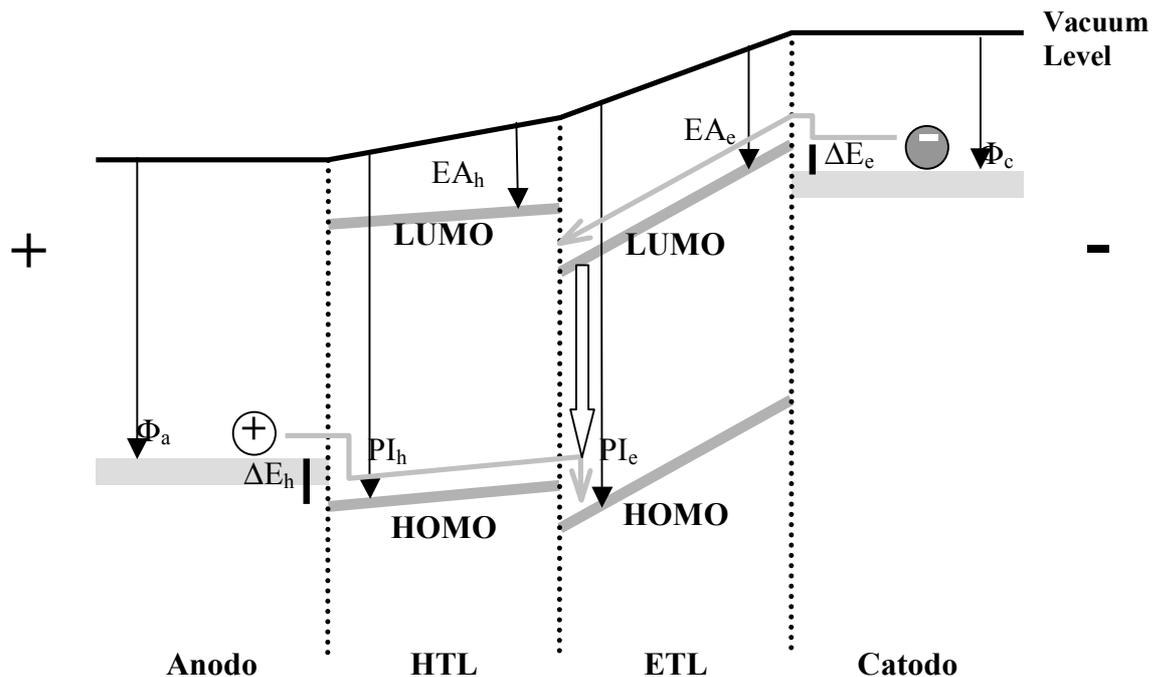


Fig. 2.5 Situazione tipica, "reale", dei livelli energetici per un OLED bilayer, includendo anche lo shift dei livelli dei materiali organici quando è applicata una tensione tra anodo e catodo; la freccia bianca verticale indica la ricombinazione elettrone-lacune nell'ETL.

È da notare che non è un caso che la ricombinazione e l'emissione avvengano nell'ETL, e non nell'HTL; in altre parole, si preferisce che a "passare l'interfaccia" siano le lacune e non gli elettroni. Ciò è dovuto al fatto che per i materiali organici, contrariamente ai semiconduttori "convenzionali", la mobilità delle lacune è maggiore di quella degli elettroni; esse raggiungono quindi più facilmente la regione di giunzione.

In una tale condizione, lo strato trasportatore di elettroni funge anche da strato emettitore di luce (EL, Emitting Layer).

È inoltre molto importante che la ricombinazione avvenga nella zona di interfaccia della giunzione, il più lontano possibile dagli elettrodi metallici, per evitare la "cattura" da parte degli elettrodi stessi (*quenching*, letteralmente "estinzione") dei portatori. In questo, gioca un ruolo fondamentale il fatto che le lacune che vanno nell'ETL diventano portatori minoritari:

esse avranno bassa mobilità, tenderanno ad accumularsi presso l'interfaccia aumentando così le probabilità dei processi di ricombinazione con gli elettroni.

Da tutto quanto detto finora si ricavano le caratteristiche che devono avere i materiali da usare per gli strati trasportatori di portatori.

Essi devono essere efficaci nell'iniezione e nel trasporto di carica, e nel confinarle nell'interfaccia tra i due materiali per evitare il quenching da parte degli elettrodi metallici; inoltre, devono essere tali da favorire l'attraversamento della giunzione da parte delle lacune e non degli elettroni.

Per fare ciò, devono avere le seguenti caratteristiche:

HTL:

- livello HOMO basso (per consentire il passaggio di lacune nell'ETL), cioè alto PI;
- livello LUMO alto (per favorire il confinamento degli elettroni nell'ETL), cioè bassa EA;
- elevata mobilità per le lacune.

ETL:

- livello HOMO alto (per consentire il passaggio di lacune dall'HTL), cioè basso PI;
- livello LUMO basso (per favorire il confinamento degli elettroni nell'ETL), cioè alta EA;
- elevata mobilità per gli elettroni.

Due osservazioni su queste caratteristiche.

La prima: HOMO basso – LUMO alto per l'HTL e HOMO alto – LUMO basso per l'ETL significa che l'HTL deve essere un materiale con alta gap e l'ETL con bassa gap.

In secondo luogo, si osservi che, mentre per l'ETL la richiesta di LUMO basso si accorda bene anche con la necessità di favorire l'iniezione di elettroni dal catodo, non è così per l'HTL: la richiesta di HOMO basso è contrastante con la necessità di favorire l'iniezione di lacune dall'anodo.

2.2.3. Dispositivi a uno e a tre strati

Vale la pena di osservare che, alternativamente al dispositivo bilayer, è possibile pensare per l'OLED una configurazione monolayer o trilayer.

Nella configurazione monolayer, semplicemente un solo materiale organico è posto tra i due elettrodi, e da questi si ha l'iniezione di elettroni e lacune, che “viaggiano” nello stesso materiale e in esso si ricombinano.

Si tratta certamente di una realizzazione più semplice, ma presenta due svantaggi fondamentali.

Il primo è che con un solo materiale si hanno meno parametri su cui poter agire per l'ottimizzazione del dispositivo. In altre parole, il materiale deve essere adatto sia a ricevere elettroni dal catodo sia lacune dall'anodo (deve presentare barriere basse in entrambe le interfacce), e deve avere mobilità elevata contemporaneamente per gli elettroni e per le lacune.

Il secondo è che non si hanno giunzioni nel dispositivo, e non si ha quindi la possibilità di "giocare" con i livelli HOMO e LUMO di materiali diversi per avere il confinamento dei portatori lontano dagli elettrodi (Fig. 2.6). Ciò va fortemente a discapito dell'efficienza.

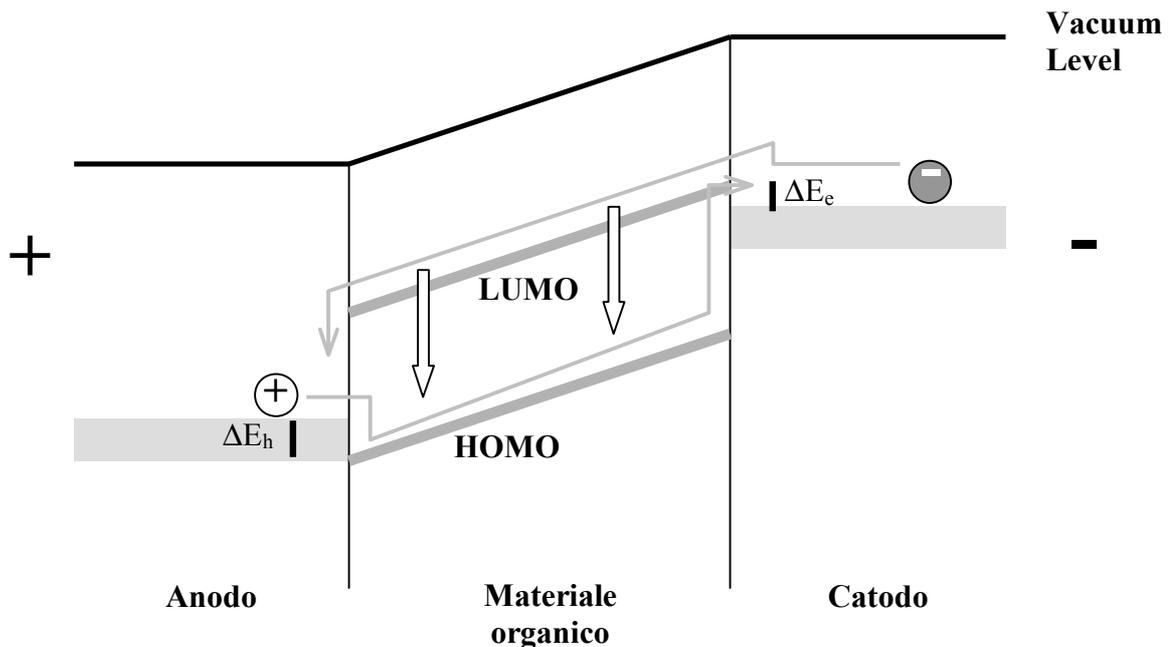


Fig. 2.6 Schema energetico di un OLED monolayer.

Visto sotto un altro punto di vista, questo problema può essere così posto.

Nel dispositivo monolayer, anche se i livelli energetici dello strato organico e degli elettrodi sono tali da ottenere una buona iniezione di carica, manca comunque il bilanciamento di carica. Non c'è una barriera per gli elettroni, e non c'è la possibilità di un accumulo di lacune come portatori minoritari. In sostanza, viene a mancare la localizzazione della zona di ricombinazione. Quello che succede è che un gran numero di portatori (elettroni o lacune che siano) attraversano tutto il dispositivo da un elettrodo all'altro, senza incontrare una carica di segno opposto per ricombinarsi e dare luogo all'emissione. Questo significa che molta corrente scorre senza produrre luminescenza, e di conseguenza l'efficienza è molto più bassa rispetto al dispositivo a doppio strato.

La semplice struttura a due strati può infine essere modificata in una struttura a tre strati. In tale struttura, lo strato luminescente non è l'ETL, ma un terzo strato posto tra l'HTL e l'ETL.

In altre parole, l'EL non coincide più con l'ETL, bensì è un terzo layer indipendente dai due strati trasportatori. La sua funzione è esclusivamente quella di agire come sito per la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna.

Il vantaggio di una tale realizzazione è che essa permette di ottimizzare separatamente le funzioni di trasporto di carica e di emissione di luce, perchè sono affidate a layer diversi. Così, il materiale emettitore può essere scelto per ottimizzare l'efficienza del dispositivo, o per scegliere determinate caratteristiche quali per esempio il colore di emissione. Gli strati HTL e ETL possono invece essere ottimizzati esclusivamente per il trasporto di cariche (cioè devono avere buone mobilità rispettivamente per lacune ed elettroni, e le posizioni dei livelli HOMO e LUMO devono consentire il trasporto di carica dagli elettrodi allo strato luminescente). Naturalmente, ciò si ottiene a prezzo di una maggiore complessità realizzativa.

2.2.4. I buffer layers

Le considerazioni sviluppate nel paragrafo 2.2.3 hanno mostrato che per l'HTL è necessario cercare un compromesso tra due esigenze che richiedono opposte caratteristiche per il livello HOMO. Da un lato, è desiderabile un livello HOMO basso in energia, per non ostacolare il passaggio di lacune dall'HTL all'ETL, una richiesta fondamentale dal punto di vista dell'efficienza di ricombinazione. Dall'altro, più basso è il livello HOMO dell'HTL, maggiore è la barriera per l'iniezione di lacune dall'anodo all'HTL. Dunque, la ricerca di materiali HTL che consentano un facile passaggio di lacune dall'HTL all'ETL si concilia male con l'esigenza di avere cospicua iniezione di lacune dall'anodo all'HTL.

Ovviamente, il problema non sussisterebbe se fossero disponibili anodi con funzioni lavoro molto alte, più alte o almeno pari alle energie di ionizzazione dei materiali HTL (cfr. Fig. 2.4 o Fig. 2.5: per avere una bassa barriera per le lacune dall'anodo all'HTL occorre una funzione lavoro dell'anodo quanto più alta possibile rispetto al potenziale di ionizzazione dell'HTL). Purtroppo così non accade. Appare evidente che la soluzione del problema risiede effettivamente nella possibilità di agire sulla barriera di iniezione, avendo come grado di libertà ulteriore la possibilità di agire sul materiale all'interfaccia con l'HTL.

Come sarà chiaro nel seguito del lavoro di tesi, il materiale quasi sempre usato per l'anodo degli OLED è l'ITO (Indium Tin Oxide, Ossido di Indio e Stagno), materiale contemporaneamente conduttore e trasparente (la presenza di un elettrodo trasparente è importante per consentire alla luce prodotta di essere emessa verso l'esterno del dispositivo).

Un modo per aumentare la funzione lavoro dell'ITO, e quindi ridurre la barriera per l'iniezione di lacune, è sottoporre la superficie a un trattamento di ossidazione in plasma CF_4/O_2 , o ad un trattamento UV in ozono. Questi trattamenti portano la funzione lavoro dell'ITO a quasi 5 eV, che però è ancora un valore troppo basso per la maggior parte dei materiali usati come HTL [12].

Una soluzione alternativa è quella di depositare uno strato intermedio tra anodo e HTL, uno strato che abbassi la barriera di energia in questa interfaccia: uno strato iniettore di lacune

(HIL, Hole Injection Layer). La situazione è schematizzata in Fig. 2.7, dove si mostra come lo strato iniettore abbassi la barriera all'interfaccia [2].

Lo stesso discorso potrebbe ovviamente applicarsi all'interfaccia tra catodo ed ETL. Si potrebbe eventualmente frapporre uno strato iniettore di elettroni per abbassare una eventuale alta barriera. Nella pratica sperimentale, però, questa soluzione è molto meno praticata rispetto a quella dello strato iniettore di lacune. Ciò accade per più di un motivo. Prima di tutto, un buon ETL deve avere un livello LUMO basso sia per l'iniezione dal catodo che per il confinamento degli elettroni all'interfaccia con l'HTL: non c'è quindi alcun conflitto tra le due esigenze, e si possono scegliere materiali che funzionino bene su entrambe le interfacce (per entrambi gli scopi occorrono materiali con alta affinità elettronica). Inoltre c'è anche la possibilità di una scelta anche più vasta per il catodo a differenza che per l'anodo, per il quale la scelta dominante è quella di ricorrere all'ITO per la sua trasparenza.

Naturalmente la riduzione della barriera per l'iniezione di elettroni potrebbe comunque costituire un vantaggio per l'efficienza del dispositivo, ma anche per motivi economici. Può essere utile, ad esempio, poter usare materiali economici per il catodo evitando di dover ricorrere a materiali particolari, magari più costosi o di più difficile lavorazione, con una bassa funzione di lavoro. Pertanto è possibile ricorrere talvolta ad uno strato iniettore di elettroni (EIL, Electron Injection Layer). Tuttavia, in presenza di una esigenza assai meno stringente rispetto all'iniezione di lacune, nella realizzazione del dispositivo è spesso meglio evitare di complicare lo stesso con uno strato in più, che può peggiorarne le prestazioni e le caratteristiche sotto altri aspetti come rugosità o riflessioni interne, oltre all'aggiunta di un ulteriore step di processo. Più studiati sono invece gli effetti della deposizione di layer sottili tra strati organici e catodo. Per esempio, si è visto che strati sottilissimi di LiF depositati prima dell'alluminio ne abbassano la funzione lavoro, anche se non è ancora del tutto chiaro il meccanismo [13][14][15].

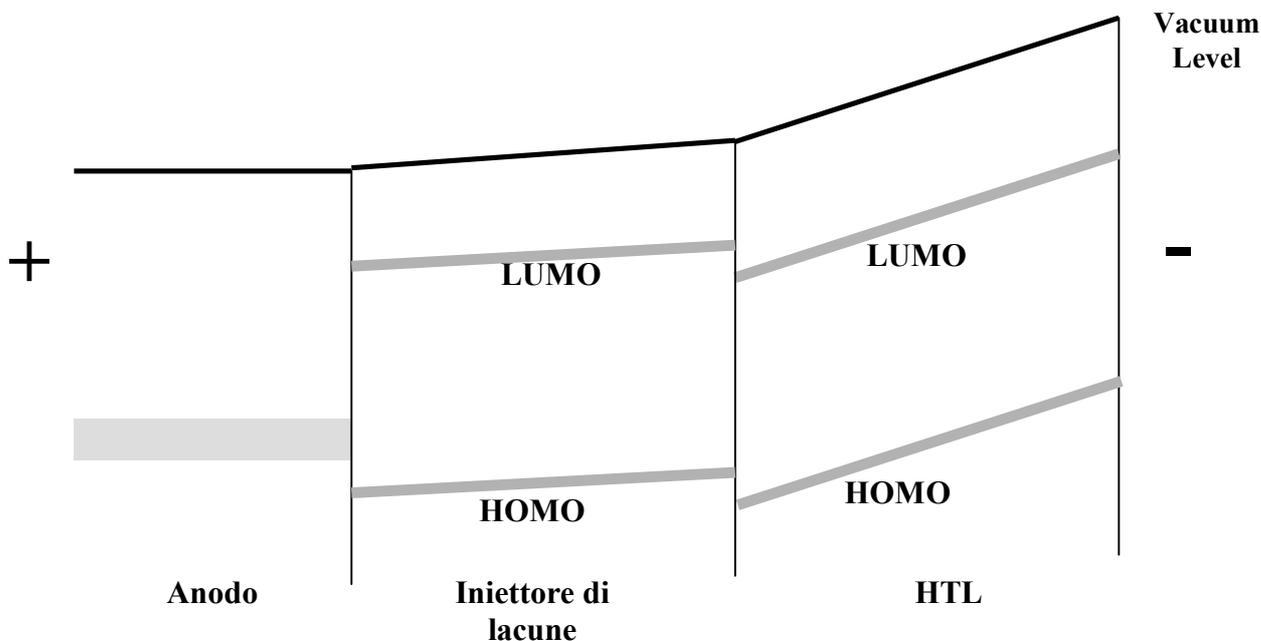


Fig. 2.7 L'effetto dell'hole injection layer (HIL) è quello di abbassare la barriera tra anodo e hole transport layer (HTL); notare che l'HIL non può essere usato direttamente come HTL, perchè avrebbe il livello LUMO troppo in basso e non riuscirebbe a "bloccare" gli elettroni nell'ETL.

2.3. Il meccanismo di ricombinazione e di emissione: eccitoni ed efficienza

2.3.1. Emissione luminosa dal decadimento dell'eccitone

L'emissione luminosa negli OLED è una conseguenza della ricombinazione tra elettroni e lacune in prossimità della regione di giunzione. Il meccanismo tuttavia non è semplice come potrebbe essere nel caso di un semiconduttore inorganico.

Quando si parla di ricombinazione nei materiali organici, in effetti, non si deve pensare allo stesso processo che ha luogo nei semiconduttori convenzionali. Non si ha infatti un semplice "salto" dell'elettrone dalla banda di conduzione alla banda di valenza, con conseguente sparizione dell'elettrone dalla banda di conduzione e della lacuna da quella di valenza. La ricombinazione nei semiconduttori organici non è costituita da questa semplice annichilazione.

Bisogna ricordare, come trattato nel capitolo 1, che in quella che potremmo chiamare "collisione" (piuttosto che ricombinazione) tra portatori di segno opposto in un materiale organico, quello che accade è la creazione di un eccitone.

L'eccitone è uno stato eccitato neutro. In pratica, elettroni e lacune si incontrano nello stesso sito, e formano uno stato eccitato legato. Nello stato di eccitone, elettrone e lacuna sono vincolati l'uno all'altro, ma non c'è stata ancora la vera e propria annichilazione. Successivamente lo stato eccitato decade verso lo stato fondamentale, che corrisponde alla vera e propria ricombinazione, al passaggio dell'elettrone nell'HOMO annichilandosi con la lacuna.

L'emissione luminosa avviene non quando elettrone e lacuna formano l'eccitone, ma col decadimento dell'eccitone.

Una prima importante conseguenza di quanto appena esposto è la seguente: lo stato di eccitone corrisponde a un'energia all'interno della gap tra HOMO e LUMO, cioè è un livello discreto, perchè si tratta di uno stato legato. Pertanto, la frequenza di emissione del materiale luminescente è sempre minore di quella che competerebbe alla pura transizione dell'elettrone da LUMO a HOMO (o, ciò che è lo stesso, l'energia del fotone emesso è sempre minore a quella della gap tra i livelli HOMO e LUMO).

Diversi fattori concorrono a determinare l'efficienza di un OLED.

Con una definizione molto semplice, si definisce l'efficienza quantica di un dispositivo elettroluminescente come il rapporto tra il numero di quanti di luce (fotoni) emessi e il numero di portatori iniettati; più precisamente: tra il numero di fotoni emessi per unità di area e per unità di tempo e il numero di portatori che fluiscono per unità di area e per unità di tempo.

La schematizzazione dei vari fattori che partecipano all'efficienza dell'OLED, col rispettivo ruolo, è riportata in Fig. 2.8.

2.3.2. Iniezione e formazione dell'eccitone

Il primo passo nel funzionamento dell'OLED è l'iniezione di elettroni e lacune ("h" ed "e" in Fig. 2.8).

Il fattore fondamentale che determina l'efficienza è la quantità di portatori che si ricombinano a formare l'eccitone (indicato come "h-e pair" in Fig. 2.8). Questo processo è descritto dal fattore γ , che possiamo vedere come il numero di eccitoni formati diviso il numero di portatori iniettati.

Con tale definizione, è ovvio che γ non può essere maggiore di 0.5 (ci vogliono due portatori, un elettrone e una lacuna, per formare un eccitone). Alternativamente, γ può definirsi come la frazione di coppie elettrone-lacuna che si ricombinano per formare l'eccitone. Secondo questa definizione, il limite superiore per γ è 1. Ovviamente l'efficienza effettiva del dispositivo non dipende dalla definizione; in termini di energia le due definizioni sono equivalenti (ci vuole energia elettrica doppia da parte del generatore per far scorrere una coppia di portatori invece di un portatore; o in altre parole, una coppia elettrone-lacuna corrisponde a una corrente doppia rispetto a un singolo portatore). Il fattore γ è detto *fattore di bilanciamento di carica*.

Il confinamento nella regione di giunzione dei portatori per la ricombinazione è necessario per avere un alto valore di γ ; nel dispositivo monolayer, con la "fuga" di portatori da un elettrodo all'altro, γ è basso (i portatori che arrivano all'altro elettrodo si perdono senza formare eccitoni).

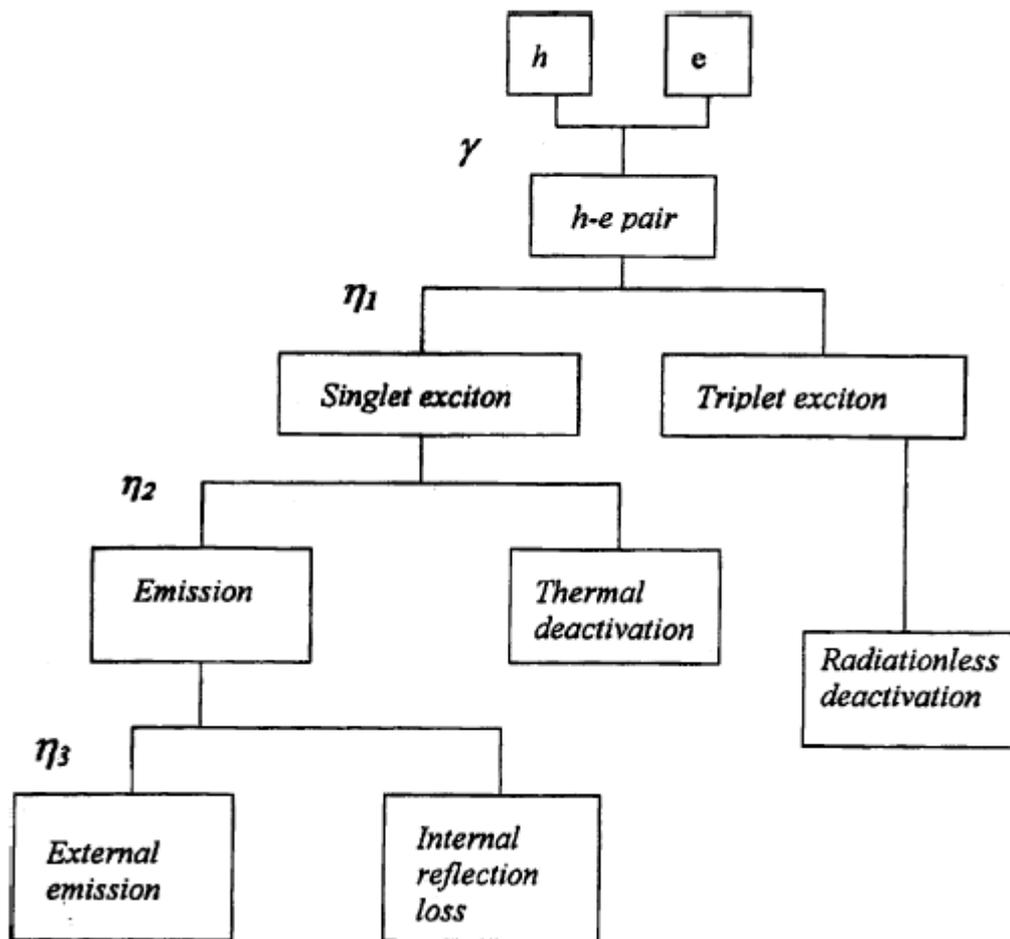


Fig. 2.8 L'efficienza quantica di un OLED.

Definendo il fattore γ come il rapporto tra il numero apparente di cariche iniettate nel dispositivo, che è misurato sperimentalmente dalla corrente J che scorre nel circuito, e il numero di coppie elettrone-lacuna, che è stimato attraverso la corrente J_r scomparsa nel dispositivo, si ha:

$$\gamma = J_r / J \tag{2.1}$$

Il bilancio di massa e la neutralità di carica di lacune ed elettroni, rappresentato in Fig. 2.9, può spiegare il significato di J_r . La quantità di lacune ed elettroni iniettati da un anodo e un catodo è indicata con J_h e J_e rispettivamente. La quantità di lacune che attraversano l'interfaccia tra strato organico e catodo e quella degli elettroni che attraversano l'interfaccia strato organico-anodo sono indicate con J_h' e J_e' .

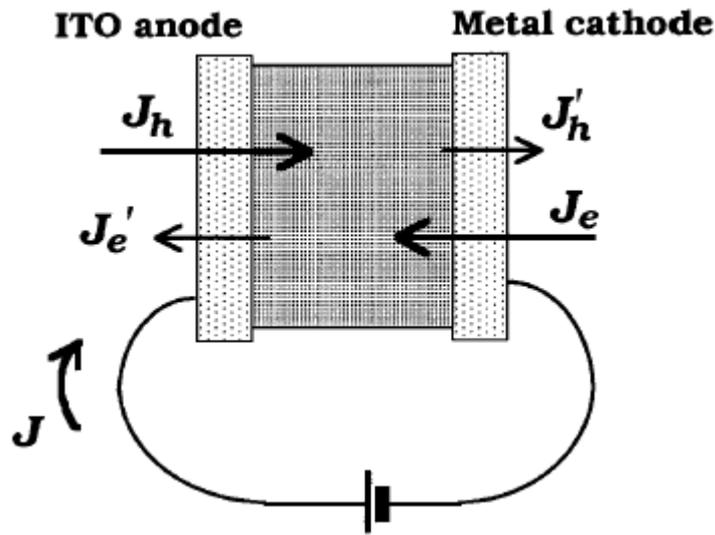


Fig. 2.9 Schematizzazione delle correnti individuabili nel dispositivo OLED, ai fini della valutazione del fattore di bilanciamento di carica.

È ora possibile ricavare J e J_r :

$$J = J_h + J_e' = J_e + J_h' \tag{2.2}$$

$$J_r = J_h - J_h' = J_e - J_e' \tag{2.3}$$

Sebbene non esista alcun metodo diretto per ricavare J_r , si possono fare delle considerazioni circa il suo valore, esaminando le regioni di ricombinazione delle cariche. Quando nello strato emissivo c'è una regione di ricombinazione stretta, si può assumere che tutte le lacune e gli elettroni si ricombinino e quindi $J = J_r$ e $\gamma = 1$. D'altra parte, se la maggior parte degli elettroni attraversa il dispositivo senza ricombinarsi mentre tutte le lacune iniettate si ricombinano ($J_h' = 0, J_e' > 0$), $J_e \gg J_h$ e $J_r = J_h \ll J_e = J$. Quindi $\gamma \ll 1$.

2.3.3. Emissione del fotone

Quasi tutti i materiali organici usati negli OLED sono costituiti solo da elementi leggeri, essenzialmente Carbonio e Idrogeno; quindi gli effetti di accoppiamento di spin-orbita sono trascurabili e gli stati eccitati neutri, prodotti dalla ricombinazione elettrone-lacuna, si distinguono in singoletto ($S = 0$) e tripletto ($S = 1$) in base al loro spin e molteplicità. Inoltre la differenza di energie tra singoletto e tripletto è piuttosto elevata, dell'ordine di 1 eV.

Lo stato fondamentale verso cui l'eccitone deve decadere per dare emissione è uno stato di singoletto.

Le regole di selezione per i decadimenti radiativi dicono che le transizioni in cui interviene cambiamento di spin sono proibite. Per meglio dire, sono proibite al primo ordine, quindi sono molto improbabili, quindi avvengono su tempi lunghi rispetto ad altri tipi di decadimento.

Questo ci dice che solo gli eccitoni di singoletto decadranno radiativamente, cioè con emissione di luce, verso lo stato fondamentale (tra l'altro in un tempo molto breve, dell'ordine di 1-10 ns: meccanismo di fluorescenza).

Gli eccitoni di tripletto, invece, devono cambiare spin per raggiungere lo stato fondamentale. La transizione radiativa in questo caso avviene su tempi molto lunghi (dai μs in su, a volte anche secondi: meccanismo di fosforescenza). Quello che accade è che prima che possa avvenire la transizione radiativa, per quasi tutti gli eccitoni di tripletto intervengono altri processi non radiativi (termici, collisionali) che fanno avvenire il decadimento (indicato con “radiationless deactivation” in Fig. 2.8). Pertanto, possiamo dire che gli eccitoni di tripletto sono persi per quanto riguarda l'emissione luminosa.

In base a queste considerazioni, un fattore che determina l'efficienza complessiva è il fattore η_1 riportato in Fig. 2.8, che ci dice in sostanza quanti degli eccitoni che si formano sono di singoletto, essendo persi gli altri. Pertanto, η_1 è detta *efficienza di produzione di eccitoni di singoletto*.

Come detto, ci sono tre stati di tripletto e uno di singoletto. Il fatto che l'elettrone e la lacuna inizialmente non abbiano alcuna correlazione di spin e la debolezza dell'interazione magnetica a grande distanza, porta in maniera naturale all'assunzione che gli stati di eccitoni vengono popolati, per effetto della ricombinazione, in proporzione alle loro molteplicità: quattro coppie elettrone-lacuna che si ricombinano portano alla formazione di tre stati di tripletto e uno di singoletto. Elettrone e lacuna possono combinarsi in uno di questi 4 stati più o meno con uguale probabilità, pertanto, solo un eccitone su 4 è di singoletto, ed η_1 vale tipicamente 0.25. Ciò vuol dire che un 75% di efficienza si perde già con questo meccanismo.

Poi, non è detto che tutti gli eccitoni di singoletto decadano radiativamente: può accadere che alcuni decadano per processi non radiativi, o che vi siano transizioni verso uno stato di tripletto (tramite un processo chiamato “intersystem crossing”): η_2 esprime la frazione di eccitoni di singoletto che decadono radiativamente e che quindi contribuiscono all'emissione luminosa. Per molti sistemi luminescenti, η_2 , *efficienza quantica di fluorescenza*, è con buona approssimazione 1 (assenza di fenomeni di decadimento competitivi non radiativi), come per esempio per le molecole di dye in soluzione o l'antracene cristallino. Comunque, i materiali correntemente usati negli OLED hanno efficienze di fluorescenza allo stato solido più piccole, tipicamente da 0.15 a 0.6.

Il prodotto $\eta_1\eta_2$ è detto a volte *efficienza quantica di elettroluminescenza*.

Se, più formalmente, si vuole considerare la possibilità di emissione luminosa da parte degli stati eccitonici di tripletto, la determinazione dell'efficienza quantica di elettroluminescenza può essere formalizzata da quanto segue.

L'emissione dallo stato di singoletto viene detta fluorescenza, mentre l'emissione dallo stato di tripletto viene detta fosforescenza. Se indichiamo con η_s l'efficienza quantica di

fluorescenza (che corrisponde al fattore η_2 nella descrizione precedente) e con η_t l'efficienza quantica di fosforescenza, l'efficienza quantica di elettroluminescenza è proporzionale a:

$$\frac{\eta_s + 3\eta_t}{4} \quad (2.4)$$

È chiaro che qualora si abbia un'efficienza di fosforescenza molto piccola $\eta_t \approx 0$, la precedente quantità si riduce a $\eta_s/4 = 0.25 \eta_2$; in questo caso, quindi, che poi è tipico di quasi tutti i materiali usati nei dispositivi organici elettroluminescenti, si ricade nella descrizione precedente. In realtà, la possibilità di ottenere emissione luminosa per fosforescenza in certi sistemi organici è un argomento che sta riscuotendo un certo interesse negli studi più recenti, dal momento che consentirebbe di "recuperare" un gran numero di eccitoni ai fini dell'emissione luminosa e dell'efficienza complessiva. Si tratta dei cosiddetti Phosphorescent OLED (PHOLED).

Gli argomenti sviluppati conducono ad un certo numero di considerazioni sulla possibilità di aumentare l'efficienza di elettroluminescenza negli OLED

Le efficienze η_s e η_t differiscono dall'unità perché processi di decadimento non radiativo entrano in competizione con l'emissione di fotoni, in particolare allo stato solido (Fig. 2.10). Elevate emissioni di fluorescenza richiedono che lo stato di singoletto eccitato S_1 sia fortemente accoppiato allo stato fondamentale S_0 . Invece, dallo stato di singoletto S_1 possono aversi transizioni verso lo stato di tripletto, il cosiddetto intersystem crossing, con un rate a volte dell'ordine di $10^8/s$ confrontabile con le tipiche costanti di rate molecolare della radiazione di singoletto. Questo processo sottrae molecole dallo stato di singoletto, utili alla fluorescenza, riducendo l'efficienza η_s . Anche se questo processo in compenso popola lo stato di tripletto questo non comporta necessariamente un aumento dell'efficienza di fosforescenza. Infatti, in particolare se i tempi di vita media sono lunghi, dal livello di tripletto altri processi non radiativi possono aver luogo. Ad esempio possono esserci trasferimenti di energia (meccanismo di quenching) verso dei centri di quenching. Tipici centri di quenching sono i prodotti di ossidazione. Anche l'elettrodo metallico è un buon quencher, per cui bisogna evitare che la zona di ricombinazione sia troppo vicina al catodo, come potrebbe accadere se la mobilità elettronica fosse troppo piccola. È questo uno dei motivi per cui è utile inserire uno strato trasportatore di elettroni tra il catodo e lo strato emissivo.

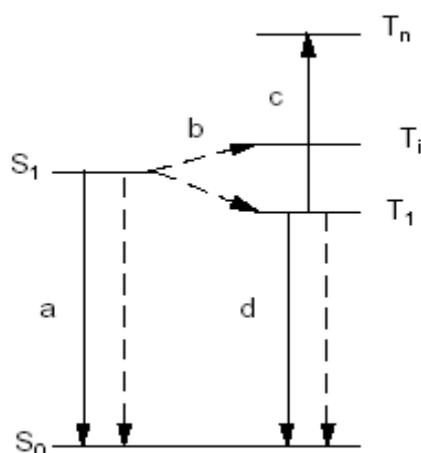


Fig. 2.10 Rappresentazione schematica dei cammini per il decadimento dagli stati eccitati di singoletto e di tripletto. S_0 è lo stato fondamentale (di singoletto); S_1 è il primo stato eccitato di singoletto; T_1 è il primo stato eccitato di tripletto, T_i e T_n rappresentano stati di tripletto ad energie maggiori. Le frecce solide rappresentano processi radiativi, corrispondenti all'emissione (o all'assorbimento) di luce; quelle tratteggiate denotano processi non radiativi. La figura mostra i processi di fluorescenza (a), intersystem crossing (b), assorbimento fotoindotto tripletto-tripletto (c), fosforescenza (d).

Per aumentare l'efficienza di elettroluminescenza una scelta ovvia è quella di cercare emettitori con la più elevata efficienza di fluorescenza. La difficoltà consiste, però, nel trovare materiale organico che abbia anche le altre proprietà necessarie per un'elevata efficienza di elettroluminescenza, come l'abilità a trasportare i portatori di carica.

Un modo per superare questa difficoltà è quello di drogare il materiale emissivo con molecole organiche altamente fluorescenti. Infatti, se lo spettro di assorbimento della molecola drogante si sovrappone allo spettro di emissione del materiale ospitante, un efficiente trasferimento di energia dal secondo al primo può avvenire tramite l'accoppiamento, consentito dal singoletto, di dipolo indotto tra le due specie molecolari.

Dal momento che solo gli stati di singoletto inducono l'emissione di fluorescenza, in questo modo non possiamo superare il limite di 0.25 per il fattore precedentemente discusso. Si potrebbe pensare di influenzare il processo di ricombinazione per favorire la formazione dello stato di singoletto, ma questo risulta difficile.

Ulteriori miglioramenti dell'efficienza richiedono che gli stati eccitati sia di singoletto che di tripletto contribuiscano alla luminescenza. Un modo è quello di utilizzare come droganti materiali emissivi fosforescenti. I materiali fosforescenti utili all'elettroluminescenza sono caratterizzati da un accoppiamento di spin-orbita forte abbastanza da far dissolvere la distinzione tra singoletto e tripletto. Questo favorisce l'intersystem crossing dal primo stato di singoletto eccitato allo stato eccitato di tripletto, dal quale avviene l'emissione fosforescente. Inoltre è necessario che il materiale fosforescente abbia uno spettro di assorbimento sovrapponibile allo spettro di emissione del materiale ospitante. In questo caso il trasferimento di energia di dipolo indotto (trasferimento di energia di Förster) allo stato di tripletto è proibito dalla conservazione di spin. Comunque il trasferimento di energia può avvenire dalla combinazione parallela del trasferimento di Förster allo stato di singoletto e di

quello di Dexter caratterizzato dallo scambio dell'elettrone. Quest'ultimo è il trasferimento fisico coerente di un eccitone dal sito donore a quello accettore per effetto della sovrapposizione dell'orbitale delle molecole donore e accettore. Si tratta quindi di un processo a corto raggio, che si attenua esponenzialmente con la distanza e risulta efficiente per alte concentrazioni dell'accettore nel donore ($> 5\%$). Il tasso di trasferimento è proporzionale alla sovrapposizione spettrale delle due specie perché l'energia dell'eccitone del donore deve essere quanto più vicina a quella dell'accettore. I processi di Dexter permettono il trasferimento degli eccitoni di tripletto perché solo lo spin totale del complesso donore-accettore viene conservato. In conclusione, sia gli stati di singoletto che quelli di tripletto sono in grado di eccitare la fosforescenza, aumentando di un fattore quattro il limite dell'efficienza teorica relativo alla fluorescenza [16].

D'altro canto, l'elevata concentrazione, richiesta per un efficiente trasferimento di energia di Dexter, comporta il cosiddetto *quenching di concentrazione* dovuto alle forti interazioni bimolecolari a livelli elevati di drogaggio. Quindi, sarebbe auspicabile che il fosforo prescelto permetta un completo trasferimento tra l'ospitante e il drogante e contemporaneamente abbia un self-quenching trascurabile anche a elevate concentrazioni di drogaggio. Ciò si può ottenere introducendo spaziatori stericamente ingombranti nelle molecole fosforescenti [17].

Altri svantaggi intrinseci dei materiali fosforescenti sono la saturazione dei siti di emissione a causa dei tempi di vita media eccessivamente lunghi e l'*annichilazione tripletto-tripletto*.

Un'altra soluzione per superare il limite dello 0.25 è quello di utilizzare come emettitore dei complessi contenenti un lantanide e che sono formati essenzialmente da un legante e uno ione. Questi complessi sono caratterizzati dal fatto che, quando, per effetto della ricombinazione elettrone-lacuna, si formano stati eccitati di singoletto e di tripletto del legante, lo stato di singoletto decade in quello di tripletto tramite l'intersystem crossing. Dopodiché lo ione centrale viene eccitato per effetto del trasferimento di energia intramolecolare dallo stato di tripletto eccitato più basso del legante. Quindi, sia gli eccitoni di singoletto che quelli di tripletto formati dalla ricombinazione elettrone-lacuna contribuiscono all'emissione dello ione. Oltre all'evidente vantaggio di superare il suddetto limite di 0.25, c'è l'ulteriore vantaggio che le bande di emissione degli ioni dei lantanidi sono molto strette, garantendo una certa monocromaticità di emissione utile nei display a colori [18].

2.3.4. Estrazione del fotone

Con l'efficienza di elettroluminescenza siamo arrivati all'emissione di luce (cfr. Fig. 2.8). In realtà quella prodotta fino a questo punto è la luce emessa dal "bulk" del dispositivo. Ai fini pratici, per un display, quello che conta è la luce emessa all'esterno. In altre parole, una parte della radiazione emessa dagli eccitoni che decadono potrebbe andare perduta per perdite interne al dispositivo, come riflessioni interne. La quantità η_3 rappresenta il rapporto tra la luce emessa all'esterno e la luce emessa nel bulk. In successioni di film sottili, quali sono i

dispositivi OLED, l'intrappolamento della luce per riflessione interna è purtroppo praticamente inevitabile. Una buona stima di queste perdite è data dalla quantità $1/2n^2$, con n indice di rifrazione dei materiali in gioco (perdite di Fresnel). Stimando $n = 1.6$ per molti materiali organici, si ha che queste perdite sono circa del 20% ($1/2n^2 = 0.2$). quindi, approssimativamente $\eta_3 = 0.8$.

2.3.5. Efficienza interna ed esterna e considerazioni generali

Possiamo riassumere come segue gli stadi fondamentali che determinano il meccanismo di funzionamento dell'OLED, indicando per ciascuno il fattore che ne descrive le prestazioni e che contribuisce a determinare l'efficienza complessiva:

1. Iniezione, da parte di due elettrodi, di cariche di segno opposto nel materiale attivo, tramite l'applicazione di un opportuno potenziale, con conseguente formazione di polaroni positivi e negativi.
2. Trasporto dei polaroni positivi e negativi in direzione opposta: i positivi verso il catodo metallico ed i negativi verso l'anodo trasparente (ITO).
3. Ricombinazione di polaroni di segno opposto nello stato eccitato neutro costituito dall'eccitone (γ).
4. Formazione di eccitoni di singoletto e di tripletto (η_1).
5. Decadimento radiativo degli eccitoni di singoletto allo stato fondamentale con emissione di un fotone (η_2).
6. Trasporto del fotone all'esterno del dispositivo (η_3).

I primi cinque stadi contribuiscono all'efficienza quantica interna di elettroluminescenza, η_{int} , definita come il rapporto tra il numero di fotoni emessi nel dispositivo e il numero apparente di cariche iniettate nello stesso:

$$\eta_{int} = \gamma \eta_1 \eta_2 \quad (2.5)$$

Di questi fotoni emessi, in realtà, solo una parte esce all'esterno del dispositivo, per cui si definisce anche un'efficienza quantica esterna di elettroluminescenza, η_{ext} , come il rapporto tra il numero di fotoni emessi all'esterno del dispositivo e il numero apparente di cariche iniettate nello stesso:

$$\eta_{ext} = \gamma \eta_1 \eta_2 \eta_3 = \eta_{int} \eta_3 \quad (2.6)$$

Definendo l'efficienza energetica interna, η_E , come il rapporto tra l'energia della luce emessa all'interno del dispositivo (energia radiante) e l'energia elettrica applicata, essa è legata all'efficienza quantica interna, η_{int} , dalla seguente relazione:

$$\eta_E = \eta_{int}(\epsilon_p/eV) \quad (2.7)$$

dove ϵ_p denota l'energia del fotone emesso, V è il potenziale applicato, ed e rappresenta la carica elettrica elementare.

Da quanto fin qui detto si deduce, quindi, che gli elementi che determinano elevate efficienze di elettroluminescenza possono essere riassunti in quattro punti:

1. Ottenere un fattore di bilanciamento di carica prossimo all'unità è il requisito più importante. Ci si aspetta di avere $\gamma = 1$ usando strutture multistrato.
2. Il massimo valore per l'efficienza di produzione di eccitoni di singoletto η_1 è 1/4 in base alla statistica di spin per la produzione di stati di singoletto (emissivi) e di tripletto (non emissivi) dalla ricombinazione di carica. Si assume che questo valore risulti indipendente sia dalla struttura del dispositivo sia dai materiali molecolari usati.
3. L'efficienza quantica di fluorescenza η_2 è principalmente governata dalla natura elettronica intrinseca dei materiali molecolari usati. Pertanto è fondamentale un'accurata scelta dei centri emissivi. Inoltre, in alcuni casi, eventuali processi di "quenching" degli eccitoni di singoletto potrebbero causare una diminuzione dell'efficienza quantica di fluorescenza.
4. Il fattore determinante l'efficienza energetica è ϵ_p/eV , il quale è minore dell'unità poichè parte dell'energia viene consumata prima della formazione degli eccitoni di singoletto a causa della resistenza all'iniezione e al trasporto di carica e parte a causa del rilassamento termico degli eccitoni di singoletto prodotti.

2.4. Elettroluminescenza e misure fotometriche

2.4.1. Elettroluminescenza e fotoluminescenza

L'elettroluminescenza è l'emissione di luce stimolata da energia elettrica che eccita il materiale emettente. Le proprietà di elettroluminescenza di un materiale organico costituiscono il primo fattore su cui basare la scelta del materiale emettitore nel diodo luminoso organico.

Col termine fotoluminescenza si intende invece la luminescenza di un materiale eccitato con radiazione visibile o ultravioletta. La fotoluminescenza è senza dubbio il processo più utile per studiare il comportamento fondamentale di un materiale luminescente, perchè esso

consente (tra tutte le forme di luminescenza) il miglior controllo sulle condizioni di eccitazione. Per questo motivo, la fotoluminescenza è fondamentale per le misure fotometriche in generale, per la caratterizzazione di un OLED in particolare.

Le proprietà di ogni sistema luminescente che possono essere misurate sperimentalmente in maniera diretta sono:

- Spettro di assorbimento
- Spettro di emissione
- Spettro di eccitazione
- Vita media
- Efficienza quantica

2.4.2. Spettro di assorbimento

L'assorbimento di un fotone in un atomo comporta l'eccitazione di un elettrone da un livello energetico di energia E_1 ad un livello di energia E_2 ($E_2 > E_1$). Il fenomeno è governato dalla relazione di Einstein

$$h\nu = hc/\lambda = E_2 - E_1 = \Delta E_{el} \quad (2.8)$$

dove ν , λ e c sono la frequenza, la lunghezza d'onda e la velocità del fotone assorbito, e h è la costante di Planck. La quantità $h\nu$ è l'energia del fotone.

Nelle molecole, ai livelli energetici elettronici si sovrappongono i livelli energetici vibrazionali e rotazionali. La formula di Einstein diventa

$$h\nu = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (2.9)$$

La relazione di Einstein mostra che esiste una selezione sulle frequenze (o lunghezze d'onda) che un materiale può assorbire. Sarà assorbita solo radiazione la cui frequenza conferisce ai fotoni un'energia pari alla spaziatura tra due livelli energetici accessibili alla molecola.

Lo spettro di assorbimento, disegnato in funzione della ν (o della λ) della radiazione incidente, presenterà quindi dei picchi, le cosiddette *righe di assorbimento*. Nel caso di atomi si hanno delle righe di assorbimento a frequenze molto ben determinate, in linea di principio di larghezza nulla (in realtà esiste ed è sempre presente il fenomeno dell'*allargamento di riga*, dovuto a varie cause), corrispondenti a transizioni dell'atomo tra livelli elettronici. In molecole, in particolare in molecole organiche poliatomiche, le righe corrispondenti a transizioni elettroniche sono allargate, e presentano una "struttura fine", a causa dello spettro vibrazionale corrispondente a ciascun livello elettronico coinvolto nella transizione. Lo stesso

(allargamento e struttura fine), a sua volta, avviene per le righe dovute alle transizioni vibrazionali a causa dello spettro rotazionale (si tenga presente che, considerando la spaziatura tra livelli elettronici, vibrazionali o rotazionali adiacenti, vale in genere la relazione: $\Delta E_{\text{rot}} \ll \Delta E_{\text{vib}} \ll \Delta E_{\text{el}}$).

Se le molecole costituiscono una struttura cristallina, o un film, o nel caso di polimeri, invece di livelli discreti si ha una struttura energetica a bande; esistono cioè intervalli di energia accessibili agli elettroni del composto invece di valori “puntuali” di energia. Nel caso di film sottili di molecole organiche, in particolare, la letteratura scientifica mostra che esiste una notevole corrispondenza tra le bande di assorbimento che si creano ed i livelli della singola molecola.

La misura dello spettro di assorbimento è concettualmente molto semplice (cfr. schema in Fig. 2.11). È sufficiente far incidere sul campione in esame una radiazione monocromatica di lunghezza d'onda fissata e di intensità nota I_0 . Misurando l'intensità della luce trasmessa, I_t , si possono definire alcune grandezze spettroscopiche:

$$T = I_t/I_0$$

Trasmittanza

$$A = \text{Log}_{10}(1/T) = \text{Log}_{10}(I_0/I_t)$$

Assorbanza

L'assorbanza è a volte chiamata anche *densità ottica* (*optical density*), o *estinzione*.

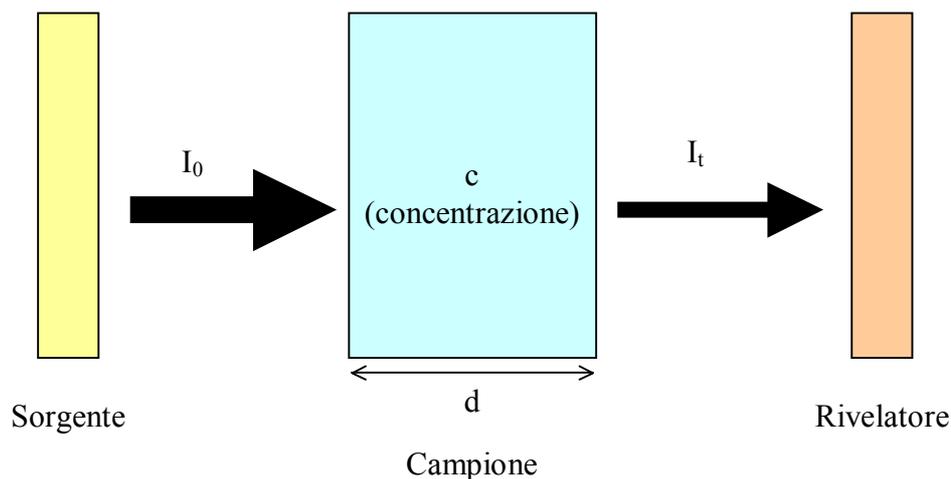


Fig. 2.11 Setup sperimentale schematico per la misura dello spettro di assorbimento.

È evidente che A , così definita, è legata allo spettro di assorbimento. Tuttavia l'assorbanza non è una caratteristica del materiale. Dato il materiale, infatti, com'è facilmente intuibile, l'assorbimento è tanto maggiore quanto maggiore è lo spessore del materiale; e per materiali non solidi, ma diluiti in soluzione (come può essere spesso nel caso di composti organici),

L'assorbimento aumenta anche con la concentrazione del materiale. Poichè l'intensità trasmessa diminuisce esponenzialmente con lo spessore d e la concentrazione c (espressa come concentrazione molare, moli/l), A risulta proporzionale a c e a d , e si ha:

$$A = \epsilon cd$$

Legge di Beer-Lambert

(l'assorbanza è definita col logaritmo proprio per avere questa relazione di proporzionalità rispetto a c e a d . Per convenzione la si definisce di solito col logaritmo in base 10 invece che in base naturale; ovviamente, se si usa la base naturale per il logaritmo che definisce A , vale ancora la legge di Beer-Lambert, semplicemente con ϵ ridefinito a meno di un fattore).

La grandezza ϵ definita dalla legge di Beer-Lambert è detta *coefficiente di estinzione molecolare* (*molecular extinction coefficient*; in una terminologia più recente è chiamata anche assorbività molare, *molar absorptivity*). Questo coefficiente è una *caratteristica del materiale* in esame. Esso può essere facilmente misurato dalla sua definizione, misurando I_t , una volta noti I_0 , c , d

$$\epsilon = (1/cd)A = (1/cd) \log_{10}(1/T) = (1/cd) \log_{10}(I_0/I_t) \quad (2.10)$$

Una volta che la misura venga ripetuta al variare della lunghezza d'onda della radiazione incidente nella regione spettrale di interesse, il coefficiente di estinzione molecolare viene preso come misura dello spettro di assorbimento.

Per capire il tipo di informazione che viene fornita dallo spettro di assorbimento, si può fare riferimento alla Fig. 2.12. Nella figura sono rappresentati i livelli vibrazionali di due diversi stati elettronici di singoletto delle molecole di cui si vuol misurare lo spettro di assorbimento. Per semplicità non sono riportati i livelli rotazionali (in realtà si può immaginare anche che la figura rappresenti i livelli rotazionali per due diversi livelli vibrazionali, il discorso è equivalente; quale tipo di livello è effettivamente coinvolto nelle transizioni dipende poi dalla lunghezza d'onda della radiazione eccitante; in effetti, alle frequenze ottiche sono di interesse le transizioni tra livelli elettronici e/o vibrazionali, mentre le transizioni tra livelli rotazionali possono essere osservate con radiazione nel range delle microonde).

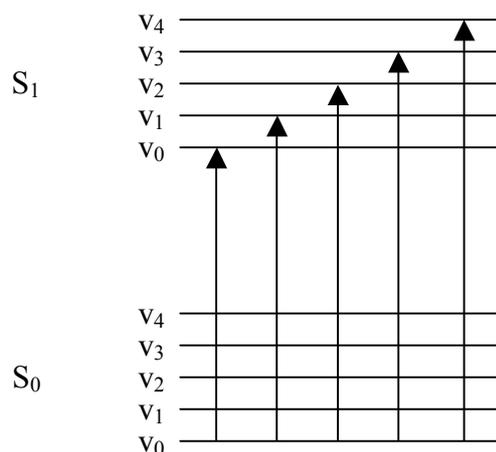


Fig. 2.12 Assorbimento dal livello fondamentale verso diversi livelli vibrazionali eccitati.

Supponendo che le molecole del materiale siano tutte (o quasi) nello stato fondamentale prima di essere eccitate dai fotoni incidenti (ipotesi legittima in un esperimento condotto a temperatura ambiente), al variare della lunghezza d'onda della radiazione eccitante si hanno transizioni verso livelli eccitati diversi (più alti quanto minore è la lunghezza d'onda), ma sempre dal livello fondamentale. Pertanto, *lo spettro di assorbimento fornisce un'informazione sullo spettro vibrazionale dello stato eccitato della molecola.*

2.4.3. Spettro di emissione

Per l'emissione di radiazione valgono discorsi del tutto analoghi a quelli fatti per l'assorbimento. Anche l'emissione è governata dalla relazione di Einstein, per cui anche lo spettro di emissione di una molecola presenterà una struttura a righe, allargate e con struttura fine, dovuta ai livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali.

Lo spettro di emissione è la proprietà che meglio caratterizza un materiale che debba essere usato per la realizzazione di dispositivi luminosi. Le misure di *fotoluminescenza* che vengono effettuate sugli OLED o semplicemente sui materiali che costituiscono lo strato emettitore sono appunto misure di spettro di emissione, con emissione stimolata dall'eccitazione (assorbimento) da parte di radiazione. La grandezza fisica che viene misurata è di solito direttamente l'intensità luminosa emessa su un determinato intervallo di lunghezze d'onda.

Per capire le caratteristiche di uno spettro di emissione, si può far riferimento al semplice modello di una molecola biatomica. In Fig. 2.13 sono rappresentati due stati elettronici con i relativi livelli vibrazionali, con le energie in funzione della distanza interatomica.

Ancora una volta, supponiamo che la molecola si trovi nello stato fondamentale prima di assorbire il fotone.

L'assorbimento porta la molecola dallo stato fondamentale S_0 allo stato eccitato S_1 . La transizione avviene in un tempo troppo breve (dell'ordine di $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) affinché i nuclei possano cambiare la loro distanza relativa. La transizione di assorbimento è allora rappresentata da una linea verticale nella figura (*principio di Franck-Condon*). Agli stati

elettronici eccitati compete, a parità di livello vibrazionale, una distanza interatomica maggiore che nello stato fondamentale. Dalla Fig. 2.13 appare chiaro che, a causa di ciò, la molecola tende con maggiore probabilità a transire verso livelli vibrazionali eccitati di S_1 piuttosto che verso il livello più basso. Intuitivamente, poiché allo stato elettronico eccitato corrisponde una distanza interatomica maggiore, e poiché la transizione è così rapida che i nuclei non hanno il tempo di correggere la distanza relativa, la molecola si ritrova “compressa”, e quindi con un’energia vibrazionale in eccesso.

Questa energia vibrazionale in eccesso è rapidamente ceduta alle molecole vicine in transizioni non radiative (fatta eccezione per il caso, che non è di nostro interesse, di molecole gassose isolate), e la molecola si porta così al livello vibrazionale più basso dello stato eccitato.

Da qui avviene il decadimento, e la conseguente emissione, o *fluorescenza*, verso i livelli vibrazionali dello stato elettronico fondamentale. Il tempo di fluorescenza dipende dalla vita media del livello eccitato da cui avviene il decadimento radiativo: tipicamente è dell’ordine di 10^{-8} s. Tuttavia, se il livello eccitato è metastabile (ad esempio uno stato di tripletto), il tempo di emissione può essere notevolmente più grande, in questo caso si parla di *fosforescenza*.

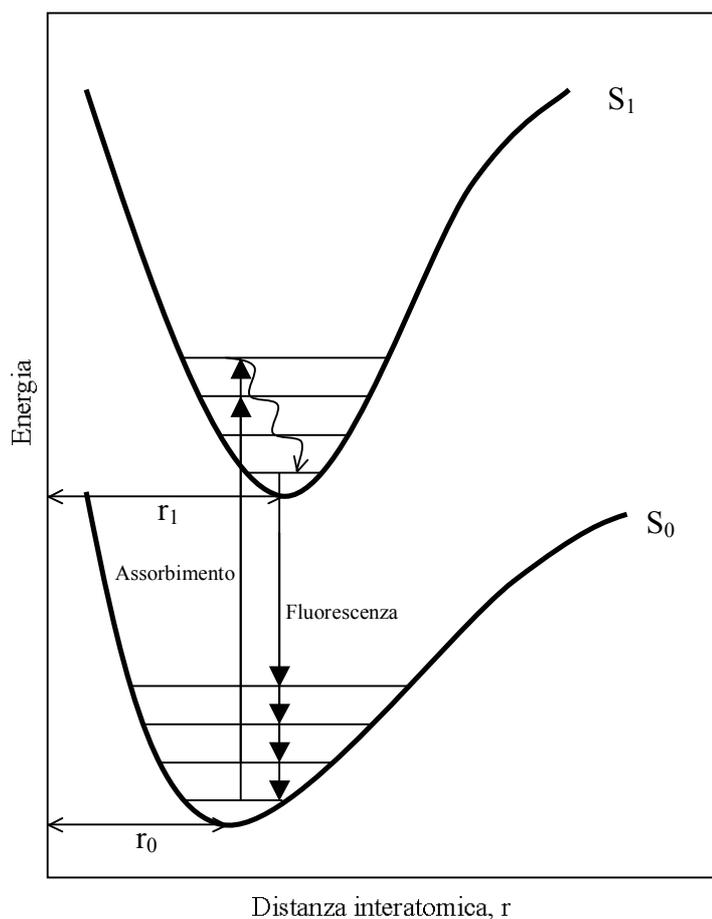


Fig. 2.13 Fluorescenza conseguente ad assorbimento di radiazione.

Da quanto detto si possono ricavare due caratteristiche fondamentali dello spettro di assorbimento.

La prima, è che le righe di emissione si trovano a lunghezze d'onda maggiori di quelle di assorbimento, perchè (con l'eccezione del caso di assorbimento verso il livello vibrazionale più basso dello stato S_1) dovute a transizioni con "salti" di energia minori che nel processo di assorbimento. Pertanto, per un dato materiale lo spettro di emissione è generalmente spostato verso le lunghezze d'onda più grandi rispetto a quello di assorbimento (*red shift*).

La seconda importante caratteristica è che, al contrario dello spettro di assorbimento, *lo spettro di emissione fornisce informazioni sullo spettro vibrazionale dello stato fondamentale della molecola*. Questo perchè i processi di decadimento radiativo avvengono dallo stesso stato (il livello vibrazionale più basso dello stato elettronico eccitato) verso i vari livelli vibrazionali dello stato fondamentale.

Un'ultima osservazione, sia per gli spettri di assorbimento che di emissione, si può fare sulle intensità relative dei picchi di assorbimento e emissione. La relazione di Einstein non dice niente su queste intensità (essa specifica solo a che frequenze può aversi emissione o assorbimento). La meccanica quantistica mostra che l'intensità di un picco corrispondente a una certa transizione, in emissione o in assorbimento, è legata alla sovrapposizione delle funzioni d'onda della molecola nei due stati coinvolti nella transizione.

2.4.4. Spettro di eccitazione, tempo di vita media, efficienza quantica

Oltre che dagli spettri di assorbimento e di emissione, un materiale luminescente può essere caratterizzato anche da altre proprietà. Queste proprietà sono comunque legate all'assorbimento e all'emissione, e sono quindi ricavabili da un'analisi dei relativi spettri.

L'intensità quantica di luminescenza (*luminescence quantum intensity*) è il rapporto tra il numero di fotoni emessi e il numero di fotoni assorbiti. Uno *spettro di eccitazione* si ottiene osservando la variazione dell'intensità quantica di luminescenza al variare della lunghezza d'onda di eccitazione.

Per molti materiali organici questa resa quantica è indipendente dalla lunghezza d'onda eccitante per via dell'alta efficienza dei processi di conversione interni dagli stati eccitati allo stato fondamentale. Altre molecole organiche, invece, mostrano delle variazioni dell'intensità quantica per l'eccitazione verso gli stati eccitati più alti. Per queste molecole, la misura dello spettro di eccitazione per soluzioni molto concentrate (per le quali quindi tutta la radiazione incidente è assorbita) è utile per studiare i processi di decadimento non radiativi dagli stati eccitati ad energia maggiore.

Si può inoltre dimostrare con semplici considerazioni che, nel caso di basso assorbimento ($\epsilon c d \ll 1$), lo spettro di eccitazione coincide con quello di assorbimento. Poichè l'evidenza sperimentale mostra che si possono misurare spettri di eccitazione per soluzioni molto più

diluite di quanto non si possa fare per gli spettri di assorbimento, questo implica che lo spettro di eccitazione può essere usato per misurare lo spettro di assorbimento quando la soluzione organica è talmente diluita da rendere impossibile la misura.

Infine, la misura dello spettro di eccitazione consente anche di stimare l'efficienza di trasferimento di energia tra molecole donatrici e accettrici.

Quando una molecola assorbe radiazione, essa può riemettere energia come fluorescenza. Einstein ha dimostrato che la probabilità di emissione spontanea da ogni stato eccitato è direttamente proporzionale alla corrispondente probabilità di assorbimento. Dunque, la probabilità di transizione spontanea radiativa, o probabilità per unità di tempo che un elettrone decada da un certo stato eccitato verso lo stato fondamentale (rate di emissione), K_F , deve poter essere ricavata dagli spettri di assorbimento e di emissione.

In effetti esistono delle relazioni integrali che legano K_F allo spettro di assorbimento, e in queste relazioni compare il numero d'onda ($1/\lambda$) medio dell'emissione, dove la media è ottenuta integrando sullo spettro di emissione.

L'inverso di K_F , $\tau_0 = K_F^{-1}$, rappresenta il tempo medio che l'elettrone passa nello stato eccitato in questione, ed è conosciuto come *vita media radiativa* dello stato eccitato. Questa quantità è calcolabile direttamente dagli spettri di assorbimento e di emissione misurati.

La vita media τ che si osserva, comunque, dipende dalla competizione tra processi radiativi e processi non radiativi. Se K_I è il rate di decadimento non radiativo dal più basso livello di S_1 a S_0 , la *vita media "osservata"* sarà

$$\tau = 1/(K_F + K_I) \quad (2.11)$$

Nelle molecole organiche fluorescenti, il rate K_I è scritto come $K_I = K_G + K_T$: K_G è il rate di decadimento non radiativo da S_1 a S_0 ; K_T è il rate di transizione non radiativa da S_1 al primo stato eccitato di tripletto, T_1 (*intersystem crossing*). Occorre considerare che le molecole che transiscono nello stato T_1 non contribuiscono comunque alla fluorescenza del dispositivo. Infatti lo stato di tripletto è metastabile: il decadimento verso lo stato fondamentale avviene o per processi non radiativi, oppure se avviene per processi radiativi si verifica su scale di tempi molto maggiori (fosforescenza).

Il tempo τ può essere misurato osservando il decadimento nel tempo della fluorescenza in seguito a un impulso di luce eccitante. La conoscenza di τ corrisponde alla conoscenza della somma $K_F + K_I$ e quindi alla conoscenza dei singoli rate se K_F è stato stimato a partire dagli spettri. Si possono così avere informazioni sulla competizione tra i processi di decadimento radiativi e quelli non radiativi del materiale organico luminescente.

L'efficienza quantica di fluorescenza (*quantum efficiency of fluorescence*), η_F , è definita come il rapporto tra il numero di fotoni di fluorescenza emessi e il numero di fotoni assorbiti, ed è dato da

$$\eta_F = K_F / (K_F + K_I) = \tau / \tau_0 \quad (2.12)$$

La precedente relazione mostra che l'efficienza quantica è calcolabile dai tempi di vita media, e quindi è nota una volta che si siano misurati gli spettri di assorbimento e di emissione.

2.4.5. Misure fotometriche su dispositivi luminescenti

La differenza fondamentale tra radiometria e fotometria consiste nel fatto che, per quest'ultima, tutte le grandezze sono "pesate" considerando la risposta spettrale dell'occhio umano.

Per questa sua peculiarità, la fotometria si configura di conseguenza come una scienza molto utile per la descrizione e la caratterizzazione di dispositivi o strumenti che producono segnali che possono essere percepiti dall'occhio umano. In fotometria, l'unità di misura fondamentale, è la candela, da cui tutte le altre derivano (vedi Appendice finale). Esse risultano, in generale, diverse da quelle radiometriche codificate nel Sistema Internazionale.

Nel nostro caso, per poter misurare le prestazioni fotometriche dei dispositivi realizzati confrontandole con i dati di letteratura, è stato necessario determinare la variazione dell'intensità del flusso luminoso per unità di superficie (luminanza) del nostro dispositivo in funzione della tensione applicata.

Questo tipo di misura richiede la disponibilità di un ricevitore integrale che consenta di rilevare l'energia assorbita simulando il comportamento dell'occhio umano. Secondo una metodologia ampiamente diffusa, si è fatto utilizzo di una sfera integratrice accoppiata ad un fotodiode. Questo sistema, opportunamente tarato di volta in volta in relazione allo spettro luminoso della sorgente considerata, è in grado di fornire l'intensità del flusso luminoso emesso da questa.

Allo stadio iniziale, questo tipo di soluzione fornisce informazioni "solo" sulla potenza (o flusso) radiante (watt) e non su quella luminosa (lumen). Per mettere in relazione le grandezze radiometriche e fotometriche si utilizza la definizione di lumen, secondo la quale 1 watt di radiazione emesso a 555,02 nm produce un flusso luminoso di 683 lumen. Se si definisce un fattore di conversione $K_M = 683 \text{ lm/W}$, si può passare dalla potenza irradiata Φ_e al flusso luminoso (Φ_v), moltiplicando semplicemente per la sensibilità dell'occhio umano e per il fattore di conversione:

$$\Phi_v = K_M \int_{380nm}^{780nm} \Phi_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (2.13)$$

dove $V(\lambda) \cong 1.019 e^{-285.4(\lambda-0.559)^2}$, è la funzione gaussiana che meglio approssima la curva fotopica normalizzata, e dove Φ_v e $\Phi_e(\lambda)$ sono rispettivamente una grandezza fotometrica e la corrispettiva grandezza radiometrica.

Per ottenere la luminanza del dispositivo misurata in candele/m² [cd/m²], bisogna partire dalla misura dell'intensità e non del flusso luminoso, utilizzando una sorgente calibrata in candele, in modo da avere il fattore di attenuazione della sfera integratrice in cui sia già compreso il fattore di conversione da lumen a candele.

Partendo dallo spettro della sorgente (Fig. 2.14), precedentemente misurato con l'ausilio di uno spettrometro, è possibile svincolarsi dalla risposta spettrale del fotodiodo ed utilizzare la curva fotopica.

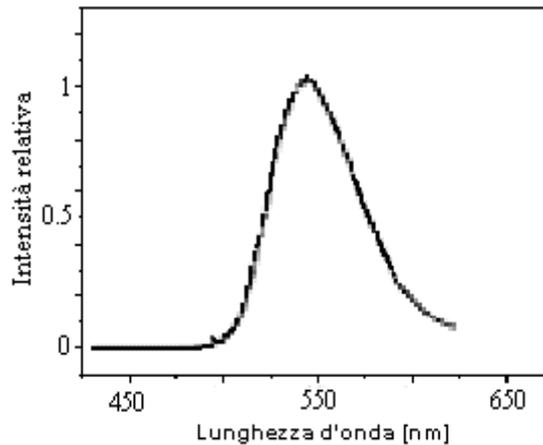


Fig. 2.14 Spettro dell'OLED con struttura ITO/TPD/ALQ3/Al

Dette $f(\lambda)$, $f_{\text{fotopica}}(\lambda)$ e $f_{\text{fotodiodo}}(\lambda)$ rispettivamente la curva spettrale del dispositivo, la risposta spettrale dell'occhio umano (Fig. 2.15) e la risposta spettrale del fotodiodo (Fig. 2.16), si procede come segue:

1. si esegue la convoluzione tra $f(\lambda)$ e $f_{\text{fotopica}}(\lambda)$, per ottenere la curva spettrale pesata secondo la sensibilità dell'occhio;
2. si esegue la convoluzione tra $f(\lambda)$ e $f_{\text{fotodiodo}}(\lambda)$, così da avere la curva spettrale pesata secondo la risposta spettrale del fotodiodo.

Impiegando i dati sperimentali ottenuti dalle misure di corrente del fotodiodo nella formula (2.13), si ricava che il risultato delle operazioni descritte è la valutazione della elettroluminescenza (EL):

$$EL[cd] = F_{ATT} K_M \int_{380nm}^{780nm} \left(\frac{I_{\text{fotodiodo}}}{\int_{\Delta\lambda} f(\lambda) f_{\text{fotodiodo}}(\lambda) d\lambda} \right) f(\lambda) f_{\text{fotopica}}(\lambda) d\lambda \quad (2.14)$$

dove $I_{\text{fotodiode}}$ è il dato misurato dal picoamperometro collegato al fotodiode ed F_{ATT} è il fattore di attenuazione della sfera integratrice. In forma più sintetica:

$$EL[\text{cd}] = I_{\text{fotodiode}} F_{\text{conversione}} \quad (2.15)$$

dove il fattore $F_{\text{conversione}}$ risulta essere una costante una volta fissato il dispositivo da caratterizzare e il setup sperimentale.

L'intensità del flusso su unità di superficie (cd/m^2) si ottiene semplicemente dividendo il risultato della (2.15) per l'area del dispositivo.

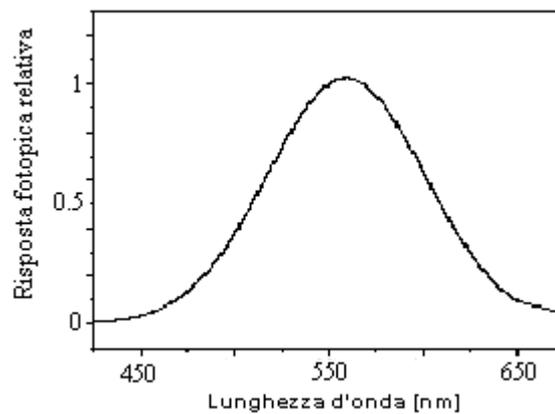


Fig. 2.15 Risposta spettrale dell'occhio umano (fotopica).

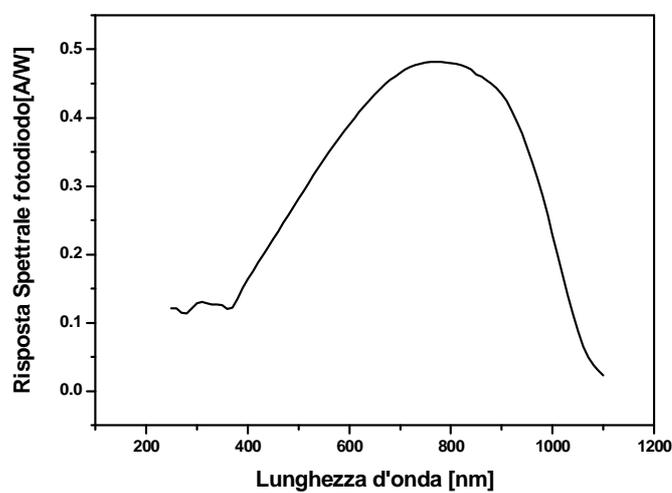


Fig. 2.16 Risposta spettrale del fotodiode.

2.5. Tecnologia OLED

Come ricordato già nel Capitolo 1, esistono molti approcci alla tecnologia OLED. Quasi ogni gruppo di ricerca, che ha investito in tale tecnologia, ha messo a punto materiali, tecniche e metodologie diverse, applicando e sviluppando quanto iniziato dal Tang e Van Slyke per le piccole molecole e Burroughes per i polimeri [1][19].

Per arrivare alla commercializzazione della tecnologia OLED, sono state identificate anche altre necessità, legate alla configurazione, alle problematiche di processo e soprattutto alla degradazione dei materiali organici, che richiede un processo di incapsulamento dei dispositivi. Quest'ultimo argomento sarà trattato in dettaglio nel capitolo 5.

Illustriamo qui alcuni aspetti legati ai diversi approcci tecnologici ed alle diverse configurazioni per l'OLED, nell'ottica del loro utilizzo nei display ultrapiatti.

2.5.1. OLED a piccole molecole: Small Molecule OLED (SMOLED)

La tecnologia delle piccole molecole prevede l'uso di monomeri ed oligomeri quali strati attivi dei dispositivi, in genere per tutte le funzionalità del dispositivo.

La struttura base prevede due soli materiali organici, un HTL ed un ETL che di solito è anche lo strato luminescente. I materiali più utilizzati per questi strati sono rispettivamente la TPD (*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) e l'Alq₃ (*Tris*(8-hydroxyquinolinolato)aluminium).

Le piccole molecole vengono prevalentemente depositate per evaporazione o sublimazione in vuoto (10^{-7} - 10^{-8} mbar) tramite riscaldamento per effetto Joule, potendo depositare su substrati anche a temperatura ambiente (Fig. 2.17) e potendo depositare anche più sostanze contemporaneamente (coevaporazione) nel caso si debba drogare qualche strato per adattare l'emissione ad una certa lunghezza d'onda. La struttura del materiale depositato è amorfa, quindi è possibile utilizzare quasi ogni tipo di materiale come substrato con pochi problemi di adesione e di adattamento alla rugosità delle superfici.

Nell'evaporazione per effetto Joule, i materiali sono posti in un crogiuolo resistivo (Tungsteno, Molibdeno, ecc.) che viene riscaldato dal passaggio di una corrente, fornitagli tramite opportuni passanti elettrici da vuoto (sorgente Joule), fino ad arrivare alla temperatura di fusione del materiale da evaporare. Gli atomi del materiale organico con energia cinetica sufficiente raggiungono il substrato, posto direttamente sopra il crogiuolo, formando un film sottile. La distanza tra il crogiuolo ed il substrato dipende da due diverse esigenze: l'uniformità del film e il rate di crescita.

I rate di crescita dipendono dal materiale evaporato. I materiali organici, essendo "delicati", richiedono rate di crescita molto bassi, dell'ordine generalmente di 1-2 Å/s.

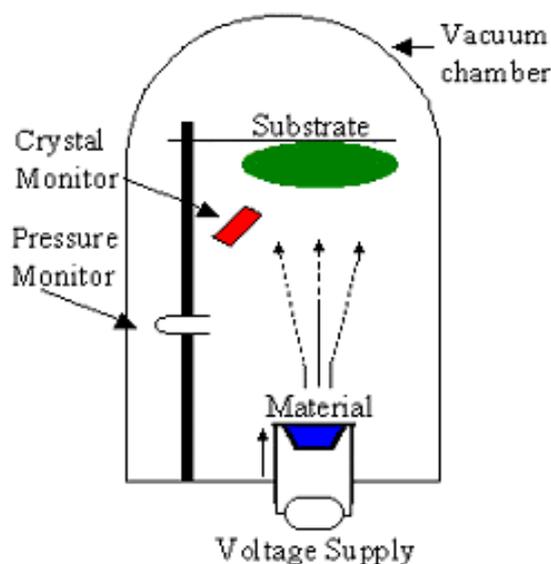


Fig. 2.17 Schema di camera per evaporazione.

L'evaporazione permette di realizzare materiali molto puri, con spessori ben controllati ed omogenei e con bassa rugosità superficiale; qualche problema è posto dall'uso di substrati di grande area, dovendo realizzare camere da vuoto adatte ad accoglierli.

Un problema di queste sostanze è una certa instabilità termodinamica, dovuta alla bassa temperatura di transizione vetrosa, che ne causa la progressiva cristallizzazione nel tempo, riducendo fortemente le prestazioni dei dispositivi. Tale fenomeno è inoltre accelerato da alte temperature di processo, che quindi devono essere ben controllate.

Uno dei due elettrodi del dispositivo è generalmente un metallo che viene depositato tramite evaporazione da fascio elettronico (e-beam, Fig. 2.18). Un fascio di elettroni prodotto da un filamento di tungsteno, a cui è applicata una tensione dell'ordine di alcuni volt, ed accelerato da una tensione dell'ordine di diversi kilovolt, viene indirizzato da un campo magnetico sul materiale da evaporare posto in un crogiuolo. La tecnica e-beam è troppo invasiva perché possa essere utilizzata nel caso degli organici, generalmente la si adopera per i metalli.

Lo svantaggio principale della tecnologia "a basso peso molecolare" consiste negli alti costi di processo legati all'uso di strumentazione da alto vuoto (10^{-7} - 10^{-8} mbar).

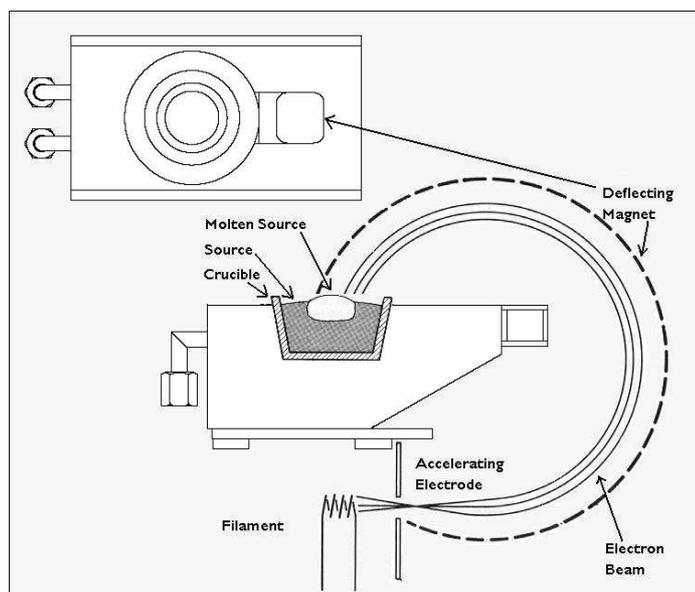


Fig. 2.18 Schema del processo di evaporazione per e-beam.

2.5.2. OLED polimerici: Polymer LED (PLED)

L'instabilità termodinamica dei materiali organici a basso peso molecolare ha indotto la necessità di valutare l'impiego di composti ad alto peso molecolare, i polimeri, più stabili, facilmente lavorabili mediante tecniche da soluzione al fine di ottenere film di alta qualità e di spessore controllato.

I sistemi polimerici, infatti, possiedono una migliore stabilità termica e possono essere lavorati a basso costo a temperatura ambiente, con tecniche che non richiedono camere da vuoto. In particolare, le tecniche di deposizione più utilizzate sono lo spin-coating e l'ink-jet printing.

Lo spin-coating (Fig. 2.19) consiste nel depositare una soluzione organica di concentrazione voluta su un substrato, che viene poi posto in rapida rotazione; in funzione della viscosità della soluzione, dell'accelerazione, della velocità e del tempo di rotazione il materiale si deposita omogeneamente sul campione in film di alta qualità con spessore desiderato, tipicamente nell'intervallo 20-200 nm.

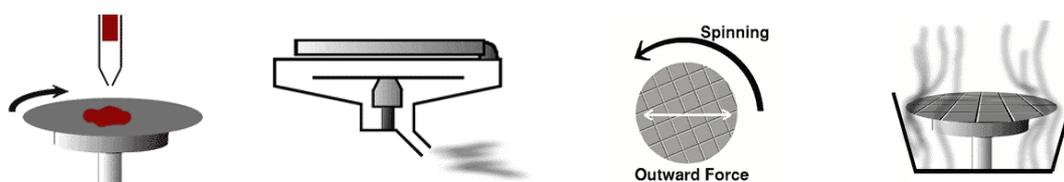


Fig. 2.19 Rappresentazione schematica di un processo di spin coating: ricopertura del substrato con il materiale, accelerazione, rotazione, decelerazione.

L'introduzione di rampe di decelerazione è consigliabile al fine di favorire un'evaporazione omogenea del solvente residuo. Il processo di spinning può infatti essere

ricondotto a due fasi fondamentali; nella prima le forze viscoso influenzano il comportamento reologico della soluzione, nella seconda la tensione di vapore del solvente determina la formazione del film organico.

Un problema di questa tecnica consiste nell'uso di solventi. Infatti, dovendo depositare generalmente una sequenza di layer, si devono utilizzare sostanze che non attacchino o danneggino i materiali già presenti sul substrato.

La tecnica ink-jet printing adottata è assolutamente analoga a quella utilizzata nelle comuni stampanti da ufficio: delle micro-gocce di un opportuno inchiostro vengono generate e lanciate sul substrato in lavorazione, depositandole nei punti desiderati. In tal modo si riesce a riprodurre una qualsiasi geometria per i dispositivi, operando anche ad alte velocità di realizzazione ed inoltre con un notevole risparmio di materiale utilizzato (si depositano solo le quantità volute).

Un problema è costituito dalle dimensioni e dal controllo delle gocce, che devono essere molto piccole ed essere dirette con estrema precisione nei punti di deposizione; attualmente le dimensioni minime delle gocce sono di alcuni micron [6] e per il controllo si adottano tecniche di osservazione tramite telecamera della deposizione con riadattamento automatico delle condizioni.

Tra i polimeri più utilizzati per gli OLED ricordiamo il PPV (poli(p-fenilenevinilene)), il PVK (polivinilcarbazolo), i polifluoreni, il (poli(3,4)etilendiossiofene drogato con polistirenesulfonato), la polianilina.

2.5.2.1. Principi base della bagnabilità

Ogni qualvolta si preveda la deposizione di una soluzione su un substrato è importante, ai fini dell'ottimizzazione del processo, lo studio della bagnabilità del sistema. Tale studio diviene di fondamentale importanza in tecniche quali lo spin coating dove la realizzazione di film polimerici avviene mediante diffusione di soluzioni organiche su substrati in rotazione.

Il fattore principale nel processo di bagnabilità è rappresentato dalla tensione superficiale dei vari componenti.

La tensione superficiale, agendo parallelamente alla superficie, è in relazione al tipo di attrazione tra le molecole di superficie. Essa è ancora più forte sugli angoli e sugli spigoli, per la ridotta contiguità degli strati presenti. In questo contesto è importante stabilire il tipo d'interazione che si instaura tra le molecole: Van der Waals (2 kcal/mole), ponti a idrogeno (6 kcal/mole) e forze ioniche (20 kcal/mole). La tensione superficiale di un liquido o di un solido, può essere determinata misurando l'angolo di contatto, cioè l'angolo che il bordo di una goccia di soluzione presenta quando è appoggiata su una superficie solida liscia. Una buona bagnabilità può essere direttamente relazionata alla dimensione dell'angolo di contatto.

Molti polimeri sono idrofobici e sono definiti "non bagnabili", ma tale proprietà può essere migliorata mediante trattamento con plasma freddo. Come regola generale, una bagnabilità

accettabile è ottenuta quando l'energia superficiale del solido è approssimativamente 10 mN/m più grande della tensione superficiale del liquido.

Nella realizzazione di strutture polimeriche per deposizione da solventi organici, lo studio delle tensioni superficiali che si instaurano all'interfaccia tra i diversi materiali assume un'importanza tale da governare l'intero processo di deposizione.

La bagnabilità, che è la capacità di un liquido di distribuirsi sulla superficie di un solido, è determinata, infatti, oltre che delle rispettive tensioni superficiali dei materiali interessati, anche delle forze di adesione all'interfaccia: tensione interfacciale. Maggiori sono le forze di adesione tra i due mezzi e minore sarà la tensione interfacciale. La bagnabilità di una superficie dipende quindi dalla tensione superficiale del liquido, dalla tensione superficiale del solido e dalla tensione interfacciale. È fondamentale conoscere tali grandezze al fine di valutare la compatibilità dei materiali impiegati e di scegliere le opportune condizioni operative. Nella tecnica dello spin-coating in cui un polimero viene depositato su un substrato per spinning di una soluzione organica, lo studio della bagnabilità appare come uno step fondamentale per la scelta dei solventi e della preparazione dei substrati stessi. Essendo la bagnabilità, quindi, la capacità di una soluzione di fluire e diffondersi durante il processo di spinning, essa può essere stimata mediante misura dell'angolo di contatto che si forma all'interfaccia tra un solido e un liquido (Fig. 2.20).

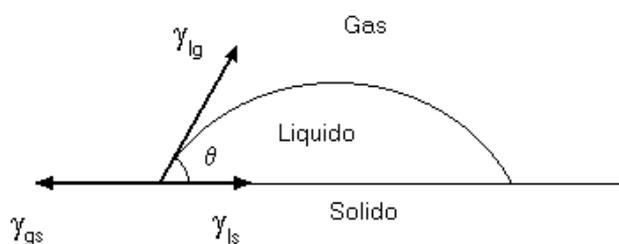


Fig. 2.20 Definizione di angolo di contatto, θ .

In generale, se l'angolo di contatto si trova tra 0 e 90° il sistema bagna la superficie, se l'angolo è tra 90° e 180° il sistema non bagna la superficie. L'angolo di contatto si determina da un bilancio delle tensioni superficiali all'interfaccia, in accordo con l'equazione di Young-Dupre:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos\theta \quad (2.16)$$

dove γ_{gs} è la tensione superficiale del solido in un particolare ambiente, γ_{ls} è l'energia dell'interfaccia tra solido e liquido e γ_{lg} è la tensione superficiale del liquido nello stesso ambiente.

In termini termodinamici, una buona bagnabilità si ha se c'è una diminuzione netta dell'energia libera totale quando si forma la nuova interfaccia tra il liquido e il solido. Se ad esempio il liquido ha un'alta tensione superficiale esso tenderà ad assumere la forma sferica e

di conseguenza non si spanderà sul solido. Per bagnare un substrato a contatto in modo corretto sarà quindi necessario avere un liquido con una tensione superficiale opportunamente minore di quella del substrato.

2.5.3. OLED bottom emitting.

L'emissione di luce di OLED convenzionali, che consistono di vetro ricoperto da un elettrodo trasparente su cui sono depositati gli strati organici e il catodo, avviene verso il basso attraverso il contatto inferiore ed il substrato (bottom-emitting).

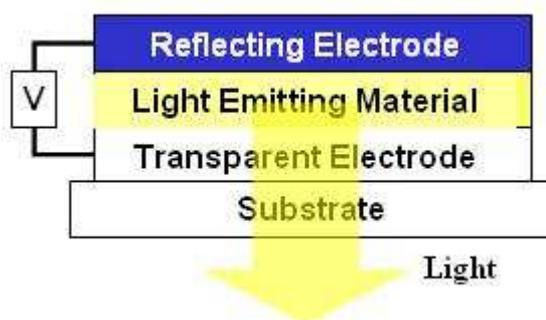


Fig. 2.21 Sezione di un OLED bottom emitting.

Evidentemente, anche l'elettrodo depositato direttamente sul substrato deve essere trasparente: per tale ragione il materiale generalmente utilizzato è l'ossido di indio e stagno (Indium Tin Oxide: ITO), per le sue proprietà di conduzione (resistività circa $10^{-4} \Omega\text{cm}$) e trasparenza (oltre il 90% di trasmittanza nel visibile); poiché l'ITO ha una funzione lavoro piuttosto alta (4.7 eV) esso è utilizzato come anodo dell'OLED, dato che ciò permette un buon accordo con le bande energetiche dell'HTL per l'iniezione di lacune.

Per il catodo, per semplificare il processo, spesso è stato utilizzato l'alluminio, ma metalli e leghe a bassa funzione lavoro (Ca, K, Mg:Ag, Al:Li) facilitano l'iniezione di elettroni nell'ETL, abbassando la tensione di soglia [2].

Per la facile reperibilità di substrati di vetro con già depositato uno strato di ITO, eredità dell'industria delle celle fotovoltaiche, i primi dispositivi realizzati possedevano questa configurazione. Nel caso si vogliano utilizzare substrati plastici e flessibili, l'industria ha messo a punto la deposizione di ITO di buona qualità anche su plastica trasparente (polietilene tereftalato, PET, in primo luogo).

Questa architettura semplifica il processo di fabbricazione, perché gli strati organici vengono ad essere realizzati in sequenza sopra l'anodo, con l'eventuale patterning di quest'ultimo già effettuato.

Sopra gli strati organici viene depositato il catodo, in genere per evaporazione; per definire le aree di contatto si usano delle maschere per evaporazione (shadow mask).

Se si realizzano display a colori, per ciascun pixel devono essere previsti tre sub-pixel che emettano nel rosso, nel verde e nel blu (RGB: red, green, blue); per definire le aree emettenti di ciascuno, si possono utilizzare varie tecniche: tre OLED affiancati nei tre colori, tre OLED trasparenti sovrapposti, tre OLED bianchi con filtri del colore adatto [3] (Fig. 2.22). Nel primo caso, gli strati organici luminescenti nei tre colori devono essere depositati nelle corrette posizioni tramite shadow mask con aperture micrometriche; nel secondo, si deve trovare il modo di depositare e patternare degli elettrodi trasparenti sopra organici già depositati, rischiando di degradare i materiali; nel terzo, bisogna preparare i substrati prima della deposizione dell'ITO con i filtri nelle posizioni corrette, ma gli organici (che generano solo luce bianca) possono essere depositati senza maschere. Ciascun metodo presenta proprie difficoltà di processo.

In ogni caso, accanto a ciascun OLED deve essere lasciato dello spazio per le connessioni e l'elettronica di pilotaggio. Grossa parte del display è quindi costituita da area che non luminesce, il rapporto di apertura (area emittente diviso l'area totale del pixel) è minore di uno. Per ottenere la luminosità media voluta per il display, gli OLED devono perciò emettere di più, per compensare l'area buia. E nel caso si voglia costruire un display a matrice attiva, non è possibile realizzare per primi gli OLED, perché i processi di produzione dei dispositivi elettronici che costituiscono il circuito dei pixel prevedono spesso delle fasi ad alta temperatura che danneggerebbero gli strati organici già presenti sul substrato.

Altra limitazione dell'approccio bottom emitting è la presenza di molte interfacce che la luce deve attraversare prima di uscire dai dispositivi: il disadattamento tra gli indici di rifrazione dei vari materiali fa perdere molta luce per le riflessioni interne (Fig. 2.23), arrivando ad oltre l'80% di luce persa [4], ed abbassando l'efficienza complessiva del dispositivo. Si devono prevedere strati di materiale o geometrie delle superfici che adattino tra loro gli indici di rifrazione o guidino la luce verso l'osservatore e permettano di recuperare parte della luce.

Una soluzione parziale potrebbe essere quella di utilizzare il catodo come specchio, per riflettere verso l'osservatore la luce emessa verso di esso, ma si è visto che potrebbe avere effetti migliori un catodo nero per diminuire la riflessione della luce ambientale ed aumentare il contrasto (Fig. 2.24) [5].

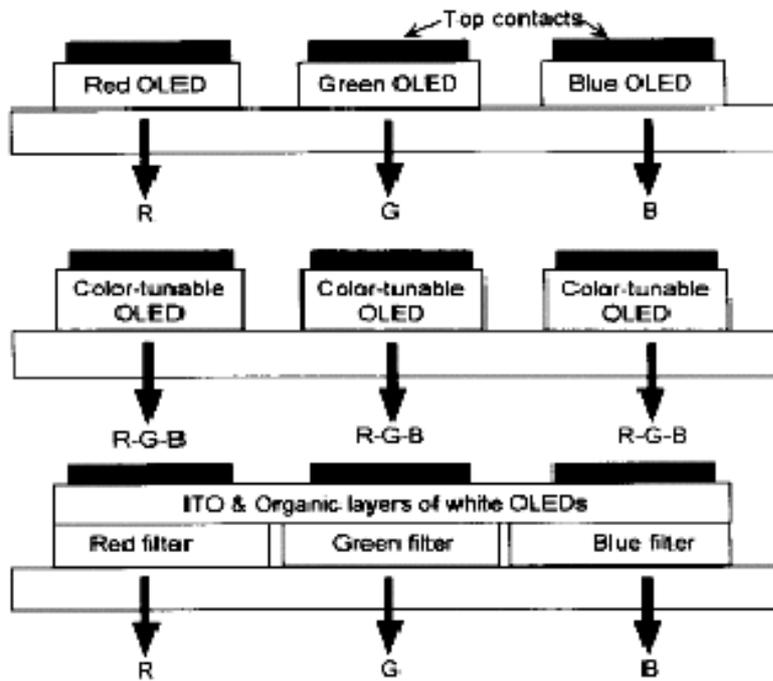


Fig. 2.22 Alcuni metodi di realizzazione per pixel bottom emitting a colori [3].

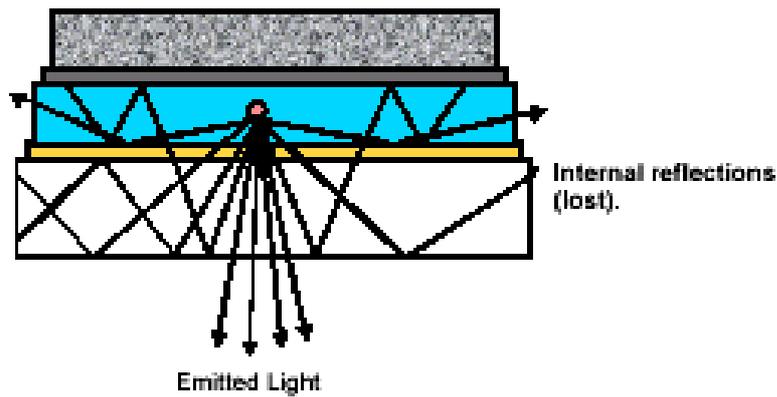


Fig. 2.23 Luce persa per riflessioni interne nell'OLED.

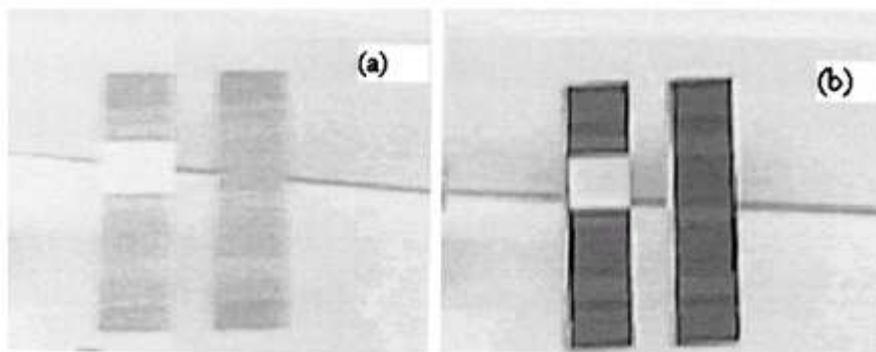


Fig. 2.24 OLED convenzionali (a) confrontati con dispositivi ad alto contrasto (b), nelle stesse condizioni di luce ambientale.

2.5.4. OLED top emitting.

Per superare alcune delle limitazioni viste finora per i dispositivi bottom emitting, si è pensato di realizzare OLED che non emettessero attraverso il substrato ma “verso l’alto”, con una configurazione appunto chiamata “top emitting”.

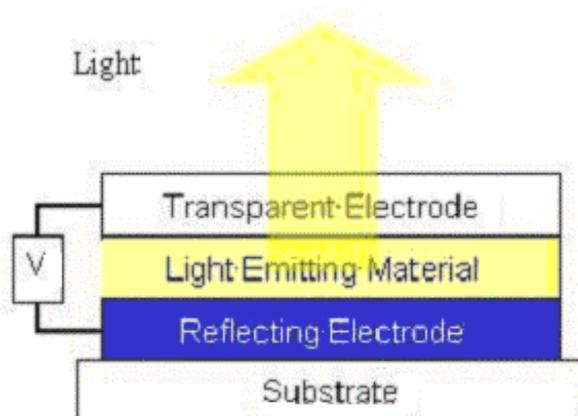


Fig. 2.25 Sezione di un OLED top emitting.

Poiché in questo caso non è necessario che il substrato sia trasparente, si possono utilizzare materiali come i metalli, o plastiche non trasparenti, od anche il silicio cristallino dei wafer; in questo caso si può applicare nella realizzazione dei display tutta la tecnologia dei circuiti ad altissima integrazione, ottenendo pixel di dimensioni molto ridotte e quindi risoluzioni altissime. Il silicio però non è né tecnicamente né economicamente utilizzabile per qualunque dimensione di display, dato che i wafer di silicio hanno dimensioni massime fino a 12 pollici, ed il loro costo non è affatto basso.

In sequenza, si realizza prima l’elettronica di pilotaggio dei pixel, che in tal modo non sottrae spazio all’area emittente, poi gli OLED, che possono ricoprire quasi interamente la superficie del display, con rapporti di apertura molto vicini ad uno.

La principale difficoltà nel realizzare i dispositivi top emitting è l’uso di un elettrodo superiore trasparente. Generalmente si deposita ITO, o un metallo sottile semitrasparente, al di sopra degli strati organici.

Purtroppo la deposizione di ITO è effettuata o per evaporazione tramite e-beam con il substrato riscaldato, oppure per sputtering, processo che può essere svolto a temperatura ambiente, ma che sottopone il campione ad un severo bombardamento da parte delle particelle in deposizione, con conseguente forte danneggiamento dei delicati materiali organici.

Per tale motivo, depositare l’ITO al di sopra degli strati organici può costituire un problema. Invece evaporare metalli può essere più agevole, utilizzando evaporazione per effetto Joule o e-beam, ma gli spessori in gioco sono molto piccoli affinché lo strato risulti trasparente, a seconda del materiale, si parla di pochi nanometri o frazioni. Avere il controllo di tali spessori sull’intera superficie di un display (anche parecchi decimetri quadri) non è affatto semplice. Anche per questo motivo, questa architettura degli OLED è adottata quasi

esclusivamente per realizzare microdisplay con dimensioni di pochi pollici di diagonale (si veda ad es. la fig. 1.14) per sistemi a proiezione o per osservazione diretta.

2.6. Il mercato degli OLED

Tutti i maggiori produttori di elettronica del mondo, sia di consumo sia industriale e militare, hanno investito molto nello sviluppo della tecnologia dei display OLED, proprio per le potenzialità che essi hanno in termini di semplicità di realizzazione, di basso consumo, di qualità dell'immagine, di applicabilità in molti prodotti.

Varie case produttrici (Samsung, Philips, Sony, Kodak, Seiko-Epson, Sanyo, TDK, Pioneer, Canon, ecc.) hanno in corso ricerche sui display a basso costo e consumo e ad alta luminosità, capaci di unire allo spessore ridotto (gli OLED non necessitano di retroilluminazione), la capacità di refresh richiesta dai video.

Sulla base di ciò è prevista una forte espansione del mercato dei display ad OLED nel giro di pochi anni, che li metterà inizialmente in forte concorrenza con la tecnologia LCD per tutte le applicazioni portatili e poi per quelle fisse.

Gli OLED inoltre faranno da "apripista" all'utilizzo di prodotti realizzati con dispositivi elettronici organici, il cui mercato è ancora agli inizi.

Aziende protagoniste nello sviluppo pre-industriale di Oled e classe di materiali utilizzata			
<i>Paese</i>	<i>Industria</i>	<i>Molecole a basso peso molecolare</i>	<i>Polimeri</i>
<i>Regno Unito</i>	<i>CDT</i>		<i>X</i>
<i>Germania</i>	<i>Covion</i>	<i>X</i>	<i>X</i>
	<i>Siemens</i>	<i>X</i>	<i>X</i>
<i>Olanda</i>	<i>Philips</i>		<i>X</i>
<i>Usa</i>	<i>Uniax</i>		<i>X</i>
	<i>Kodak</i>	<i>X</i>	
	<i>UDT</i>	<i>X</i>	
	<i>Lucent</i>		<i>X</i>
	<i>Fed Co.</i>	<i>X</i>	
<i>Giappone</i>	<i>Pioneer</i>	<i>X</i>	
	<i>NEC</i>	<i>X</i>	
	<i>TDK</i>	<i>X</i>	
	<i>Mitsubishi</i>	<i>X</i>	
	<i>Stanley</i>	<i>X</i>	
	<i>Sanyo</i>	<i>X</i>	
	<i>Idemitsu</i>	<i>X</i>	
<i>Corea</i>	<i>Luky Goldstar</i>	<i>X</i>	

Fig. 2.26 Alcune aziende impegnate nello sviluppo di tecnologia OLED.

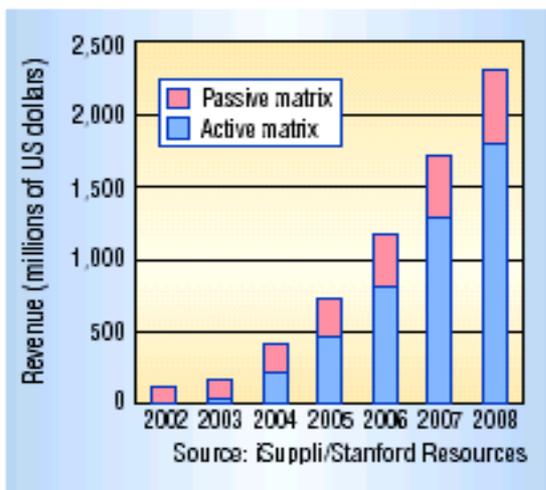


Fig. 2.27 Andamento del mercato dei display OLED nei prossimi anni [7].

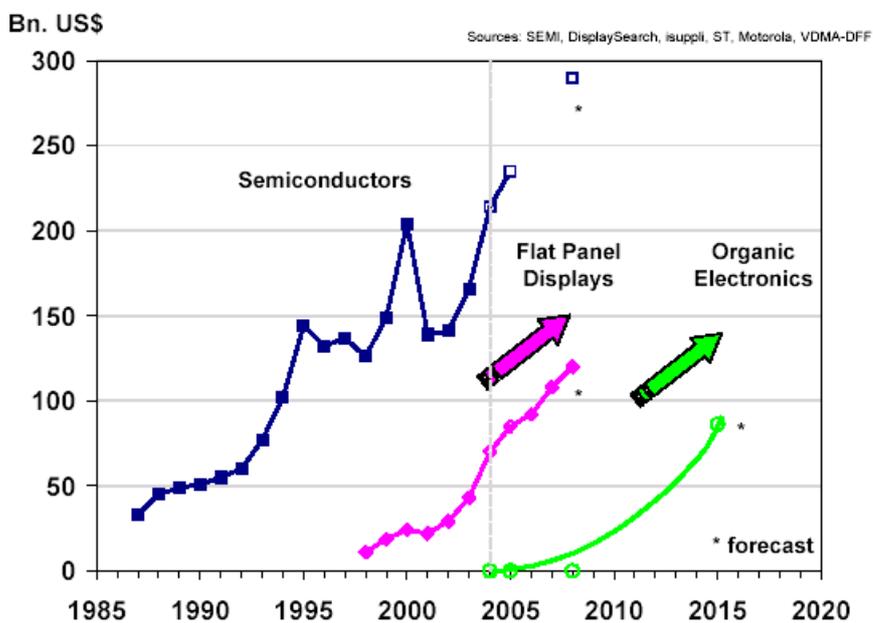


Fig. 2.28 Display piatti ed elettronica organica, mercato attuale e previsioni in miliardi di dollari [8].

2.7. Appendice 1: Unità fotometriche

La *Radiometria* è la scienza della misura della radiazione ottica, intesa come radiazione nell'intervallo spettrale che va dall'UV all'IR (λ da circa 1nm a 1mm).

La *Fotometria* è la scienza della misura della luce, definita come la radiazione elettromagnetica che è rivelabile dall'occhio umano (λ da circa 380nm a 830nm, ma sono valori indicativi).

La fotometria è quindi in tutto simile alla radiometria, fatta eccezione per il range spettrale di interesse. Ma la differenza fondamentale consiste nel fatto che, in fotometria, tutte le grandezze sono “pesate” considerando la risposta spettrale dell'occhio umano.

La *fotometria visuale* usa l'occhio umano come “rivelatore” di riferimento; la *fotometria fisica*, invece, usa o rivelatori ottici costruiti in modo da “simulare” la risposta dell'occhio umano, oppure si serve di “normale” radiometria accoppiata a metodi di calcolo per “pesare” risultati con la risposta spettrale dell'occhio umano.

Per il fatto che la fotometria si riferisce così fortemente alla risposta dell'occhio, essa è una scienza molto utile per la descrizione e la caratterizzazione di dispositivi o strumenti per i quali è importante sapere come vengono percepiti dall'occhio dei segnali luminosi prodotti dal dispositivo stesso.

Tuttavia, proprio perchè la fotometria fa riferimento all'occhio umano, le unità fotometriche sono alquanto differenti da quelle usate in radiometria e, in generale, nel sistema SI.

Le tabelle seguenti riportano schematicamente le grandezze fisiche e le rispettive unità di misura usate in radiometria e in fotometria, e ne riassumono le definizioni.

Tabella 2.1: **Grandezze radiometriche**

Grandezza fisica	Unità di misura
<u>Angolo solido</u> (ω)	Steradiante (sr)
<u>Energia</u> (Q)	Joule (J)
<u>Potenza</u> = dQ/dt (P)	Watt (W=J/s)
<u>Irradianza</u> , o <u>flusso di luce</u> : potenza incidente, <i>da tutte le direzioni</i> , per unità di superficie	W/m ²
<u>Intensità radiante</u> : potenza per unità di angolo solido: dP/d ω	W/sr
<u>Radianza</u> : potenza per unità di superficie e per unità di angolo solido	W/m ² sr

Tabella 2.2: **Grandezze fotometriche**

Grandezza fisica	Unità in radiometria	Unità in fotometria
Potenza, o <i>flusso luminoso (luminous flux)</i>	Watt (W)	Lumen (lm)
Irradianza, o <i>illuminanza (illuminance)</i> , o <i>illuminazione (illumination)</i>	W/m ²	lm/m ² = lux (lx)
Intensità radiante o <i>intensità luminosa (luminous intensity)</i>	W/sr	lm/sr = candela (cd)
Radianza, o <i>luminanza (luminance)</i> , o <i>luminosità (brightness)</i>	W/m ² sr	lm/m ² sr = cd/m ² = nit

Dalle definizioni e dalle conversioni si può capire come le unità fotometriche tengono conto della risposta dell'occhio umano tramite opportuni pesi.

In fotometria la candela è considerata l'unità di misura fondamentale: le altre sono da considerarsi unità derivate.

La definizione della candela aiuta a capire come le unità fotometriche tengono conto della risposta spettrale dell'occhio umano: *una candela è l'intensità luminosa, in una data direzione, di una sorgente che emette radiazione monocromatica di frequenza 540×10^{12} Hz e che ha un'intensità radiante in quella direzione di $1/683$ W/sr* (è questa l'ultima definizione, introdotta nel 1979 dalla XVI CGPM, *Conférence Générale des Poids et Mesures*, Conferenza Generale dei Pesi e delle Misure).

Il numero 1/683 risale a motivi storici. La frequenza presente nella definizione corrisponde alla lunghezza d'onda di 555 nm, nel verde: si tratta della lunghezza d'onda per cui l'occhio umano ha la massima sensibilità.

Sarebbe sbagliato concludere, dalla definizione, che $1 \text{ cd} = 1/683 \text{ W/sr}$, anche se c'è corrispondenza tra intensità luminosa e intensità radiante; oppure che $1 \text{ lm} = 1/683 \text{ W}$. Queste semplici conversioni sono corrette, ma *solo per $\lambda = 555 \text{ nm}$* .

Per altre componenti spettrali il fattore di conversione è diverso.

In questo senso, quindi, le unità fotometriche tengono conto della risposta dell'occhio umano: una sorgente emette con una determinata potenza ma l'occhio umano percepisce questa emissione con una diversa sensazione di "luminosità" a seconda della lunghezza d'onda della radiazione emessa. In altre parole, a parità di watt i lumen variano a seconda della lunghezza d'onda.

Si introduce così una funzione spettrale, $V(\lambda)$, detta *efficienza luminosa spettrale*, che tiene conto della risposta dell'occhio umano alle differenti componenti spettrali. Naturalmente la risposta di un occhio è diversa in ciascuna persona e la $V(\lambda)$ è quindi una risposta "media". La CIE (*Commission Internationale de L'Eclairage*, Commissione Internazionale

sull'Illuminazione) ha introdotto nel 1924 una forma convenzionale per la $V(\lambda)$ tuttora usata, riportata in Fig. 2.29. La curva $V(\lambda)$ è assunta essere nulla per $\lambda < 380\text{nm}$ e $\lambda > 830\text{nm}$, e massima (e uguale a 1) per $\lambda = 555\text{nm}$. Il suo andamento si basa su misure di sensibilità dell'occhio umano ai vari colori.

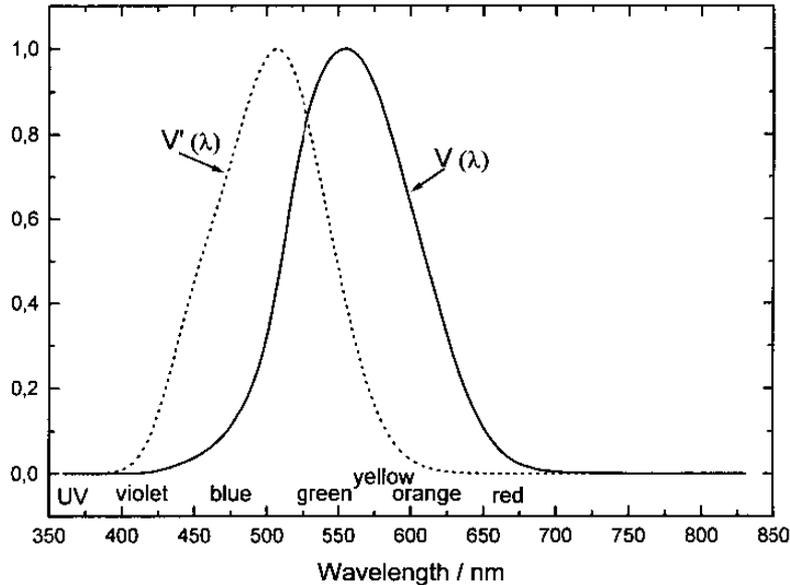


Fig. 2.29 Le funzioni spettrali $V(\lambda)$ e $V'(\lambda)$.

In realtà, come si vede dalla Fig. 2.29, si introduce anche una seconda curva $V'(\lambda)$, il cui massimo è a $\lambda = 507\text{ nm}$. In effetti la $V(\lambda)$ corrisponde alla risposta dell'occhio in condizioni di illuminazione normale (*visione fotopica*), mentre la $V'(\lambda)$ corrisponde alla risposta in condizione di bassa illuminazione (*visione scotopica*).

Per una sorgente monocromatica che emette una luce di lunghezza d'onda λ con potenza P in una certa direzione, un laser ad esempio, la “potenza fotometrica”, cioè la “potenza visuale”, pesata con l'occhio umano, è data semplicemente dal prodotto:

$$P \times V(\lambda) \times 683 \text{ lm/W};$$

Così, ad esempio, tenendo conto dell'andamento di $V(\lambda)$ (valori tabulati), si ha che per un laser di 5 mW:

se il laser emette con $\lambda = 670\text{ nm}$ (rosso), si hanno 0.11 lm;

se il laser emette con $\lambda = 635\text{ nm}$ (sempre rosso), si hanno 0.74 lm: appare 7 volte più luminoso!

Se la sorgente non è monocromatica, la conversione $W \rightarrow \text{lm}$ segue lo stesso principio, solo con un'integrale invece di una semplice moltiplicazione.

La luminanza (radianza, misurata in cd/m^2) è la quantità fotometrica più comunemente usata per determinare “quanto” luminoso appare un oggetto all'occhio umano. Come riferimento, è da tenere presente che l'occhio umano “giudica” “sufficiente” una luminanza di circa 100 cd/m^2 ($= 0.01 \text{ cd/cm}^2$).

2.8. Appendice 2: Colorimetria

Compito della colorimetria è specificare numericamente la *sensazione di colore* e per fare ciò deve limitarsi nel considerare l'attività del sistema visivo dell'uomo a quelle situazioni visive in cui il colore, detto *colore psicofisico*, è isolato dalle altre proprietà dell'oggetto colorato osservato, per esempio la lucidezza, la tessitura, ecc. Il colore psicofisico di una scena è riconducibile allo spettro di potenza della luce (componenti dello spettro e loro intensità relative) proveniente dalla scena, che colpisce la retina dell'occhio umano. Nella visione diurna (fotopica), la luce che cade sulla retina è *assorbita selettivamente* da tre tipi di coni con assorbimenti centrati rispettivamente sul *rosso*, sul *verde* e sul *blu*. La luce assorbita è convertita in segnali, i quali, dopo aver subito varie trasformazioni, giungono al cervello che li traduce in sensazione di colore. La *percezione* del colore è un processo più complesso della sensazione perché coinvolge anche gli aspetti emotivi e culturali dell'osservatore [20].

Ogni radiazione elettromagnetica può essere classificata mediante una terna di numeri che rappresentano le attivazioni dei tre tipi di coni. Queste terne di numeri godono di proprietà additiva lineare (leggi di Grassman) e sono efficacemente rappresentate da punti (vettori) in uno spazio tridimensionale, noto come *spazio del tristimolo*.

La specificazione del colore è pertanto rappresentabile in uno spazio tridimensionale i cui assi di riferimento possono essere definiti da tre colori fondamentali. Ciò è tipico dei riferimenti noti come RGB. Le terne di numeri che specificano il colore sono dette coordinate colorimetriche in analogia con le coordinate dei punti nello spazio geometrico. Nello spazio del tristimolo oltre ai riferimenti del tipo RGB, esistono due riferimenti molto importanti: il riferimento fondamentale ed il riferimento XYZ della CIE (Commission Internationale de l'Eclairage).

Un sistema di misurazione o di riproduzione del colore in grado di rapportarsi a quello del sistema visivo dell'uomo, deve necessariamente specificare il colore mediante terne di numeri. Ogni strumento colorimetrico, il cui scopo sia quello di misurare o riprodurre la varietà dei colori "percepiti" dall'uomo, deve operare in uno spazio del colore a tre dimensioni. Occorre però osservare che gli spazi del colore associati a diversi strumenti colorimetrici, sono fra loro diversi e, in genere, differenti da quello associato al sistema visivo dell'uomo. In altre parole la misurazione del colore è dipendente dallo strumento di misura utilizzato. Per passare a coordinate valide nello spazio dell'osservatore standard occorre, se possibile, intervenire con una trasformazione di coordinate che consenta di passare dallo spazio colorimetrico dello strumento a quello dell'uomo. Purtroppo queste trasformazioni non sono né ovvie né semplici a causa della complessa natura dello spazio del colore e pongono perciò numerosi problemi sia pratici sia teorici di non agevole soluzione. Incidentalmente osserviamo che nel caso di monitor e camere digitali si parla comunemente di spazi del colore tipo RGB. L'informazione è fuorviante. Infatti esistono molti riferimenti chiamati RGB nello spazio del colore: il

riferimento RGB del monitor è differente dall'omonimo riferimento RGB della camera digitale. Inoltre, mentre lo spazio RGB del monitor è direttamente riconducibile allo spazio colorimetrico del sistema visivo umano con una trasformazione lineare, è probabilmente difficile se non impossibile trovare un'analoga trasformazione per quello RGB della camera digitale a meno che la risposta spettrale della camera digitale sia una combinazione lineare delle risposte spettrali dell'osservatore umano.

Il confronto fra misurazioni colorimetriche ha quindi senso solo se riferito allo stesso spazio colorimetrico. La necessità del confronto fra misurazioni colorimetriche operate con strumenti diversi, richiede quindi l'adozione di uno *strumento di riferimento e di procedure di misurazione ben definite*. Il sistema visivo dell'uomo costituisce certamente uno strumento di misura privilegiato perchè il problema colorimetrico nasce dall'uomo. Si comprendono allora i motivi che hanno spinto la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) ad assumere l'apparato visivo dell'uomo quale *strumento di riferimento* per la misura del colore ossia come Osservatore Standard.

La specificazione umana del colore mostra differenze al cambiare delle modalità di osservazione. L'osservazione a piccolo angolo è diversa da quella a grande angolo. Inoltre, l'osservazione in presenza di un contesto, introduce altri fattori tra i quali l'adattamento al contorno di ogni punto osservato, lo sfondo, il tipo di illuminazione ecc., che modificano la sensazione del colore.

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) ha *associato alla specificazione psicofisica* del colore due osservatori:

- 1) l'Osservatore standard CIE 1931 per la visione foveale, cioè limitata a quella porzione della retina destinata alla visione ad acuità massima (visione a piccolo angolo; 2°);
- 2) l'Osservatore standard supplementare CIE 1964 per la visione extrafoveale, ossia per la visione di grandi superfici (visione a grande angolo; 10°).

La scelta tra gli Osservatori CIE 1931 e CIE 1964 è tipica di ogni settore applicativo.

2.9. Bibliografia

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke; “Organic electroluminescent diodes,” *Applied Physics Letters*, 51, 913 (1987).
- [2] L.S. Hunga, C.H. Chen; “Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices”, *Materials Science and Engineering R*, vol. 39, (2002), 143–222.
- [3] G. Gu, S. R. Forrest; “Design of Flat-Panel Displays Based on Organic Light-Emitting Devices”; *IEEE Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics*, Vol. 4, No. 1, 83-99 (1998).
- [4] An OIDA Technology Roadmap, “Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination Update 2002”, Aug 2002, p. 17.
- [5] Z. Y. Xie and L. S. Hung; “High-contrast organic light-emitting diodes“, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 7, 16 February 2004.
- [6] Berend-Jan de Gans, Paul C. Duineveld, Ulrich S. Schubert; “Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments”, *Advanced Materials* 2004, 16, No. 3, Feb 3.
- [7] Sixto Ortiz Jr., “New monitor technologies are on display”, *IEEE Computer*, Feb 2003, p. 13.
- [8] Information Society Technology, White Paper “Smart Displays in Intelligent Environments - A Vision for Europe 2007+”, Dec 2004.
- [9] Y. Hara; “Prototype tips Sony’s hand on organic EL displays” <http://www.eetimes.com/story/OEG20010208S0037>
- [10] <http://www.universaldisplay.com/newsroom.php?pr=2001-04-17>
- [11] Y. Hara, P. Clarke: “Organic EL display makers gear up for cell phones”, <http://www.eetimes.com/Story/OEG20001215S0043>
- [12] *Appl. Phys. A* 68 (4), 447 (1999)
- [13] *Synth. Met.* 124, 15 (2001)
- [14] *Mat. Sci. Eng. R* 39, 143 (2002)
- [15] Intern. Disp. Manuf. Conf. (IDMC) 2003, Poster Th-P4-01
- [16] M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* 2000, 403, 750.
- [17] H.Z. Xie, M.W. Liu, O.Y. Wang, X.H. Zhang, C.S. Lee, L.S. Hung, S.T. Lee, P.F. Teng, H.L. Kwong, H. Zheng, C.M. Che, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1245.
- [18] Z. Hong, C. Liang, R. Li, W. Li, D. Zhao, D. Fan, D. Wang, B. Chu, F. Zang, L.-S. Hong, S.-T. Lee; *Adv. Mater.* 13 (2001) 1241.
- [19] J.H. Burroughes et al.; “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *Nature* 347, pp.539-541 (1990).
- [20] http://www.fis.unipr.it/~fermi/GCA_OssStandard_01.htm

Capitolo 3

Realizzazione di dispositivi SMOLED

3.1. Introduzione

Il capitolo offre una panoramica sulla tecnologia messa a punto durante il lavoro di tesi per la realizzazione di dispositivi OLED bilayer mediante l'impiego di materiali a basso peso molecolare. Sono illustrate la deposizione e la caratterizzazione dei materiali organici, degli elettrodi ed il loro impiego nella fabbricazione dei dispositivi.

Sono inoltre affrontate sinteticamente le problematiche legate alla tecnologia stessa e la modalità con cui si è provato a risolverle.

Le prestazioni degli OLED sono strettamente legate ai meccanismi di trasporto che intervengono a determinare le proprietà del dispositivo luminescente. Diversi modelli teorici sono stati proposti allo scopo di valutare caratteristiche microscopiche a partire da grandezze misurabili. Una corretta analisi dei dati sperimentali permette allora di comprendere la fisica del dispositivo e di stimare le grandezze ed i parametri in gioco. In questo capitolo viene anche discussa l'implementazione di alcuni modelli di letteratura allo scopo di analizzare le caratteristiche corrente-tensione dei dispositivi realizzati e per individuare possibili tecniche di ottimizzazione di processo.

3.2. Scelta dei materiali per la realizzazione di SMOLED

Come già detto in precedenza, l'OLED è un dispositivo a due terminali, anodo e catodo, tra i quali sono interposti strati di materiali organici, depositati in successione, che sono in grado di trasportare lacune ed elettroni, iniettati rispettivamente dall'anodo e dal catodo. La luminescenza nasce dalla ricombinazione dei portatori se questa avviene tramite un processo radiativo, cioè se accompagnata dall'emissione di un fotone.

Riprendendo il discorso già affrontato nel capitolo 2, i materiali sono stati scelti in base a considerazioni energetiche, dovendo essere favorite l'iniezione di lacune dall'anodo all'HTL e di elettroni dal catodo all'ETL e, in corrispondenza dell'eterogiunzione, favorita l'iniezione di un portatore di carica in una direzione e ostacolato l'altro portatore di carica nella direzione opposta. I materiali che in letteratura vengono riportati come quelli solitamente utilizzati nella realizzazione di OLED mostrano che le barriere in corrispondenza delle giunzioni metallo/organico e organico/organico sono sempre bloccanti. Tuttavia la asimmetria delle barriere determina la diffusione di un portatore nella regione ove l'altro tipo di portatore risulta confinato.

Altro elemento da valutare nella scelta degli strati organici è la necessità di garantire il trasporto di carica fino alla regione di ricombinazione (e di emissione), e quindi materiali con mobilità dei portatori il più elevate possibili.

Di seguito vengono riportati i materiali impiegati per la realizzazione di dispositivi bilayer a basso peso molecolare scelti in base alle suddette considerazioni e che più frequentemente si ritrovano in letteratura. Quanto segue si riferisce alla realizzazione ed ai risultati di dispositivi in configurazione bottom emitting.

Per l'anodo si è scelto l'ITO (Indium Tin Oxide), materiale conduttivo e trasparente nel visibile, che realizza un buon contatto iniettante lacune perché, grazie alla sua alta funzione lavoro, permette un buon accordo con il livello HOMO del materiale organico adiacente e contemporaneamente consente di veicolare verso l'esterno la luce generata.

Tra i materiali ampiamente studiati ed utilizzati come strato HTL, è stata scelta la TPD [*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine], un composto organico ad ampia gap (3.2 eV). La mobilità delle lacune in tale strato risulta nell'intervallo 10^{-3} - 10^{-4} cm²/Vs.

Come strato ETL si è individuato l'Alq₃ [*Tris*(8-hydroxyquinolinolato)aluminium]. Si tratta del materiale più usato come trasportatore di elettroni e strato emettitore. Questo perché l'Alq₃ è termicamente e morfologicamente stabile, facilmente sintetizzato, ha buone proprietà di emissione ed è un buon trasportatore di elettroni con mobilità dell'ordine di 10^{-5} - 10^{-6} cm²/Vs; la sua gap è di 2.7 eV. Eventualmente, lo strato di Alq₃ emettitore può essere drogato, sia per aumentarne l'efficienza sia per cercare di ottenere emissioni a diversi colori.

Per il catodo la scelta si è attestata sull'alluminio (Al), metallo facilmente lavorabile e con funzione di lavoro non troppo alta, un buon candidato quindi per realizzare un contatto iniettante elettroni.

TPD e Alq₃ sono materiali organici costituiti da singole molecole. In Fig. 3.1 sono riportate le strutture molecolari. I pesi molecolari medi sono: 516.7 u.a. per la TPD e 459.4 u.a. per l'Alq₃. Le caratteristiche elettroniche dei quattro materiali utilizzati sono riportate in Tab. 1.

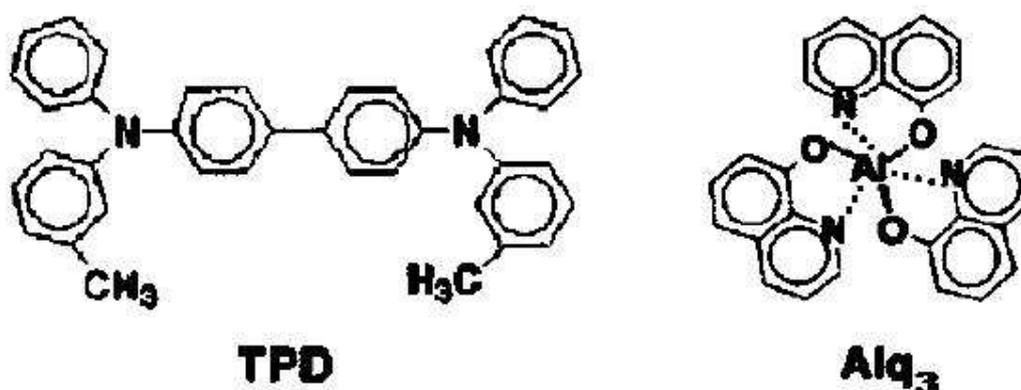


Fig. 3.1. La struttura molecolare di TPD e Alq₃.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Funzione lavoro (eV)
TPD	5.5	2.4	/
Alq₃	5.8	3.1	/
ITO	/	/	4.5*
Al	/	/	4.2

Tab. 1. HOMO e LUMO dei materiali organici e funzione lavoro degli elettrodi utilizzati.

* La funzione lavoro dell'ITO dipende fortemente dalle condizioni di realizzazione del materiale; assumiamo qui il valore medio di quelli riportati in letteratura.

La Fig. 3.2 riporta i valori della tabella 1 nella classica maniera del diagramma a bande. Basandosi sulle energie dei livelli, nella stessa figura sono mostrate anche le altezze delle barriere di potenziale che si creano nelle zone di giunzione (assumendo che alle interfacce non si creino regioni di potenziale diverso di larghezza finita).

Come si vede, all'interfaccia TPD/Alq₃ si ha, effettivamente, una barriera per le lacune che devono passare dalla TPD all'Alq₃, ma di altezza inferiore a quella per gli elettroni che dovrebbero migrare in verso opposto. Ciò consente l'accumulo di portatori, la ricombinazione e l'emissione luminosa nella regione di giunzione dal lato dell'Alq₃.

Si osservi, tuttavia, che le barriere alle interfacce con gli elettrodi sono di una certa rivelanza, dell'ordine dell'elettronvolt. Su questo punto si tornerà.

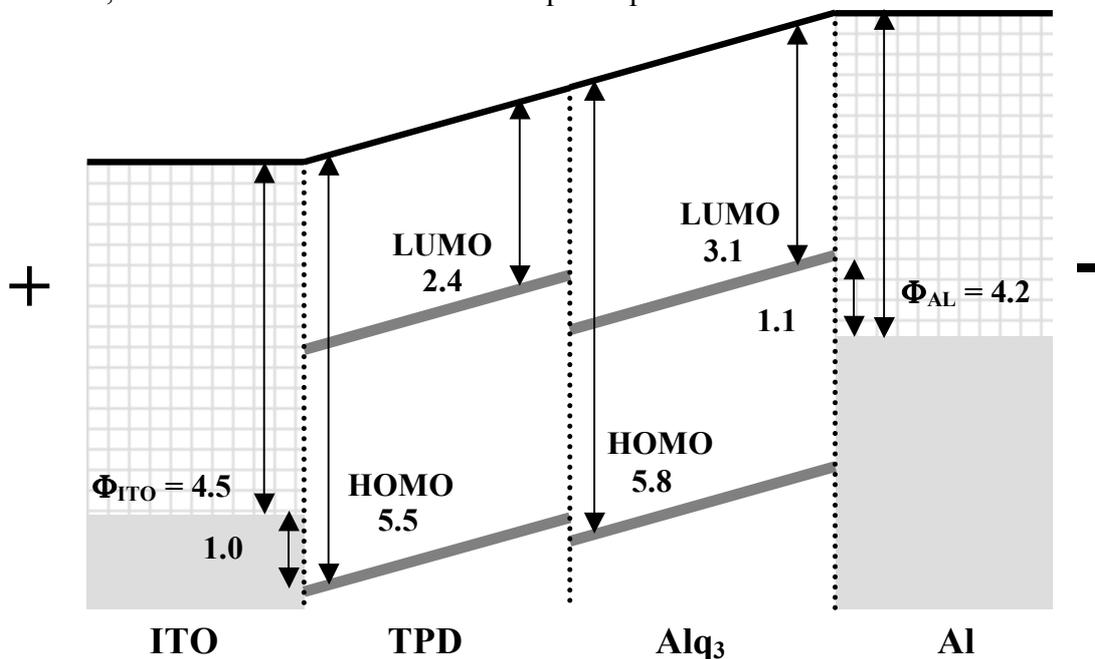


Fig. 3.2. Rappresentazione schematica delle energie e delle barriere nel dispositivo OLED realizzato. Tutti i valori sono in elettronvolt.

La sequenza ITO-TPD-Alq₃-Al rappresenta lo schema più semplice possibile per un dispositivo luminescente organico ed è la struttura maggiormente analizzata in questo lavoro di tesi (Fig. 3.3).

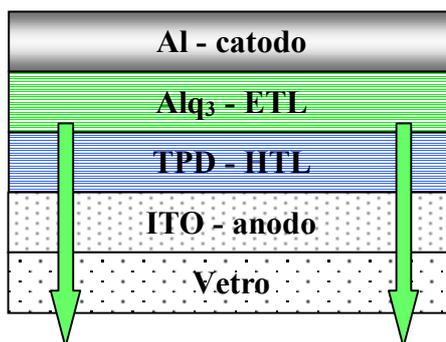


Fig. 3.3. Struttura bottom-emitting dei dispositivi realizzati (gli spessori non sono in scala).

Strutture più complesse possono includere ulteriori layers organici tra gli elettrodi e gli strati trasportatori, col compito di favorire l'iniezione dei portatori o per diminuire le barriere energetiche presenti alle interfacce. Naturalmente, eventuali "evoluzioni" rispetto a questa configurazione base sono state valutate.

3.2.1. Sistema di deposizione utilizzato

La tecnica di deposizione utilizzata per i materiali organici è quella dell'evaporazione per effetto Joule. L'impianto utilizzato è un evaporatore ad ultra alto vuoto, posto in camera pulita classe 100. L'evaporatore era in origine un evaporatore termico a fascio elettronico (e-beam) per deposizione di film sottili di metalli (Ag, Al, Cr, Au, Mg, etc.). In seguito il sistema è stato modificato, aggiungendo la possibilità di evaporare anche per effetto Joule e quindi acquistando notevole versatilità. Complessivamente, il sistema possiede ora due sorgenti ad effetto Joule e quattro crogiuoli per l'evaporazione da fascio elettronico. La disponibilità di più sorgenti, e di tipo differente, è particolarmente importante quando il sistema è utilizzato per la fabbricazione di un dispositivo. È infatti possibile scegliere la tecnica più adeguata per ciascuno degli strati da depositare; è possibile anche, grazie alla presenza di molte sorgenti, effettuare coevaporazioni dove ne sorgesse la necessità.

Più precisamente, una delle due sorgenti di tipo Joule è una cella di Knudsen. Rispetto alla semplice evaporazione Joule, nella cella di Knudsen il materiale da evaporare è posto in un crogiuolo che ne limita l'accoppiamento termico con la parte metallica attraversata da corrente. In questo modo, l'evaporazione avviene in maniera più controllata. La cella di Knudsen, inoltre, è dotata di un diaframma per la collimazione delle particelle di materiale evaporato, ed in genere anche di un sensore di temperatura per effettuare un controllo più fine delle condizioni di processo. Un tale sistema è particolarmente adatto alla evaporazione dei materiali organici grazie al buon controllo della velocità di deposizione.

La camera da vuoto del sistema è in grado di raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-8} mbar, grazie ad un gruppo di pompaggio costituito da una pompa rotativa ed una pompa turbomolecolare.

L'evaporatore è dotato di un "thickness monitor", cioè di un piccolo cristallo di quarzo forzato ad oscillare, su cui si deposita del materiale durante il processo; ciò induce una variazione della frequenza di oscillazione rispetto al valore "forzante", conseguente alla massa di materiale che si deposita, da cui è possibile risalire alla velocità di crescita del film.

Riassumendo le caratteristiche del sistema di evaporazione:

- 2 sorgenti per evaporazione ad effetto Joule (di cui una Knudsen);
- 4 sorgenti per evaporazione da fascio elettronico;
- pompaggio: pompa rotativa + pompa turbomolecolare;
- pressione base raggiungibile: 10^{-7} mbar;
- thickness monitor in dotazione.



Fig. 3.4. Foto dell'evaporatore utilizzato per depositare i materiali organici a basso peso molecolare ed i metalli presso il CR ENEA-Portici.

3.2.2. Deposizione e caratterizzazione dei materiali organici

I materiali organici hanno basse temperature di fusione o sublimazione e quindi necessitano per la loro evaporazione di operare a potenze di lavoro basse (circa 100 W per il sistema da noi utilizzato). Al fine di ottenere un risultato ottimale è essenziale mantenere una velocità di crescita bassa e costante, per realizzare superfici meno rugose possibile e di spessore omogeneo. Altro parametro importante è il livello di vuoto iniziale per l'evaporazione, che deve essere al più 10^{-6} mbar, così da minimizzare il contenuto di sostanze inquinanti nei materiali depositati.

A ciò va aggiunto il fatto che le molecole organiche impiegate come precursori ed i film successivamente prodotti degradano in presenza di ossigeno e di umidità e devono quindi essere preparati e conservati in atmosfera inerte.

Questi aspetti tipici della crescita dei materiali organici hanno costituito i principali problemi incontrati nella preparazione dei film sottili, fondamentalmente a causa della inadeguatezza del sistema di evaporazione che non consentiva la realizzazione sequenziale dei vari layer costituenti il dispositivo senza perdere le condizioni di vuoto. Parte dei problemi sono stati risolti apportando opportune modifiche all'impianto. I problemi ancora irrisolti richiedono l'acquisto di una strumentazione dedicata.

Sono stati realizzati e caratterizzati film di Alq_3 e TPD. Tali materiali sono acquistati, sotto forma di polveri, presso la Sigma-Aldrich. Sono stati realizzati film di spessore compreso tra 40 nm e 100 nm circa, su vetro, quarzo e substrato polimerico. Il controllo della crescita dell' Alq_3 si ottiene con un rate di evaporazione basso (1-2 Å/s) e costante nel tempo. Di seguito sono riportati i parametri di processo ottimizzati per la deposizione dei materiali organici.

Materiale	TPD	Alq_3
Pressione di base	10^{-7} mBar	10^{-7} mBar
Temperatura	fusione: 175°C	sublimazione: 350°C
Potenza di lavoro	80 W	80 W
Substrato	non riscaldato	non riscaldato
Rate di crescita	1-2 Å/s	1-2 Å/s
Spessori tipici	700-1000 Å	400-700 Å

Sono stati fabbricati numerosi campioni di Alq_3 e TPD. I film realizzati sono stati caratterizzati otticamente tramite misure di fotoluminescenza e di assorbanza.

L'apparato sperimentale utilizzato per le misure di fotoluminescenza consente la rivelazione e l'analisi degli spettri di luminescenza (spettri di emissione) in un range spettrale da 250 nm (vicino UV) a 1700 nm (vicino IR), utilizzando un sistema spettrografico con sensori e monocromatore.

Per l'eccitazione del campione si può utilizzare un laser a ioni di Ar UV-VIS, CW, con emissione selezionabile a 333 nm e 363 nm, oppure una lampada al deuterio per l'eccitazione nell'UV e una lampada al Tungsteno per l'eccitazione nel visibile. A valle delle due lampade, per selezionare la lunghezza d'onda di eccitazione è presente un monocromatore, la cui uscita è in guida d'onda.

L'apparato di acquisizione è costituito da un monocromatore singolo (TRIAX 320) a cui è collegata una matrice CCD (Jobin Yvon) per la regione visibile dello spettro. Il campione viene allineato all'apertura del monocromatore tramite un laser elio-neon (Fig. 3.5).

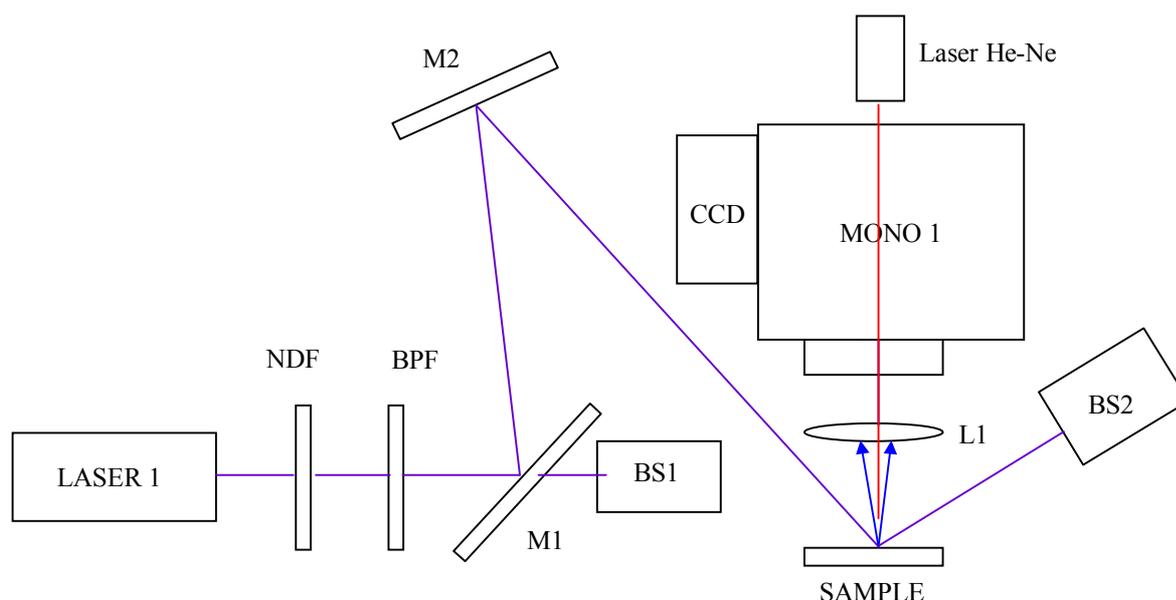


Fig. 3.5. Apparato per rivelazione di fotoluminescenza.

- LASER 1: Laser a ioni di Argon UV/VIS COHERENT (UV: 333/366 nm in ML; VIS: 488/514 nm in ML e SL)
 NDF: Filtri Neutri
 BPF: Filtro passa-banda da 10nm per selezione righe UV a 333 nm (334 nm) o 366 nm (365 nm)
 M1, M2: Specchi UV
 L1: Lente biconvessa per range VIS
 MONO 1: Monocromatore Jobin Yvon mod. TRIAX 320
 CCD: CCD EEV 128 pxls x 1024 pxls; UV-Enhanced, Range: 200-1000 nm
 BS1, BS2: Beam-Stop (Terminatore di fascio)

L'assorbanza è ricavata da misure di trasmittanza e riflettanza, effettuate tramite uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900.

Le Fig. 3.6 e Fig. 3.7 mostrano le misure di assorbanza e di fotoluminescenza di un film di Alq_3 e di un film di TPD, depositati su quarzo per potere effettuare le misure di assorbimento. L' Alq_3 mostra picchi di assorbimento a 200 nm, 265 nm, 390 nm ed un picco di emissione a 535 nm. La TPD ha picchi di assorbimento a 216 nm, 316 nm, 355 nm e picchi di fotoluminescenza a 400 nm e 420 nm.

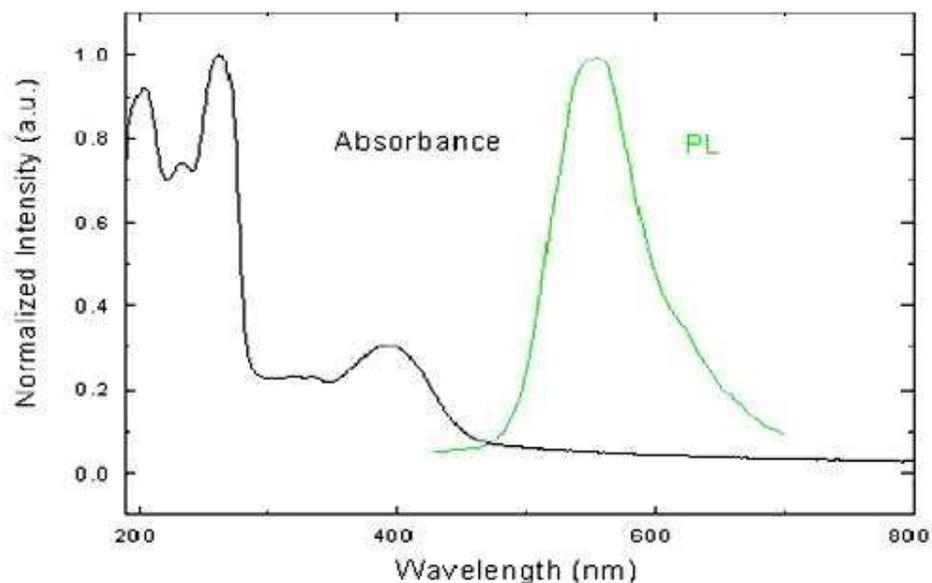


Fig. 3.6. Spettri di assorbanza e di fotoluminescenza di un film di Alq₃ (spessore di 450 Å).

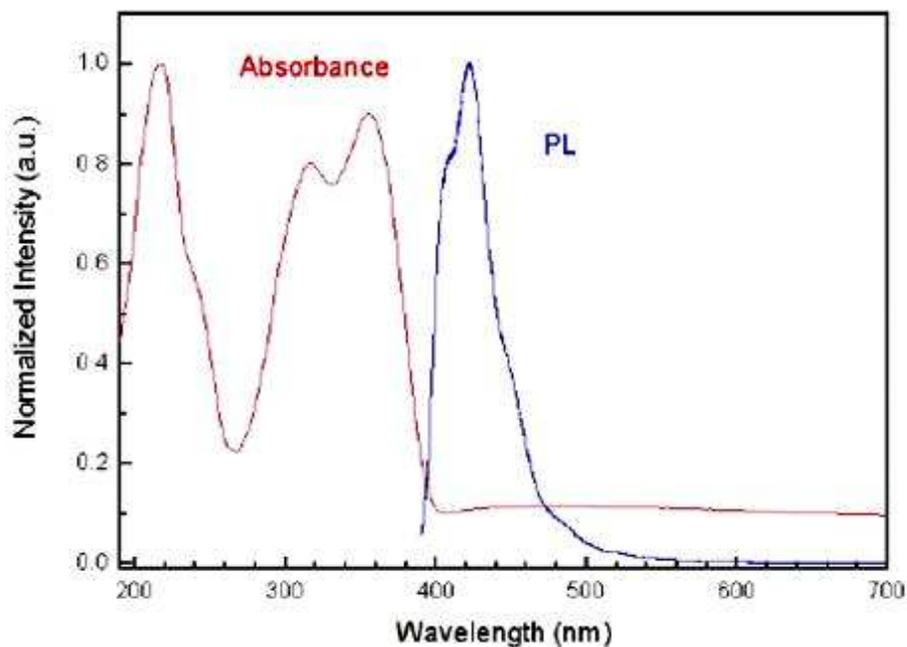


Fig. 3.7. Spettri di assorbanza e di fotoluminescenza di un film di TPD (spessore di 500 Å).

I film di materiale organico sono stati caratterizzati morfologicamente con misure AFM e SEM. La Fig. 3.8 mostra la superficie di un film di Alq₃. Si tratta di un'immagine AFM su un'area di 500 nm x 500 nm. La rugosità media superficiale è di circa 9 Å. I film quindi appaiono estremamente piatti.

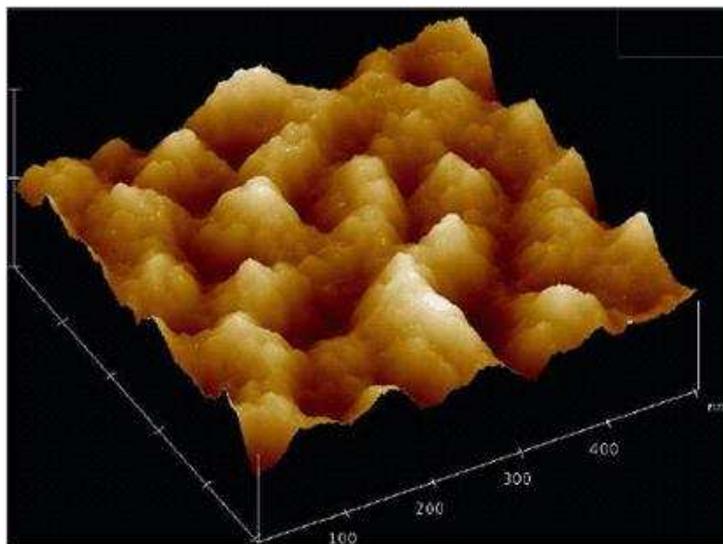


Fig. 3.8. Immagine AFM di un film di Alq₃; area di scansione: 500 nm x 500 nm; rugosità superficiale media: 0.91 nm.

Di seguito sono riportate due foto SEM delle superfici dei materiali depositati con due velocità diverse; in entrambi i casi le superfici appaiono piuttosto omogenee, ma la rugosità sembra minore a velocità più bassa (Fig. 3.9, Fig. 3.10).

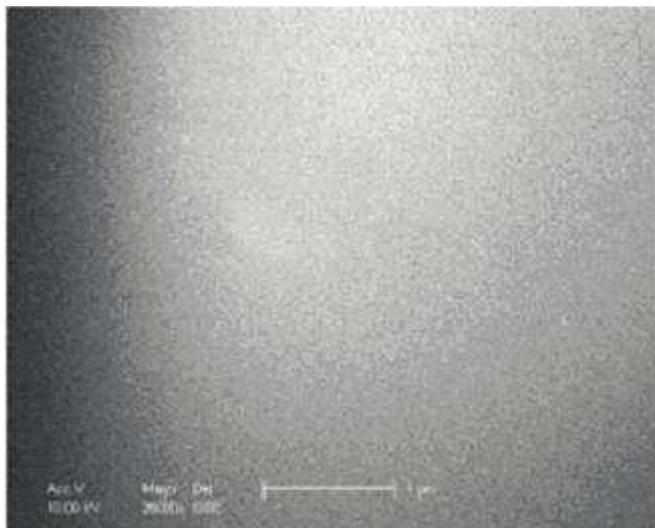


Fig. 3.9. Immagine SEM della superficie di Alq₃ facente parte di un doppio strato TPD/Alq₃ ottenuto con una velocità di evaporazione di 1.5 Å/s; area in osservazione di 25 μm².

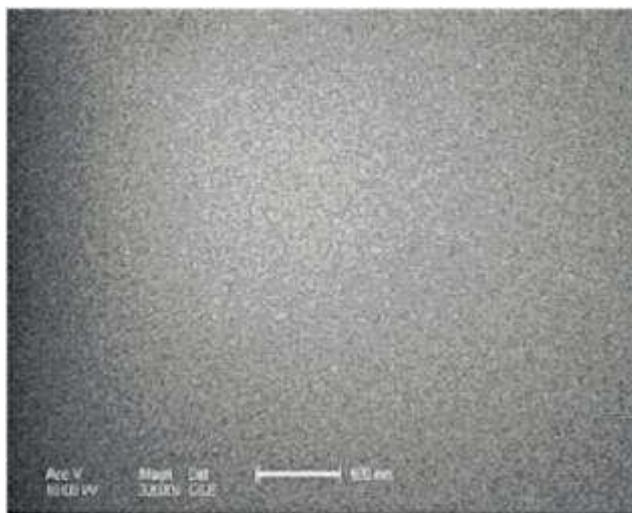


Fig. 3.10. Immagine SEM della superficie di Alq_3 facente parte di un doppio strato TPD/ Alq_3 ottenuto con una velocità di evaporazione di 5 \AA/s , area in osservazione di $12.25 \mu\text{m}^2$.

I processi di deposizione per la TPD e l' Alq_3 sono stati ottimizzati parimenti sui substrati polimerici. I film realizzati, in condizioni di processo differenti, presentano le stesse caratteristiche ottiche e morfologiche dei film depositati su vetro.

I substrati polimerici utilizzati sono il polietilentereftalato (PET), un polimero semicristallino con una temperatura di transizione vetrosa di 75°C , e l'Arylite™, polimero trasparente sviluppato dalla Ferrania, con T_g di circa 300°C .

3.2.3. Deposizione e caratterizzazione degli elettrodi

Per quanto riguarda i metalli da impiegare per la realizzazione del contatto superiore, così come gli organici, essi presentano la necessità di essere conservati in atmosfera inerte, poiché la loro bassa funzione lavoro li rende molto reattivi all'ossigeno atmosferico, provocandone la rapida ossidazione. Ciò ha costituito un vincolo nel dover selezionare solo quelli che hanno un tempo di ossidazione più lungo.

Il materiale scelto per realizzare il catodo è l'alluminio, depositato per evaporazione resistiva diretta in filamenti di tungsteno; particolare cura è stata dedicata a preservare lo strato organico sottostante lavorando alla massima distanza consentita tra sorgente e substrato per evitarne il riscaldamento e, riducendo la velocità di crescita, il bombardamento. Sono stati realizzati film con spessori tipici di 150-200 nm caratterizzati con misure di resistività tramite la tecnica standard a quattro punte, misurando un valore di $5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$.

Possibili alternative all'Al, che attualmente stiamo realizzando, sono le leghe Mg/Ag e Mg/Al.

Materiale	Al
Pressione di base	10^{-7} mBar
Temperatura di fusione	660°C
Potenza di lavoro	280 W
Substrato	non riscaldato
Rate di crescita	2-3 Å/s
Spessori tipici	1500-2000 Å

Per quanto riguarda il contatto anodico, i substrati di vetro Corning 1737 (un silicato di alluminio con elevata trasparenza e buona resistenza alle temperature tipicamente utilizzate nei processi di deposizione; la sua temperatura di transizione vetrosa T_g è circa 1000°C) sono acquistati presso la Delta Technologies in lastre da $10 \times 10 \text{ cm}^2$ con ITO già depositato tramite sputtering con spessore di circa 2000 Å. Il valore di resistenza di sheet fornito dalla Delta è 8-12 Ω/square . Il valore di resistività misurato è $3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. È stata inoltre misurata una trasmittanza per l'ITO del 90% nel visibile.

Da misure AFM e di profilometria effettuate è stato appurato che l'ITO acquistato ha una rugosità non elevata (Fig. 3.11, Fig. 3.12).

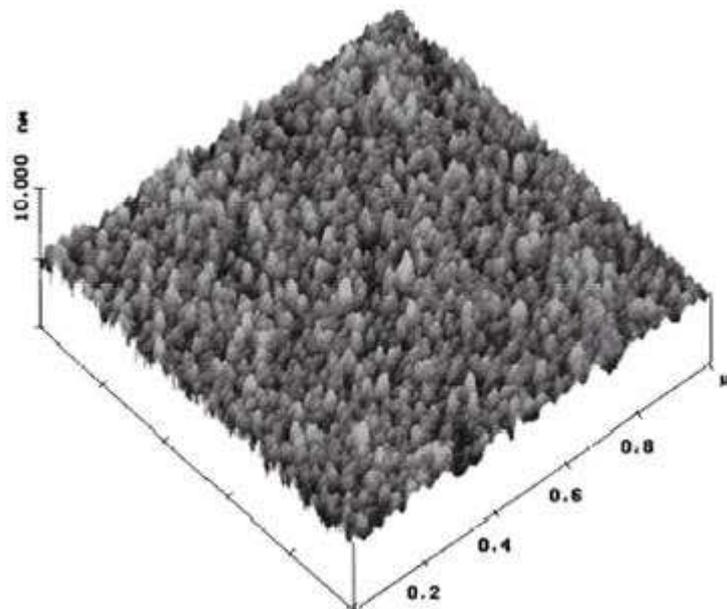


Fig. 3.11. Misura AFM della rugosità della superficie di un film di ITO; la distanza picco-valle è di soli $3.5 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$.

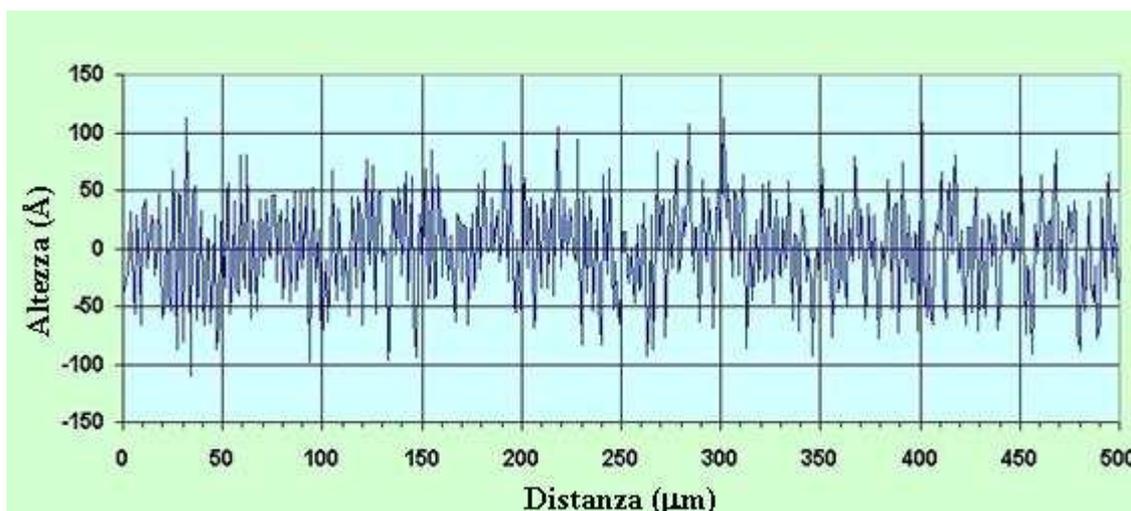


Fig. 3.12. Rugosità dell'anodo di ITO: circa 5 nm su una scala di 500 µm.

Abbiamo, comunque, messo a punto in ENEA un processo di deposizione di film sottili di ITO tramite evaporazione da fascio elettronico sia su vetro che su substrato polimerico (PET, Arylite™). Le deposizioni sono state realizzate con un evaporatore a fascio elettronico Balzers BA510. Le condizioni ottimali della deposizione assistita da ossigeno sono riportate nella tabella seguente.

Materiale	Vuoto (mbar)	Potenza (kW)	Pressione O ₂ (mbar)	Temperatura (°C)	Rate crescita (Å/sec)
ITO	10 ⁻⁷	2	5*10 ⁻⁴	260	1

La struttura cristallina di questi film è stata evidenziata mediante l'analisi di diffrazione di raggi X (Fig. 3.13). Gli spettri, acquisiti con diffrattometro Philips X'PERT MPD in configurazione classica Bragg-Brentano, non hanno evidenziato un'orientazione preferenziale nella struttura dei film. La dimensione media dei cristalliti risulta essere di 500 Å.

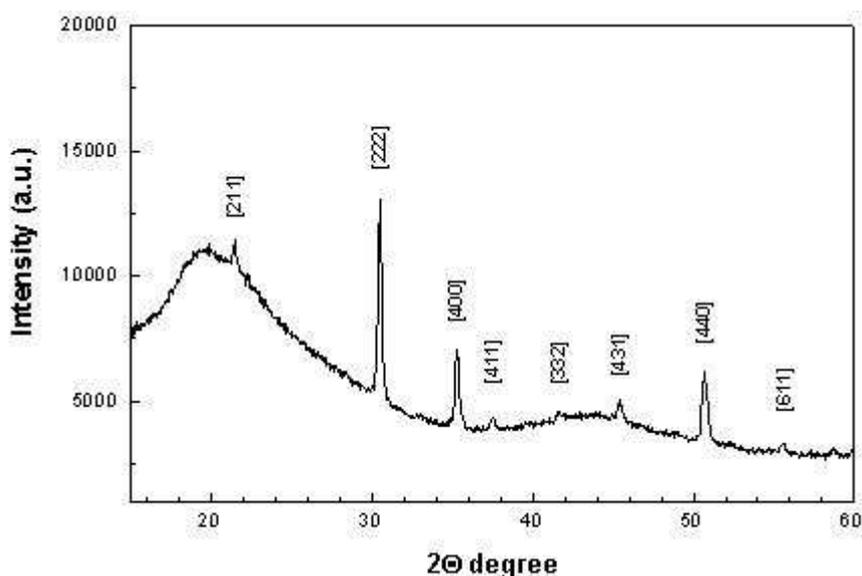


Fig. 3.13. XRD di un nostro film di ITO evaporato su un substrato polimerico.

I campioni sono stati caratterizzati otticamente con analisi in trasmittanza utilizzando lo spettrofotometro Perkin Elmer λ -9 UV/VIS/NIR nel range 250-2500 nm di lunghezza d'onda.

Gli spettri mostrati in Fig. 3.14 sono relativi allo spettro visibile e mostrano che la diminuzione di trasmittanza nel visibile dovuta al film di ITO è del 10% e che la trasmittanza totale substrato+film ITO è superiore all'80%.

Per confronto è mostrato anche lo spettro del film di ITO su vetro ottenuto nelle stesse condizioni di deposizione.

La resistenza di strato dei film di ITO, valutata tramite la tecnica delle quattro punte, ha valori compresi nel range 50÷70 Ω /square. Per film di 1000 Å la resistività è compresa nel range $5\div6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Per il film di ITO depositato su vetro nelle stesse condizioni i valori di resistività risultano essere di circa $3\div4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, confrontabile con il valore di resistività dei film di ITO acquistati dalla Delta Technologies.

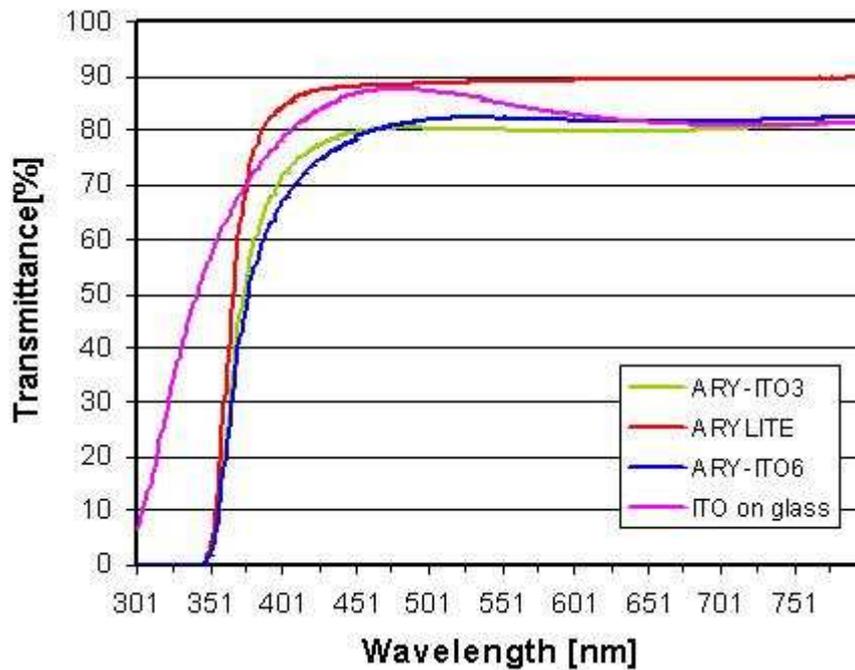


Fig. 3.14. Trasmittanza di strati di ITO depositati su differenti substrati.

3.3. Problematica relativa all'ITO: tensione di lavoro e rugosità

Durante il funzionamento del dispositivo, il problema maggiore è rappresentato da una possibile alta tensione di alimentazione dei singoli OLED.

L'alto valore della tensione di alimentazione è un problema innanzitutto per l'uso degli OLED quali elementi generatori di luce in un display, dal punto di vista dell'integrazione dei circuiti di pilotaggio, per esempio nel caso di dispositivi CMOS, le cui tensioni tipiche di lavoro sono attorno a 3.5 V.

Un'ulteriore implicazione è legata anche al fatto che ad alte tensioni di lavoro i dispositivi presentano dei "punti oscuri" (*dark spot*), provocati dalla presenza nello strato emettitore di zone che perdono le proprietà di luminescenza. Ciò dipende fortemente dall'alta rugosità superficiale dell'elettrodo di ITO.

La presenza di "punte" sulla superficie dell'ITO comporta che, applicandovi la tensione di pilotaggio, si creino delle disomogeneità nel campo elettrico in prossimità della superficie stessa. In particolare, com'è noto, in corrispondenza delle punte si ottiene un campo elettrico più intenso. Sembra assodato che la presenza di questi campi elettrici elevati presso le punte alla superficie dell'anodo danneggia localmente l' Alq_3 , producendo i punti bui di cui sopra. Queste zone danneggiate, inoltre, non sono più in grado di emettere luce e il danno è permanente. Occorre osservare che nella struttura prevista, l'ITO non è direttamente interfacciato con lo strato emettitore. Nonostante ciò, la presenza di campi elettrici localizzati relativamente forti può comunque danneggiare il layer luminescente.

Si possono individuare differenti strade per risolvere tale problematica.

La prima è quella, ovvia, di provare a fabbricare pixel luminosi che richiedano bassa tensione per emettere. Sono stati largamente sperimentati gli effetti, in OLED basati esclusivamente su molecole organiche sublimato in vuoto, di uno strato polimerico iniettore di lacune posto sull'anodo di ITO [6][7][8]. Questo accorgimento effettivamente riduce la tensione di lavoro.

La tensione di lavoro è poi sicuramente ridotta dalla presenza di uno strato di LiF (fluoruro di litio) tra il catodo e lo strato trasportatore di elettroni [6][8].

Si è anche cominciato a seguire una strada alternativa, quella di drogare l'Alq₃.

Probabilmente, una delle più basse tensioni di lavoro reperibili in letteratura per OLED costituiti esclusivamente da strati depositati in vuoto è quella riportata da Blochwitz et al. [9]: 3.2-3.4 V per 100 cd/m². In questo lavoro l'emitter layer è costituito da Alq₃ drogato con N,N'-diphenilquinacridone (QAD). Anche lo strato iniettore di lacune (TDATA) è p-doped con F4-TCNQ. L'anodo è di ITO ed il catodo è Al, ed è usato un buffer layer di TPD; si tratta effettivamente di una configurazione del tutto simile alla nostra. La concentrazione di QAD usata per drogare l'Alq₃ è circa 1 mol%. La presenza di F4-TCNQ aumenta invece la conducibilità dell'hole injection layer.

Un'ulteriore possibilità (che del resto non esclude le altre) è quella di depositare strati di ITO meno rugosi. In realtà è molto sperimentata in letteratura la possibilità di "trattare" l'ITO dopo la deposizione. Vi sono diversi lavori in letteratura a proposito degli effetti dell'esposizione dell'ITO a plasma di ossigeno o di argon (o misto) [10][11][12][13]. Sono stati studiati gli effetti dal punto di vista dell'efficienza, della luminosità, della stabilità della caratteristica I-V, della diminuzione della tensione di lavoro, del tempo di vita del dispositivo. Tutte queste caratteristiche risultano migliorate dal trattamento superficiale dell'ITO, alcune perfino di ordini di grandezza.

In questi lavori, ovviamente, viene fatto uno studio comparato delle caratteristiche dei dispositivi elettroluminescenti con e senza il trattamento superficiale dell'anodo di ITO. È interessante osservare che in questi studi si sono riscontrate tensioni di lavoro più alte quando l'ITO è rugoso.

Nei lavori citati sono stati anche osservati danneggiamenti nel materiale organico interfacciato all'anodo. Inoltre sono riportate delle instabilità nella caratteristica I-V del dispositivo (è ragionevole ipotizzare che siano una diretta conseguenza, appunto, delle modifiche indotte nello strato trasportatore di lacune durante il funzionamento del dispositivo).

I lavori sul trattamento dei layers di ITO sono stati condotti in realtà per lo più su OLED polimerici; tuttavia è lecito ritenere che si possa ottenere un analogo miglioramento delle prestazioni anche per OLED non polimerici.

3.4. Architettura e fabbricazione di dispositivi SMOLED in configurazione bottom emitting

I primi dispositivi OLED bottom-emitting da noi realizzati presentano una configurazione a matrice passiva, data dall'incrocio di piste di ITO e alluminio tra i quali venivano evaporati, su tutta la superficie del substrato, i materiali organici (TPD e Alq₃).

Il layout delle due maschere utilizzate nel processo è riportato di seguito (Fig. 3.15). La maschera per l'ITO è di tipo fotolitografico mentre la maschera per l'alluminio è da evaporazione (shadow mask), cioè costituita da una lastra metallica forata in corrispondenza delle geometrie degli elettrodi da realizzare.

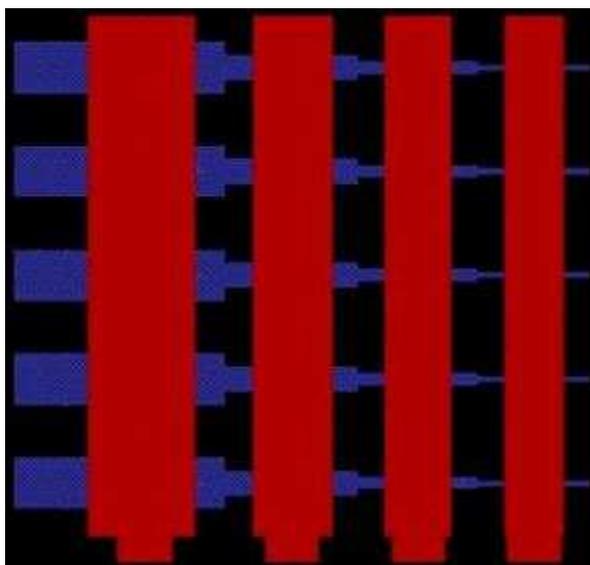


Fig. 3.15. Layout schematico del dispositivo realizzato. In orizzontale le strisce di ITO (blu), in verticale quelle di Al (rosse). Le dimensioni degli OLED che ne risultano sono (la prima dimensione si riferisce all'Al): 4mm x 2mm, 3mm x 1mm, 2.5mm x 0.5mm, 2.25mm x 0.25mm.

In pratica, si ottiene una matrice di diodi luminosi di varie dimensioni, localizzati in corrispondenza degli incroci tra le strisce di ITO e quelle di Al.

La sequenza di processo relativa alla suddetta struttura è mostrata in Fig. 3.16.

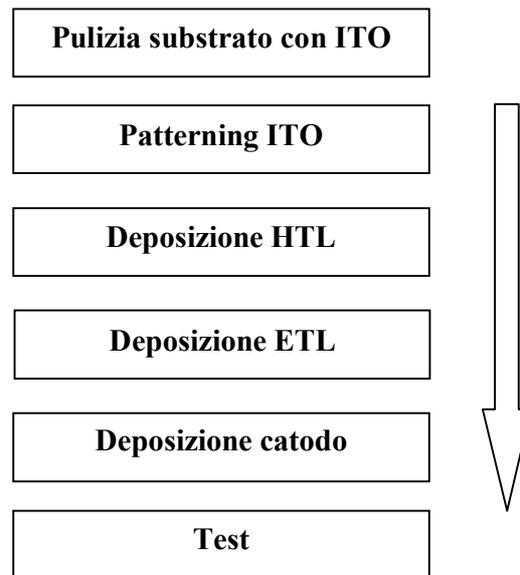


Fig. 3.16. Sequenza di processo.

I substrati utilizzati sono gli stessi indicati prima, cioè vetro Corning 1737 con ITO da 200 nm sputterato su lastre da 10 x 10 cm² poi tagliate nelle dimensioni necessarie. Nei casi in cui depositiamo in ENEA l'anodo di ITO, alla sequenza di processo presentata si aggiunge lo step iniziale di evaporazione e-beam dell'ITO.

La pulizia del substrato con ITO serve a rimuovere tracce di contaminanti, sia organici che inorganici, dalla superficie del campione. Essa viene effettuata tramite un bagno ad ultrasuoni con acqua deionizzata e detergente.

Allo scopo di definire le geometrie indicate dal layout per gli anodi, viene eseguito un processo di fotolitografia ottica e successivo attacco di rimozione (etching) delle zone in eccesso di ITO; i due processi vengono insieme denominati "patterning".

Il processo fotolitografico consiste nel trasferire sulla superficie del campione il disegno di progetto impresso in un'opportuna maschera, tramite una sostanza (resist) impressionabile dalla radiazione UV, depositata per spinning. Le zone di resist non mascherate e colpite dalla radiazione UV divengono solubili e quindi sciolte in un opportuno solvente (processo di sviluppo del resist) lasciando scoperte le parti di ITO che devono essere rimosse. Ciò viene effettuato tramite una soluzione acquosa a base di acido cloridrico. Infine si rimuove il resist non più necessario ancora presente sul campione.

Fotolitografia positiva dell'ITO

1. Cleaning del substrato
2. Spin coating del fotoresist
3. Soft-baking
4. Esposizione al Mask Aligner con maschera
5. Hard-baking
6. Sviluppo del fotoresist
7. Etching dell'ITO
8. Rimozione del resist con acetone

Dal film di ITO sono così state ricavate le aree degli anodi (colorate in blu in Fig. 3.15) allo scopo di ottenere dei diodi luminescenti di differenti dimensioni.

Quindi si è proceduto all'evaporazione per effetto Joule degli strati organici di TPD e Alq₃ in successione. Entrambi i layer sono stati depositati uniformemente sul substrato con ITO. Lo spessore di tali materiali per i primi dispositivi realizzati è di circa 80 nm.

Infine è stato depositato, sempre per evaporazione ad effetto Joule, il catodo di alluminio. Come per l'ITO, sono state realizzate strisce di alluminio di differenti larghezze, orientate ortogonalmente rispetto a quelle di ITO (Fig. 3.15). In questo caso, la forma a righe è stata ottenuta direttamente in sede di evaporazione, ponendo sul campione una opportuna shadow mask.

Non era stato previsto alcun tipo di incapsulamento per questi primi dispositivi che quindi sono andati incontro al processo di degradazione dovuto al contatto dei materiali costituenti l'OLED con l'atmosfera.

3.4.1. Caratterizzazione elettrica ed ottica dei dispositivi

Le matrici di diodi luminescenti sono state caratterizzate tramite misure elettriche ed ottiche per valutarne il funzionamento.

Per la misura della caratteristica corrente-tensione (I-V) è stato utilizzato un picoamperometro HP 4140B, che permette di fornire la tensione continua al dispositivo e di misurare la corrente che in esso scorre; la tensione da applicare è portata sugli elettrodi tramite puntali in oro (vedi schema elettrico Fig. 3.17 e Fig. 3.18a).

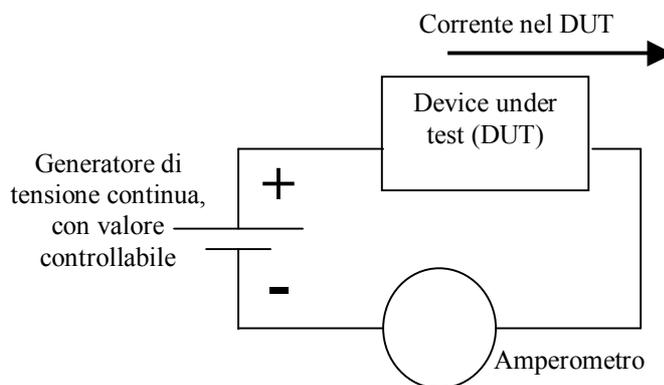


Fig. 3.17. Schema elettrico del circuito per la misura della caratteristica I-V dei dispositivi.

In tale configurazione, viene alimentato solamente il diodo corrispondente all'incrocio delle strisce di ITO e alluminio su cui sono stati effettuati i contatti. In Fig. 3.18a è visibile l'OLED alimentato luminescente. La Fig. 3.18b mostra il particolare dell'OLED acceso (nelle foto in figura la luce emessa appare bianca per un semplice effetto di saturazione degli elementi fotosensibili della fotocamera utilizzata; la luce emessa era verde nella realtà).

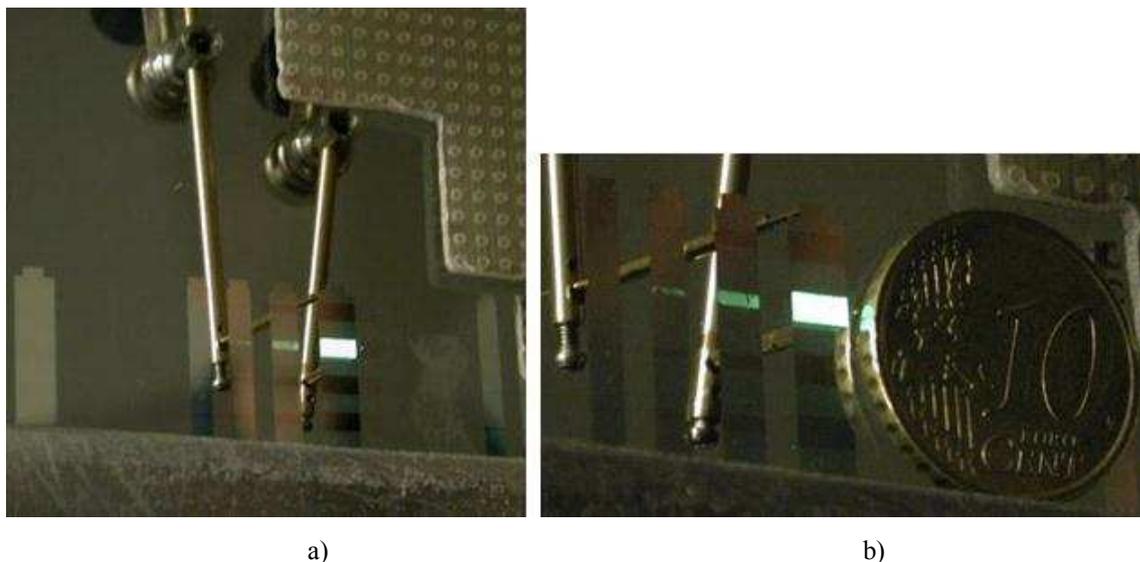


Fig. 3.18. a) i contatti elettrici sugli elettrodi di ITO e Al sono realizzati tramite pressione di punte metalliche sugli stessi; b) particolare che mostra la luminescenza dell'OLED polarizzato (la luce appare bianca per un effetto di saturazione), ma anche di quelli sulla stessa striscia di ITO seppure con intensità minore.

In realtà si nota dalle Fig. 3.18 che l'OLED individuato dall'incrocio dei contatti di polarizzazione non è l'unico ad essersi acceso. I diodi posti sulla stessa striscia di ITO si sono comunque accesi, nonostante la corrispondente striscia di alluminio non fosse stata connessa. L'intensità luminosa emessa è comunque inferiore rispetto al diodo alimentato (nelle foto si vede chiaramente che non c'è lo stesso effetto di saturazione della fotocamera detto prima).

L'analisi dell'accensione dei diodi non alimentati è discussa nel paragrafo 3.8.1.

La Fig. 3.19 riporta la caratteristica I-V misurata durante l'accensione di un OLED di dimensioni 4mm x 2mm (accensione mostrata in Fig. 3.18). La tensione in ascissa è il potenziale dell'ITO rispetto a quello dell'Al. Nello stesso grafico (asse verticale di destra) sono mostrati anche i corrispondenti valori di densità di corrente J.

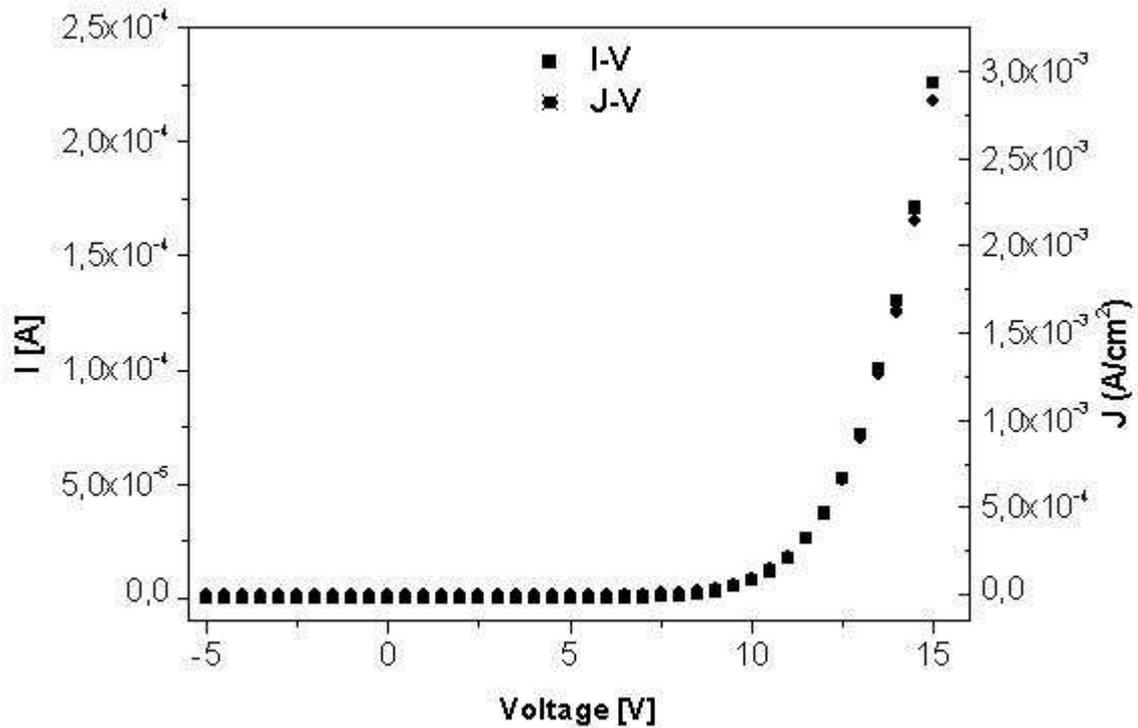


Fig. 3.19. Caratteristica I-V di un OLED di dimensioni 4mm x 2mm; sull'asse delle ordinate di destra la densità di corrente.

È stato misurato lo spettro di elettroluminescenza (EL) dei dispositivi, utilizzando la stessa configurazione di misura descritta per la fotoluminescenza dei materiali (vedi par. 3.2.2, Fig. 3.5) ed applicando tensione continua ai dispositivi con un multimetro Keithley 236. Sono riportati alcuni andamenti tipici al crescere ed al decrescere della tensione applicata al dispositivo (Fig. 3.20). Il massimo di luminescenza si ha per un valore di lunghezza d'onda di circa 530 nm, nel verde. L'accensione ottica dei dispositivi si è osservata a circa 7 V.

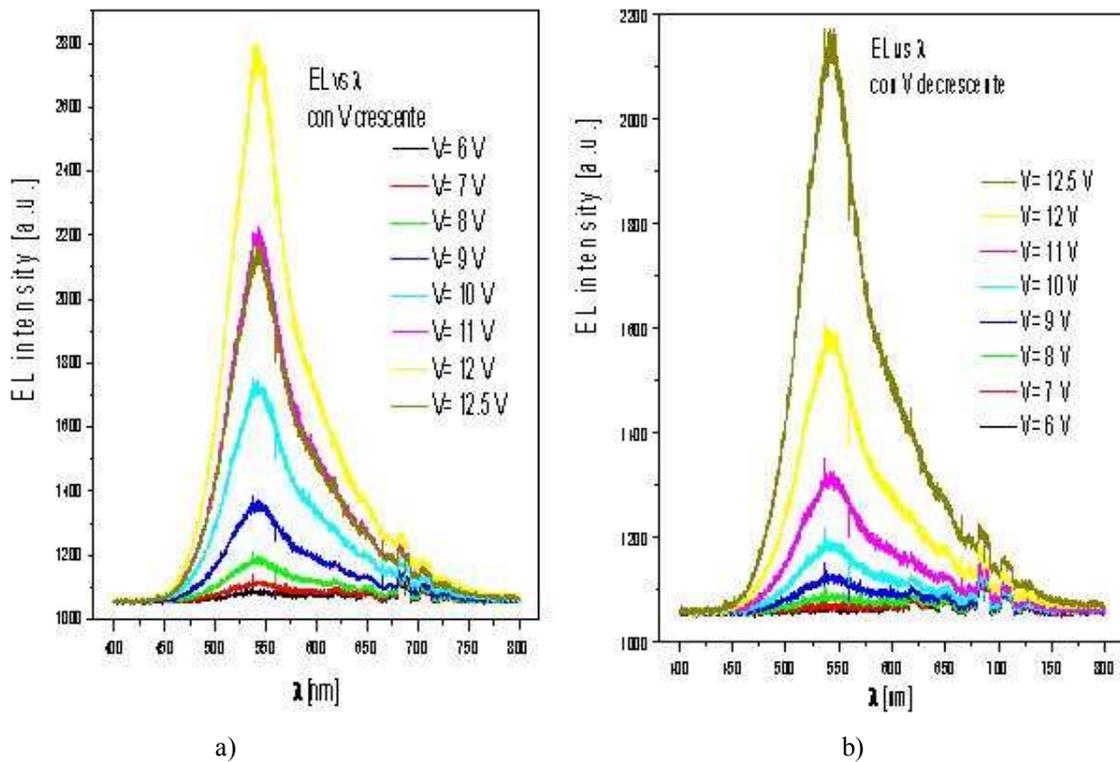


Fig. 3.20. Misure di elettroluminescenza vs. λ per un dispositivo di 4x2 mm²:
 a) al crescere della tensione di alimentazione, b) al decrescere della tensione.

Dalla Fig. 3.20a si nota che passando da 12 V a 12.5 V di tensione di alimentazione, si è avuta una diminuzione dell'intensità di elettroluminescenza. Tale fenomeno, riscontrato anche visivamente, può significare un danneggiamento del diodo all'aumentare la tensione di alimentazione.

In Fig. 3.21a è mostrata la corrente che scorre nel dispositivo in funzione della tensione applicata (al crescere e poi al decrescere di V); si nota la diminuzione di corrente passando da 12V a 12.5V di alimentazione. La Fig. 3.21b riporta il valore del massimo di elettroluminescenza in funzione della tensione (al crescere e poi al decrescere di V): anche qui si nota lo stesso fenomeno.

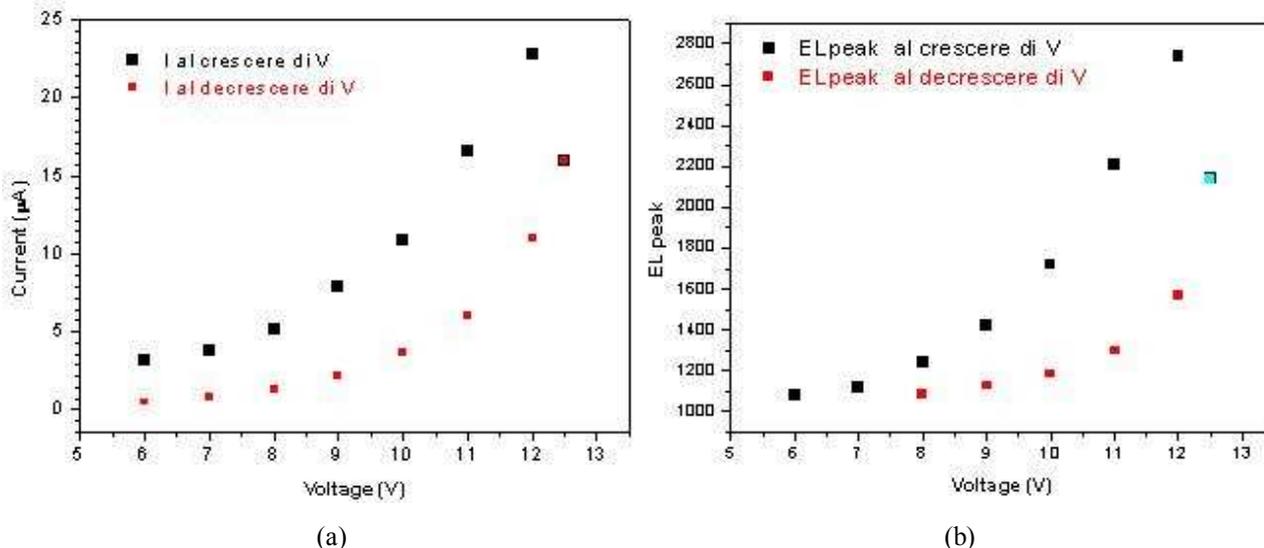


Fig. 3.21. a) corrente in funzione della tensione di alimentazione;
 b) valore del picco di elettroluminescenza in funzione della tensione di alimentazione.
 Nei punti a 12.5 V si sovrappongono due misure, per tensioni crescenti e decrescenti.

La Fig. 3.22 riporta il valore del massimo di elettroluminescenza in funzione della corrente, sia per tensioni crescenti che per tensioni decrescenti.

La corrente è legata al numero di portatori iniettati. Il valore del massimo di elettroluminescenza è invece legato al numero di ricombinazioni che hanno effettivamente contribuito alla luminescenza del dispositivo.

Pertanto, il rapporto tra il massimo di elettroluminescenza e la corrente è legato alla efficienza del dispositivo. Un andamento lineare del massimo di EL rispetto a I indica una efficienza costante al variare di V.

Nel seguente grafico, si può notare come la funzione EL-peak vs. I appare, con una certa approssimazione, lineare.

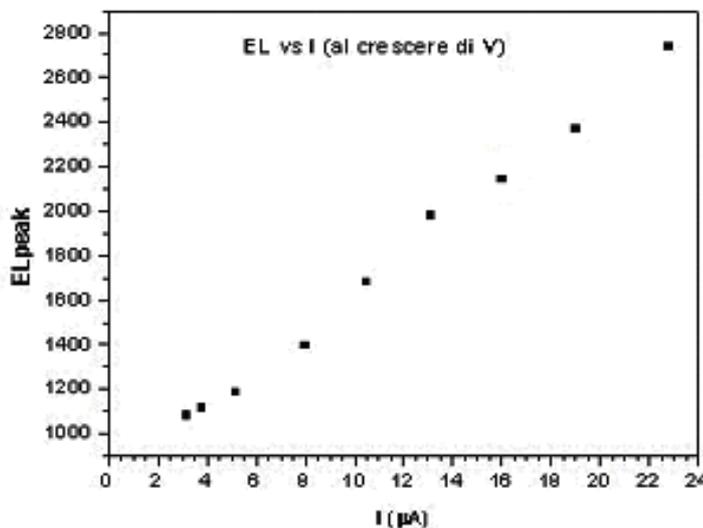


Fig. 3.22. Massimo di elettroluminescenza in funzione della corrente, al crescere di V.

Sono state eseguite misure spettrali di elettroluminescenza in funzione del tempo, avendo fissato la tensione di alimentazione del dispositivo a 9V.

Dalla Fig. 3.23, si rileva una diminuzione della luminescenza nel tempo. Dopo 18 minuti, la diminuzione del picco di EL è circa del 5%; la diminuzione si è avuta maggiormente nei primi minuti poi si osserva un suo rallentamento. Tale fenomeno è mostrato anche dall'andamento nel tempo del massimo di luminescenza (Fig. 3.24).

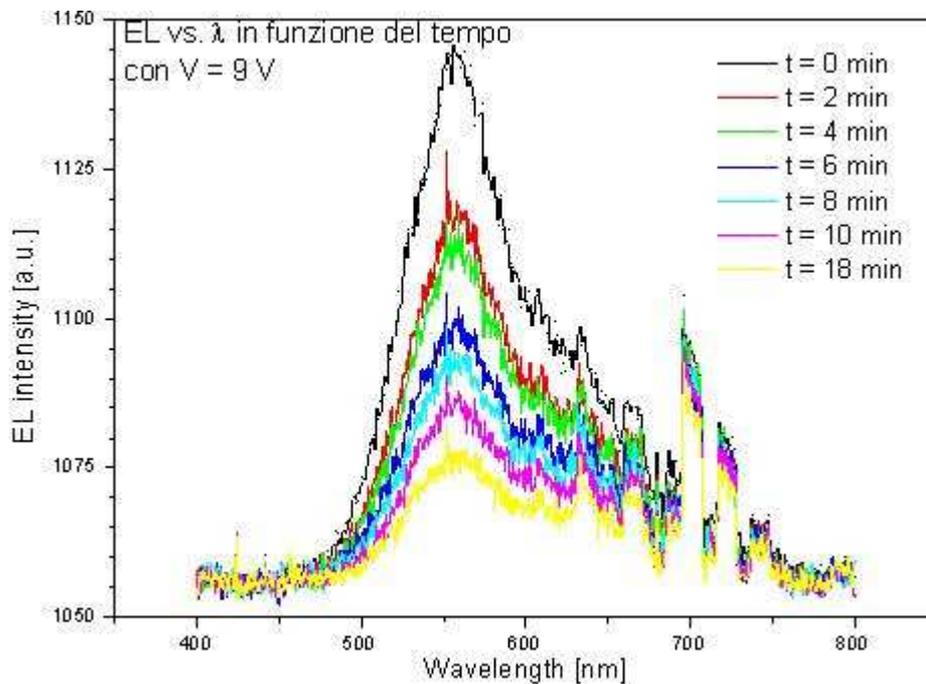


Fig. 3.23. Andamento nel tempo dello spettro di elettroluminescenza, con tensione a 9 V.

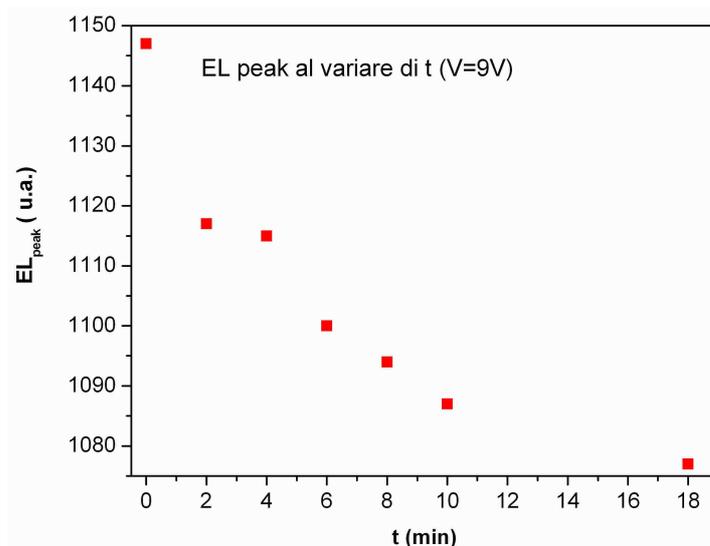


Fig. 3.24. Andamento nel tempo del massimo di elettroluminescenza con tensione applicata di 9 V.

Il fatto che i diodi si accendano a tensioni ancora relativamente alte, di circa 7V, sembra confermare che ci sia una carenza di portatori iniettati. Un altro indizio a favore di questa

ipotesi è fornito dai valori assoluti di corrente circolante nel diodo. I valori misurati per la densità di corrente appaiono infatti inferiori ad alcuni valori presenti nella letteratura scientifica [14][15].

3.4.2. Luminescenza degli OLED non polarizzati

Come osservato in precedenza (Fig. 3.18), il diodo polarizzato tramite punte metalliche ha mostrato elettroluminescenza come deve, ma anche OLED non polarizzati hanno mostrato luminescenza seppure con intensità minore.

Il problema va ricondotto alla struttura di matrice passiva con cui sono stati realizzati i dispositivi fin qui analizzati. In questo caso diventa particolarmente importante il rapporto tra corrente nello stato on e corrente nello stato off del diodo (rapporto di rettificazione). Se il rapporto di rettificazione non è sufficientemente alto (almeno 50), le correnti di perdita diventano significative e possono causare l'accensione indesiderata di dispositivi non alimentati.

Facendo riferimento allo schema mostrato in Fig. 3.25, nel caso di selezione della i -esima riga e j -esima colonna, non solo si ha corrente nel diodo selezionato, ma si hanno anche dei percorsi parassiti di corrente inversa attraverso i diodi non selezionati, in particolare il diodo della $(i+1)$ -esima riga e $(j+1)$ -esima colonna presenta una corrente inversa che permette il percorso parassita mostrato in figura [3][17].

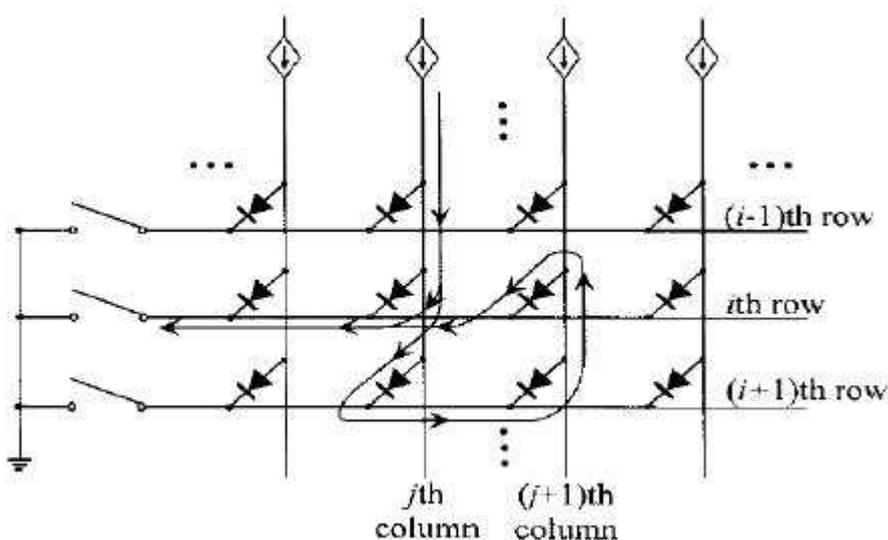


Fig. 3.25. Matrice passiva: percorsi parassiti di corrente nei diodi adiacenti a quello alimentato.

Per i dispositivi illustrati in questo paragrafo, si osserva un rapporto di rettificazione pari a circa 20, a 10 V, quindi è plausibile l'ipotesi di correnti parassite.

Gli inconvenienti derivanti da perdite di tipo elettrico e di tipo ottico, sono denominati fenomeni di crosstalk fra OLED disposti in prossimità l'uno all'altro. Perdite di questo tipo causano una bassa luminosità del dispositivo elettroluminescente. Tipicamente, questo

inconveniente viene limitato alimentando con maggior potenza il dispositivo ma ciò comporta, inevitabilmente, un maggior consumo di potenza di alimentazione rispetto al funzionamento ideale. L'accensione indesiderata di pixel comporta una definizione scadente dell'immagine.

Una nostra proposta di brevetto depositata descrive l'inserimento di particolari mezzi di isolamento in materiale dielettrico almeno parzialmente interposti fra dispositivi per isolarli elettricamente [18].

3.5. Realizzazione di prototipi SMOLED in configurazione top emitting

Nella configurazione OLED top-emitting si distinguono due strutture differenti, a seconda di come sono disposti i layer rispetto alla struttura bottom-emitting: la configurazione a catodo trasparente e la configurazione invertita.

Alla luce delle riflessioni formulate nel capitolo 2 sui pro e contro delle suddette strutture, ci limitiamo in questo contesto a riportare i nostri risultati sperimentali.

La configurazione scelta è quella TOLED, Transparent and Top emitting OLED. La luminescenza prodotta in uno degli strati organici viene emessa da entrambi gli elettrodi; dal catodo, che è un metallo sottile (circa 1-2 nm) e quindi trasparente, e dall'anodo di ITO, anch'esso trasparente. Tale configurazione rientra nella classificazione "non invertita" delle strutture top-emitting.

La scelta di tale configurazione è legata alla facilità di processo e all'analogia di tale struttura rispetto a quella bottom emitting già realizzata (Fig. 3.26).

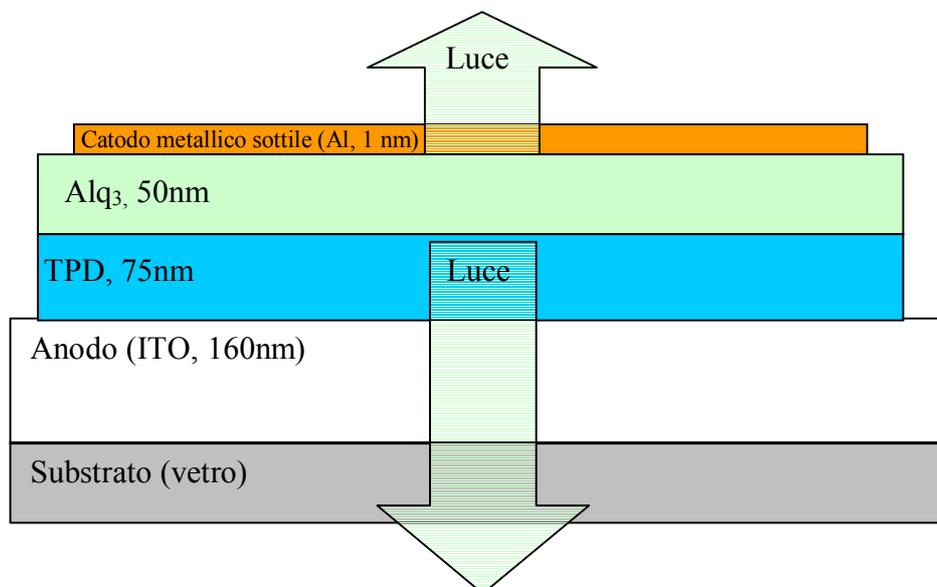


Fig. 3.26. Configurazione Top-Emitting per i materiali utilizzati

Il dispositivo ha mostrato, come previsto, emissione da entrambi gli elettrodi, dal catodo sottile e dall'ITO (Fig. 3.27).

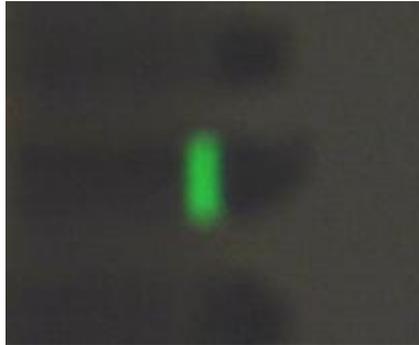


Fig. 3.27. Foto di un dispositivo TOLED alimentato.

La deposizione di un layer riflettente tra il substrato e l'anodo ci riporta alla classica configurazione top emitting non invertita e con il catodo trasparente. L'ottimizzazione in tal senso non è proseguita in quanto, per il nostro scopo di realizzazione di un minidisplay con circuiteria di pilotaggio in Thin Film Transistor, la configurazione prevista per l'OLED è quella bottom emitting. La realizzazione dell'OLED top emitting a catodo trasparente è servita a testare la fattibilità di emissione di luce attraverso un catodo di alluminio molto sottile (1nm) ma pur continuo. In tale configurazione, infatti, le problematiche sono legate alla possibilità di avere un buon compromesso tra un catodo di metallo trasparente e morfologicamente continuo.

3.6. Ottimizzazione dei dispositivi bottom emitting luminescenti nel verde

Le indicazioni fornite dalla realizzazione delle matrici passive di OLED aventi la struttura già descritta ci hanno condotto alla ottimizzazione di differenti parametri nella configurazione dei dispositivi.

Innanzitutto per isolare il problema delle correnti di perdita, sono state disegnate e realizzate shadow mask per la fabbricazione di dispositivi fisicamente isolati tra loro, il cui layout è riportato in Fig. 3.28. La geometria è stata ideata appositamente per dispositivi di test e consente di ottenere 30 OLED con un'unica sequenza di processo su un substrato di dimensioni di $5 \times 5 \text{ cm}^2$ che può essere vetro, plastica o silicio.

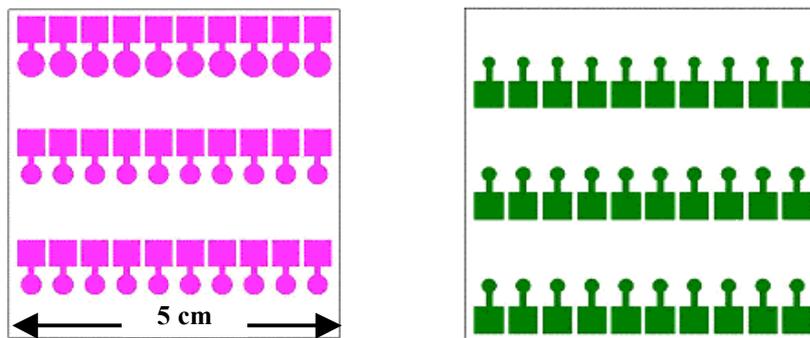


Fig. 3.28. Layout maschere per realizzare OLED fisicamente isolati tra loro.

Le aree circolari, che definiscono gli elettrodi, sono di dimensioni diverse allo scopo di realizzare dispositivi di dimensioni differenti sullo stesso substrato; le aree quadrate rappresentano i pad di contattatura.

Le dimensioni degli elettrodi consentono di ottenere OLED di diametro pari a 2, 3 e 4 mm allineando opportunamente le maschere tra loro.

La sequenza di processo è identica a quella precedente, cambiano solo le maschere con cui si realizza la fotolitografia dell'ITO e la deposizione dell'alluminio. I materiali organici vengono depositati su tutto il substrato senza l'utilizzo delle maschere.

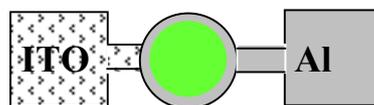


Fig. 3.29. Schema di un singolo dispositivo con evidenziata in verde l'area emittente.

I dati sperimentali hanno confermato la dipendenza delle performance del dispositivo da alcuni parametri fondamentali. In particolare abbiamo riscontrato che i parametri significativi per ottenere dispositivi performanti, ad esempio con una bassa tensione di accensione, sono:

- un maggiore controllo della velocità di deposizione dei materiali organici,
- un vuoto di processo migliore,
- l'ottimizzazione degli spessori dei materiali organici,
- la deposizione degli strati in sequenza senza interrompere le condizioni di vuoto tra un'evaporazione e l'altra.

L'indicazione dell'importanza degli spessori dei materiali organici è stata fornita, oltre che da dati sperimentali, anche dall'analisi del modeling, affrontata nel prossimo paragrafo 3.9.1, che ci ha portato a concludere che lo spessore ottimale dell' Alq_3 , per i nostri dispositivi, è di 500 \AA .

Tutti i parametri di processo prima elencati sono stati ottimizzati singolarmente. Particolare rilevanza, in termini di miglioramento delle performance dei dispositivi, hanno avuto la sequenza di realizzazione degli strati senza perdere le condizioni di vuoto ed il basso rate di crescita dei materiali.

In Fig. 3.30 e in Fig. 3.31 sono mostrati tipici andamenti di corrente-tensione e spettro di elettroluminescenza dei dispositivi ottimizzati nel processo e negli spessori dei materiali.

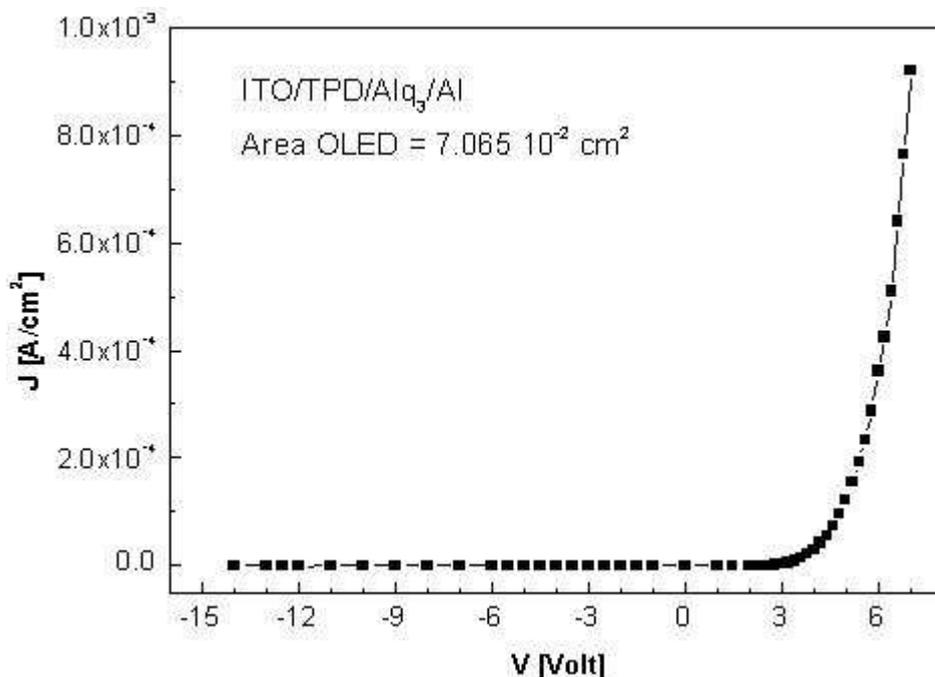


Fig. 3.30. Caratteristica corrente – tensione di un OLED ottimizzato dalla quale si evince una tensione di soglia di circa 3 V.

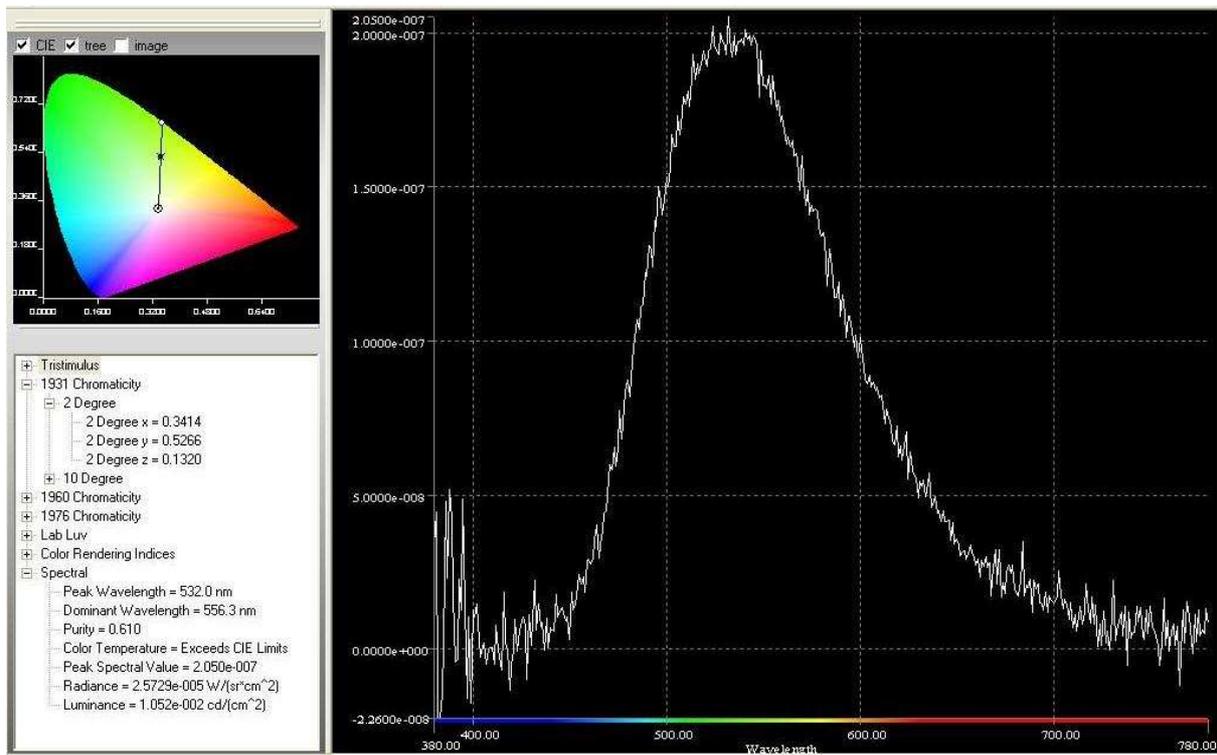


Fig. 3.31. Spettro di elettroluminescenza e caratteristiche fotometriche di un dispositivo ITO-TPD-Alq₃-Al alimentato ad 8 V.

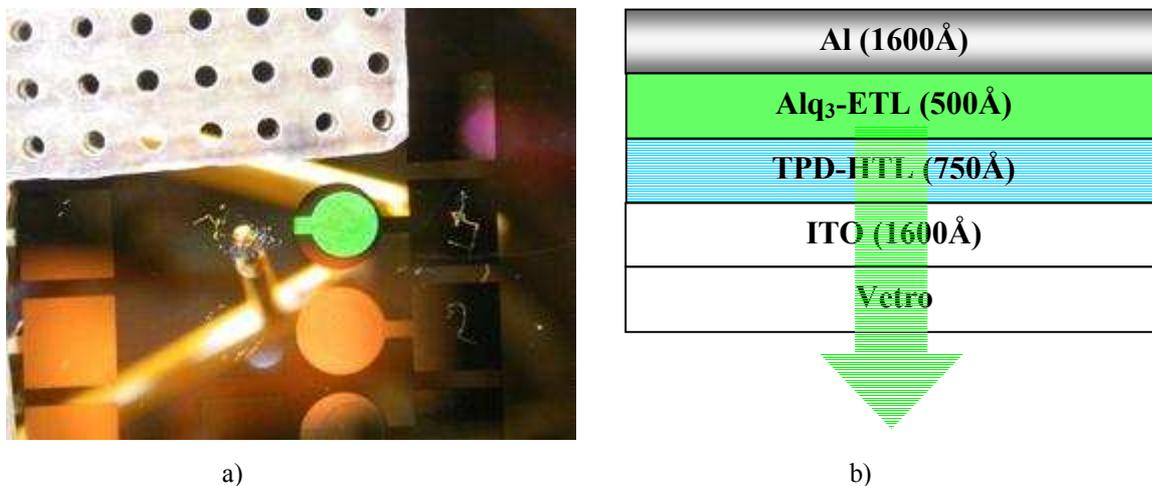


Fig. 3.32. a) foto di un dispositivo alimentato, b) struttura del dispositivo con indicati gli spessori dei materiali.

È stato possibile eseguire misure di elettroluminescenza assoluta (watt o cd/m²) tramite l'utilizzo di una sfera integratrice che raccoglie il flusso totale della radiazione emessa dal dispositivo, affacciato ad una delle finestre della sfera. Il rivelatore della radiazione è un fotodiodo calibrato le cui correnti vengono lette da un picoamperometro Keithley 6517.

Per valutare contemporaneamente, in funzione della tensione applicata, sia le caratteristiche di elettroluminescenza e che di conduzione elettrica, il set-up complessivo utilizzato è il seguente:

- uno spettrometro per ottenere lo spettro di emissione dell'OLED;
- un Power Supply (Keithley 236) per alimentare l'OLED e misurarne la corrente;
- una sfera integratrice per raccogliere il flusso totale della radiazione emessa (cfr. par. 3.12);
- un fotodiodo calibrato connesso alla sfera integratrice per misurare la potenza luminosa emessa;
- un picoamperometro (Keithley 6517A) per misurare il valore di corrente che scorre nel fotodiodo al variare del flusso luminoso.

In Fig. 3.33 è schematizzata la strumentazione impiegata.

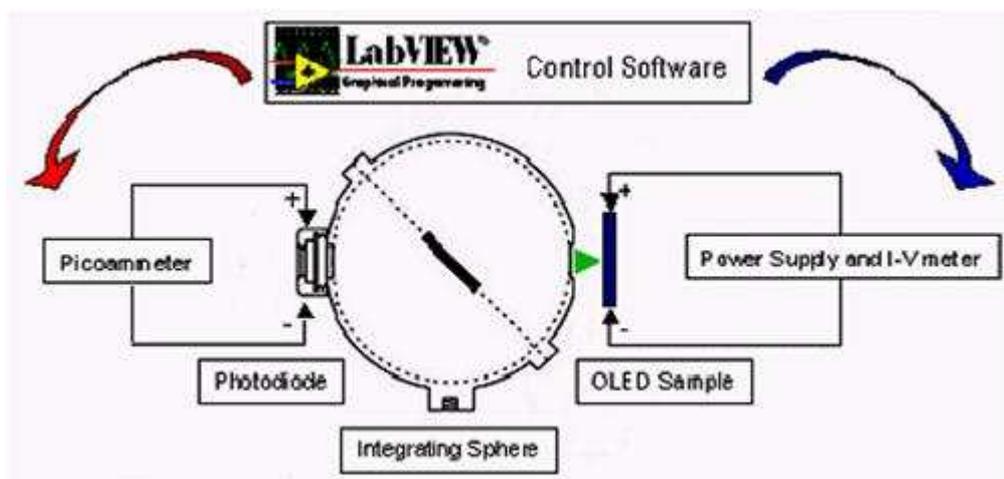


Fig. 3.33. Schema del setup sperimentale

La strumentazione è gestita da un software di controllo e sincronizzazione appositamente sviluppato in LabView, in grado di acquisire ed elaborare i dati.

In Fig. 3.34 sono mostrate delle curve tipiche di elettroluminescenza in funzione della tensione applicata (EL-V) e di corrente in funzione della tensione applicata (J-V); in Fig. 3.35 è riportato l'andamento dell'efficienza di elettroluminescenza in funzione della densità di corrente che scorre nel dispositivo, che indica un'efficienza di generazione luminosa circa costante per i valori di corrente iniettata.

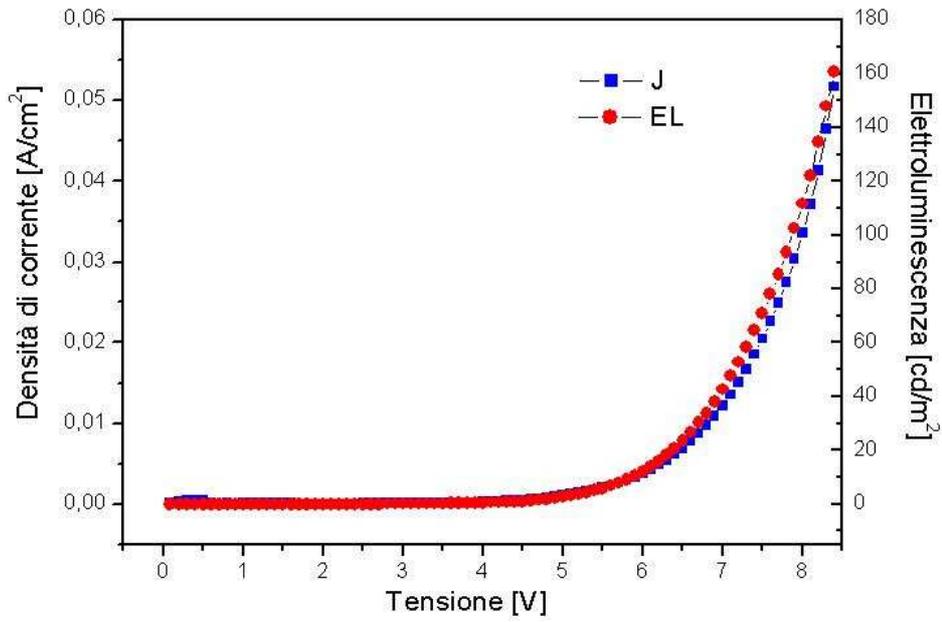


Fig. 3.34. Grafico di EL vs V e J vs V acquisite contemporaneamente.

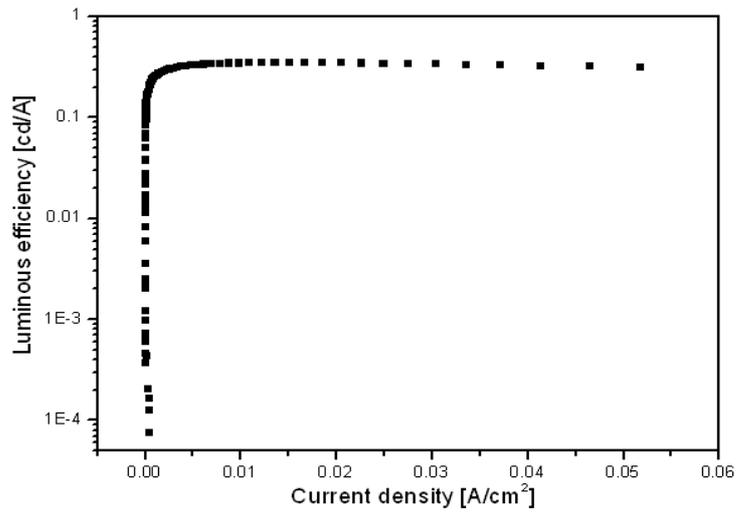


Fig. 3.35. Efficienza di luminosità vs. J: è evidente l'andamento circa costante.

Dal grafico di luminescenza assoluta si nota come il valore di 100 cd/m^2 sia ottenuto per tensioni di circa 8 V. Tale valore di luminanza è di riferimento per le applicazioni nel campo dei display [29].

Per verificare la bontà del processo su grandi aree, abbiamo disegnato e realizzato shadow mask riportanti i loghi ENEA ed ST. I loghi aventi dimensioni di circa 4 cm^2 e 1 cm^2 rispettivamente sono stati realizzati sia su vetro che su polietilentereftalato (PET).

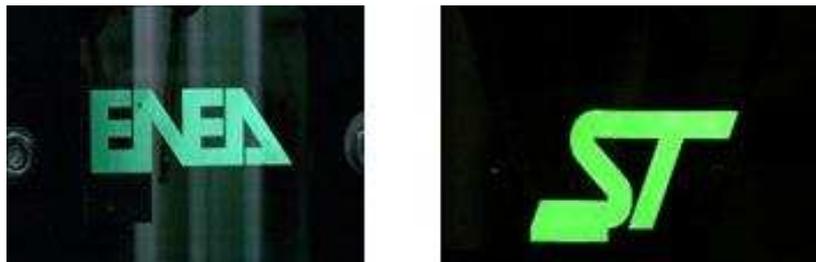
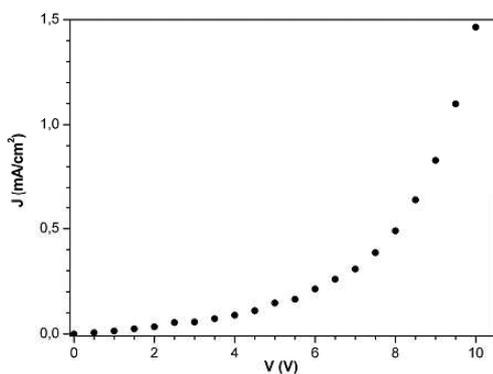


Fig. 3.36. Loghi OLED su vetro, realizzati in ENEA-Portici.



(a)



(b)

Fig. 3.37. Caratteristica I-V di un dispositivo di grande area (a) e logo acceso su PET (b).

3.6.1. Confronto con dati di letteratura

Nell'ottica di confrontare i risultati sperimentali ottenuti con i dati presenti in letteratura per lo stesso tipo di dispositivo ITO/TPD/Alq₃/Al, a seguire viene presentata una tabella che riassume i valori di densità di corrente e elettroluminescenza, laddove possibile, per tensioni comprese nell'intervallo da 10 a 20 V.

Reference	J [mA/cm ²]	EL [cd/m ²]	Thickness	Note
Phys. Stat. Sol. (a) 184, 1, 233 (2001)	17.5 V, J = 5		TPD= 15nm. Alq ₃ = 35nm. Al = 150nm.	Su vetro, area=20 mm ² On flexible substrate, J performances are lower of about one order of magnitude
Solid State Electronics 48 (2004) 2085-2088	10 V, J = 5		TPD = 50nm. Alq ₃ = 40nm.	Luminescenza a 5-18 V (viene detto che la V _{on} è 5 V)
Synthetic Metals 137 (2003) 1041	10 V, J = 50 circa	10 V, EL = 2200	TPD = 40nm Alq ₃ = 60nm.	Esame in temperatura
Current Applied Physics 5, (2005), 341	10 V, J < 1 15 V, J = circa 10		TPD = 130nm Alq ₃ = 100nm Al = 80nm	
Thin Solid films, 394, (2001), 292.297	10 V, J = 2 15 V, J = 300	10 V, EL circa 30 11.8 V, EL circa 300 15 V, EL circa 3000	TPD = Alq ₃ = 50nm Al = 50nm	Le prestazioni vengono migliorate mettendo un self assembled monolayer di organosilano
Synthetic metals 111-112 (2000), p 19-24	12 V, J = 180 15 V, circa J = 500		TPD = 135nm Alq ₃ = 65nm	Vengono comparate le prestazioni di diversi metalli per il catodo
Advanced Materials , 12 (2000) pp. 265-269	20 V, J circa 50 30 V, J circa 150	20 V, EL = 200 30 V, EL poco superiore a 600	TPD = Alq ₃ = 40nm	Spettroscopia IR ad alto campo applicato (V maggiore di 20 Volt)
APL , 80, (2002), pp. 3123-3125	15 V, circa 1.5 *10 ⁻²	15 V, EL intorno a 1000, ma c'è incertezza nella figura	TPD = Alq ₃ = 60nm	Confronto con altri materiale usati per catodo
Thin solid films 438-439, (2003), pp.171-176	10 V, J = 10 ⁴		TPD = Alq ₃ = 50nm	Articolo sulle simulazioni, con una sola curva sperimentale per confronto

Table 5.3 Stato dell'arte di OLED analoghi ai nostri.

I valori di elettroluminescenza sono compresi nell'intervallo tra 100 e 1000 cd/m² per valori di tensione maggiori di 10 V. I valori corrispondenti di densità di corrente appaiono invece maggiormente variabili (circa 5 ordini di grandezza), anche se nella maggior parte dei casi, essi sembrano concentrarsi tra 1 e 500 mA/cm².

Un confronto con i nostri dati sperimentali è reso difficile dai diversi valori degli spessori dei film organici utilizzati, ma è possibile affermare che, almeno per i valori medi, l'accordo sembra buono. In particolare, nel caso dei nostri dispositivi ottimizzati i valori di elettroluminescenza in candele/m², a parità di tensione, risultano in alcuni casi superiori a quanto indicato in letteratura (~100cd/m² a 8 V, vedi Fig. 3.34).

Lo studio della letteratura ha inoltre confermato che le prestazioni di elettroluminescenza possono essere in generale migliorate, già di circa un ordine di grandezza, ottimizzando le caratteristiche del solo strato di ITO [38]. Un ulteriore miglioramento delle prestazioni invece, richiede necessariamente la sostituzione dell'elettrodo di alluminio con un altro metallo che possa fornire una barriera energetica (1 eV per l'alluminio) minore per l'iniezione degli elettroni.

3.7. Analisi termografica

Per valutare le condizioni di riscaldamento dei dispositivi durante il loro funzionamento e relativamente alla tensione applicata, è iniziato uno studio preliminare delle potenzialità dell'analisi termografica. Ulteriori approfondimenti riguardo alla degradazione dei dispositivi verranno forniti nel capitolo 5.

Il tempo di vita degli OLED TPD/Alq₃ diminuisce di due o tre ordini di grandezza quando si opera a temperature attorno ai 60°-70°C, probabilmente anche a causa della vicinanza alla temperatura di cristallizzazione della TPD (~ 80°C) [37]. Utilizzando delle mappature termiche in real-time con camera IR, che forniscono la distribuzione della temperatura del dispositivo, è possibile individuare il suo riscaldamento alle diverse tensioni. Ciò ci permette di ipotizzare che il degrado delle prestazioni del dispositivo sia dovuto anche al suo riscaldamento durante la sollecitazione ad alte tensioni e relative correnti.

Dall'analisi preliminare dei dati raccolti, si nota un graduale riscaldamento del dispositivo che, in prossimità dell'alluminio, può raggiungere temperature superiori ai 30°C se alimentato con tensioni prossime ai 20 V. Ciò ci induce a credere di essere lontani dalla temperatura di cristallizzazione dei materiali organici, nel regime di tensione di funzionamento del dispositivo, e che quindi la temperatura, nel nostro caso, non contribuirebbe al degrado del dispositivo stesso.

Allo stato attuale resta da individuare l'andamento della temperatura nella zona al di sotto dell'alluminio, cosa che risulta difficile a causa del basso valore di emissività¹ (ϵ) misurato per l'alluminio. È presumibile però che la temperatura resti costante (Fig. 3.38).

¹ L'emissività (ϵ) è il rapporto tra l'energia emessa da un corpo e quella emessa da un corpo nero, dotato della stessa superficie e temperatura del primo. È, quindi, la capacità che ha un corpo di emettere radiazione infrarossa. Più è alta la quantità emessa più il valore di emissività si avvicina ad 1.

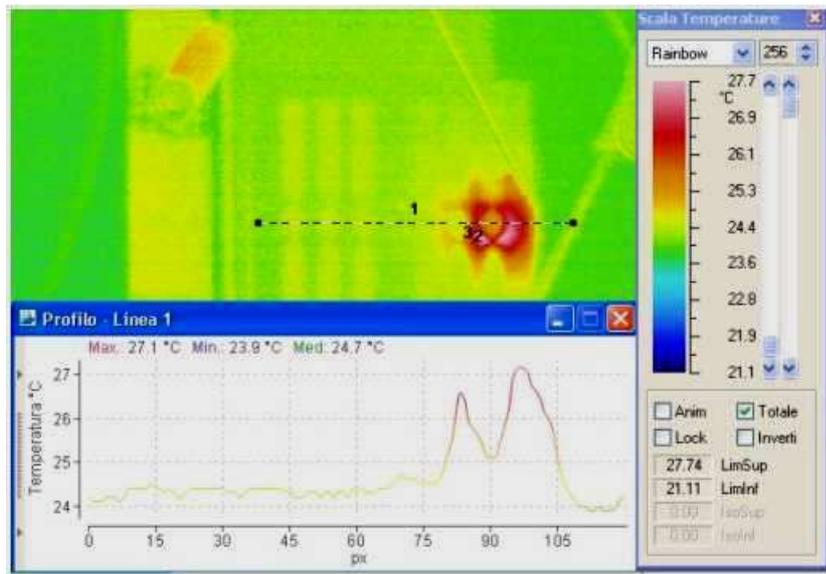


Fig. 3.38. Foto IR in presenza di un dispositivo OLED con alimentazione 20 V e corrente ~1mA.

3.8. Il ruolo delle trappole nelle proprietà di trasporto degli OLED: concetti fondamentali

La possibilità di analizzare un dispositivo tramite modelli teorici dipende dalla complessità della sua struttura e dal verificarsi o meno delle ipotesi che sono alla base del modello. In generale, i modelli più semplici consentono di studiare efficacemente i prototipi sperimentali meno complessi, e forniscono così un'adeguata base di partenza per la comprensione di dispositivi più complessi.

In diversi lavori noti in letteratura, [19][20][22], il meccanismo di trasporto in un dispositivo OLED viene regolato dalla distribuzione di trappole. La crescita della corrente al variare della tensione è dominata dal progressivo riempimento di stati trappola presenti nel materiale. In particolare, negli SMOLED in cui l'ETL è uno strato di Alq_3 il meccanismo di trasporto di elettroni è regolato dalla densità di trappole distribuite sotto il livello LUMO; si parla di Trapped Charge Limited (TCL) current. Ciò vale in particolare nel regime tipico di funzionamento del dispositivo stesso, e cioè nel limite di alta corrente iniettata (un numero di portatori di carica iniettati molto grande rispetto al numero di portatori presenti per eccitazione termica). In particolare, si assume che l' Alq_3 , che presenta mobilità degli elettroni più bassa rispetto alla mobilità delle lacune nella TPD, determini la caratteristica complessiva.

Questo meccanismo è differente dal regime Space Charge Limited (SCL) current [21][22], in cui i portatori di carica sono visti sostanzialmente come cariche libere. Il meccanismo TCL consiste in una generalizzazione di quello SCL.

Descriviamo brevemente il meccanismo TCL partendo dalla struttura dell'OLED.

Come abbiamo visto, nella versione più semplice, tra due contatti, anodo e catodo, sono posti due layer organici, nella successione: anodo, Hole Transport Layer (HTL), Electron Transport Layer (ETL), catodo. Le assunzioni di tale modello sono le seguenti:

- nell'iniezione di cariche, la barriera energetica all'interfaccia metallo - strato organico è sufficientemente bassa da far sì che il trasporto sia dominato dalle proprietà di conducibilità e mobilità nei layer organici stessi (bulk); se così non è, le caratteristiche I-V e di luminescenza del dispositivo saranno influenzate, e limitate, soprattutto dalle caratteristiche dell'iniezione di cariche, con effetti differenti;
- l'ETL è un conduttore di elettroni a bassa mobilità; le lacune in esso iniettate sono in grado di muoversi solo per un range molto piccolo (lunghezza di diffusione di circa 37 nm per l' Alq_3) prima di andare incontro a ricombinazione con gli elettroni;
- l'HTL è invece un conduttore di lacune, con una mobilità abbastanza elevata da poter assumere un trasporto di lacune verso l'interfaccia HTL - ETL abbastanza "rapido" rispetto ai tempi di trasporto degli elettroni nell'ETL; in tal modo le lacune diffondono nell'ETL, e possono ricombinarsi radiativamente con gli elettroni vicino all'interfaccia.

Nell'ambito definito da questa struttura OLED e dal modello di trasporto descritto da Burrows [19] e da Lampert (TCL) [22] è cruciale il ruolo delle trappole nell'ETL.

3.8.1. Natura e distribuzione degli stati trappola

Dal punto di vista "spaziale", le trappole sono dei siti capaci di catturare, e annichilire, i portatori di carica, per la presenza di buche di potenziale.

Una piena comprensione della natura delle trappole, tuttavia, implica che l'OLED venga descritto in termini di livelli energetici, con un modello quantistico simile a quello a bande utilizzato per il trasporto in eterogiunzioni semiconduttive, piuttosto che con un approccio semiempirico basato su hopping stocastico.

Nel modello descritto in [19] e [22], i livelli energetici dell'ETL possono essere schematizzati come in Fig. 3.39. L'analogo delle bande di valenza e di conduzione sono gli stati HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) rispettivamente. La conduzione può avvenire tramite strette bande di energia permessa, oppure tramite meccanismi di hopping tra livelli discreti.

Tra HOMO e LUMO, e tipicamente in un ETL immediatamente al di sotto del LUMO, si formano gli stati trappola. Si tratta di stati localizzati, che quindi non contribuiscono al trasporto. Un portatore che vada ad occupare uno di questi stati è sottratto alla conduzione. Fisicamente, l'origine di questi stati è simile a quella degli stati discreti nelle gap dei semiconduttori inorganici drogati; la rottura della periodicità del reticolo cristallino genera stati discreti localizzati. Poiché questi semiconduttori organici sono generalmente amorfi, o comunque hanno una bassissima cristallinità, estrapolando il discorso c'è da aspettarsi per essi una grande quantità di stati localizzati, e quindi di trappole. Questo spiega come mai esse giochino un ruolo così importante nel trasporto nei dispositivi OLED (sempre nell'ipotesi che gli effetti di contatto con gli elettrodi non siano dominanti). Per la presenza di stati accessibili nella gap HOMO-LUMO, il livello di Fermi è localizzato tra questi stati. Si parla di quasi-Fermi level per gli elettroni.

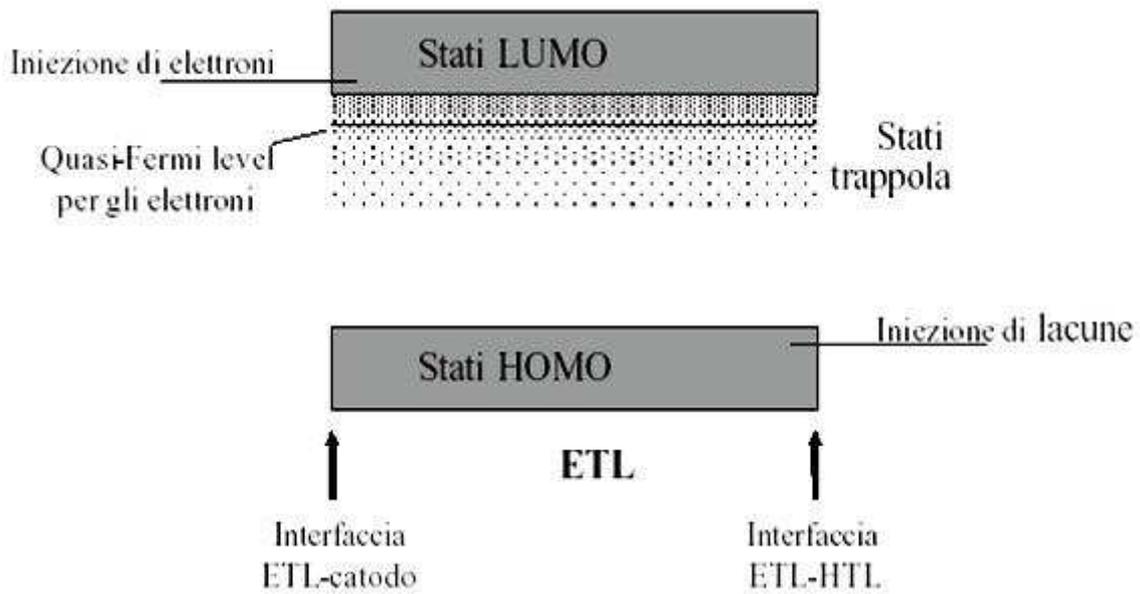


Fig. 3.39. Rappresentazione schematica dei livelli energetici in un layer ETL, includendo gli stati trappola

Un'ipotesi semplice e ragionevole è quella di assumere per le trappole una distribuzione esponenziale di energia:

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) e^{-\frac{E-E_{LUMO}}{kT_t}} \quad (3.1)$$

$N_t(E)$ è la densità di trappole per unità di energia (trappole per unità di volume e di energia), N_t la densità totale di trappole (numero di trappole per unità di volume), E_{LUMO} l'energia del livello LUMO.

L'energia caratteristica delle trappole, E_t , può essere scritta in termini di temperatura tramite la costante di Boltzmann k , $E_t = kT_t$, introducendo così una temperatura caratteristica T_t . Questa posizione consente di avere un termine di paragone per il comportamento degli elettroni in funzione della temperatura. Infatti, se $T_t \gg T$, cioè quando l'energia termica degli elettroni è molto minore di E_t , si ha che gli stati trappola al di sotto del quasi-Fermi level sono occupati, mentre quelli al di sopra sono vuoti. Se invece T è confrontabile o addirittura maggiore di T_t , saranno occupate anche le trappole al di sopra del quasi-Fermi level. Dalla legge esponenziale (3.1) si capisce che gli stati trappola sono più numerosi presso il livello E_{LUMO} , cioè per energie più alte (la cosa è schematizzata anche in Fig. 3.39). Il valore di T_t , e quindi di E_t , è allora molto importante dal punto di vista sperimentale, poiché il numero di trappole "termicamente accessibili" può variare molto.

3.8.2. Caratteristiche corrente-tensione: dipendenza da parametri microscopici

La dipendenza della densità di corrente J rispetto alla tensione di bias applicata V può essere distinta in tre differenti regimi, a seconda del valore di V .

Per “bassi” valori di V , tale che il numero di portatori iniettati sia sufficientemente basso, il contributo dominante per J è dato dalle cariche generate termicamente, e si ha:

$$J = e\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (3.2)$$

Nella (3.2), e è la carica elettronica, d lo spessore dell'ETL, n_0 è la densità di cariche generate termicamente, μ_n è la mobilità elettronica. Per basse tensioni di polarizzazione, dunque, la curva J - V è lineare.

Supponendo noto lo spessore d dell'ETL, una stima del coefficiente di proporzionalità tra J e V , nella regione di linearità per bassi bias, dà il prodotto $\mu_n n_0$. Molto spesso per i materiali più comuni si può assumere μ_n noto dalla letteratura scientifica, e si può quindi ricavare n_0 , la densità di portatori termicamente generati. Essa fornisce un'informazione indiretta sulla qualità del layer e sulla gap.

Aumentando il bias, il contributo dei portatori iniettati diventa considerevole. Al crescere del numero di portatori iniettati, le trappole vengono via via riempite. La diminuzione di stati di trappola vuoti si traduce in una maggiore mobilità effettiva per i portatori successivi, per cui in questo regime TCL la densità di corrente aumenta con V con una legge di potenza superiore. Si ottiene:

$$J = N_{LUMO} \mu_n e^{1-m} \left(\frac{\epsilon m}{N_t (m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (3.3)$$

dove $m = T_t/T$, N_{LUMO} la densità di stati nella banda LUMO ed ϵ la costante dielettrica del materiale.

Nel regime TCL, quindi, la J segue una legge di potenza rispetto a V con un esponente che dipende dal rapporto T_t/T . Stimando tale esponente con un fit sulle curve sperimentali I - V , si può quindi misurare T_t , cioè E_t , a volte detta profondità delle trappole. Una misura del genere fornisce la distribuzione in energia della densità di trappole (secondo la (3.1)).

Quindi l'esponente m è direttamente legato alla profondità degli stati trappola che energeticamente sono posizionati vicino alla banda LUMO dell' Alq_3 con legge di tipo esponenziale.

Una corretta stima di T_t , inoltre, permette anche di prevedere l'andamento in temperatura del dispositivo: al variare di T , infatti, cambia il coefficiente m in una maniera prevedibile se si conosce il valore di T_t . A questo scopo, però, una modellizzazione più dettagliata richiede che si disponga di un modello anche per le variazioni in temperatura di μ_n e N_{LUMO} .

Dalle espressioni (2) e (3) si può valutare la tensione di bias a cui avviene la transizione tra il regime Ohmico e quello TCL ($V_{\Omega-T}$), uguagliando le due J e ricavando la V . Si ottiene (nell'ulteriore semplificazione $m \gg 1$):

$$V_{\Omega-T} = \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \left(\frac{e N_t d^2}{2 \epsilon} \right) \quad (3.4)$$

Infine, aumentando ulteriormente V , il numero di portatori aumenta tanto da poter considerare piene le trappole, e la conduzione è allora descritta dal regime SCL. In questo caso si ha:

$$J = \frac{9}{8} \mu_n e \frac{V^2}{d^3} \quad (3.5)$$

A conferma di quanto detto in precedenza, si può notare come la (3.5) si possa ottenere come caso particolare della (3.3), ponendo $m = 1$ (e identificando N_{LUMO} e N_t).

Osservando la (3.2), la (3.3) e la (3.5), e in particolare la dipendenza di J da d , si capisce che il regime ohmico domina nei film di ETL più spessi (lo si evince anche dalla (3.4): la tensione di transizione al regime TCL cresce come d^2).

3.9. Applicazione del modello TCL a curve sperimentali

Valutiamo la validità del modello teorico in relazione alle caratteristiche J-V misurate. I livelli energetici HOMO - LUMO dei materiali organici e le funzioni di lavoro degli elettrodi del dispositivo con struttura ITO/TPD/Alq₃/Al, schematizzati in Fig. 3.2, evidenziano le seguenti barriere energetiche:

$\Delta B_e = 1.1$ eV per l'iniezione degli elettroni dal catodo di alluminio all'Alq₃

$\Delta B_h = 1$ eV per l'iniezione delle lacune dall'anodo di ITO allo strato di TPD

$\Delta B_{h \text{ Alq}_3} = 0.3$ eV per il passaggio di lacune da TPD e Alq₃

$\Delta B_{e \text{ TPD}} = 0.7$ eV per il passaggio di elettroni da Alq₃ a TPD.

L'iniezione di lacune ed elettroni agli elettrodi è condizionata da barriere energetiche notevoli. In questo caso, i contatti non sono ohmici, considerando che, in letteratura, questa condizione è di solito identificata con valori delle barriere inferiori a 0.3 eV. In un primo studio del modello di conduzione in dispositivi OLED con questa stessa struttura, è stata considerata la caratteristica di un prototipo di forma rettangolare e dimensioni pari a 4 mm x 2 mm. Lo spessore dei materiali organici per il dispositivo considerato era di circa 80 nm per la TPD e circa 70 nm per Alq₃.

In Fig. 3.40 è riportata la caratteristica J-V del dispositivo con sovrapposta la curva teorica stabilita dall'equazione (3.3).

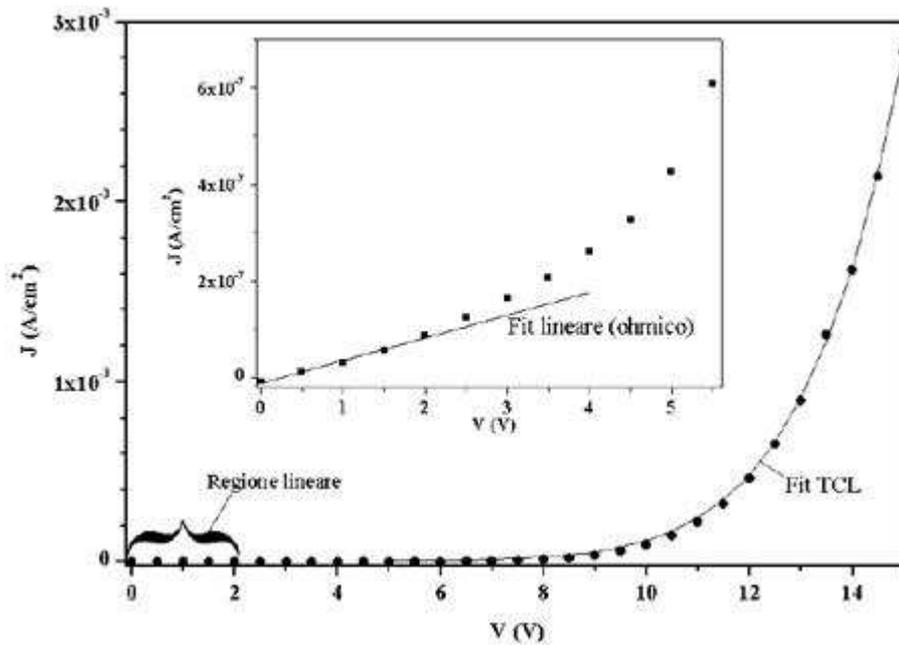


Fig. 3.40. Densità di corrente in funzione della tensione di bias V; la linea continua sovrapposta ai punti sperimentali rappresenta la curva di best fit ottenuta con il modello TCL. Nell’inset, uno zoom del grafico per bassi valori di V, mostra come l’andamento lineare sia seguito dalla caratteristica fino a tensioni non superiori ai 2 V (il fit lineare è stato calcolato con i punti appartenenti a questo ristretto range).

Osservando il dettaglio dei punti sperimentali per le tensioni più basse, si è trovato che la curva segue un andamento approssimativamente lineare fino a circa 2 V. Per il fit con la (3.3), invece, sono stati considerati i punti corrispondenti a tensioni superiori a 5 V. I dettagli del fit in breve:

Curva teorica: $J = a \cdot V^m$ (V e J, variabili; a e m, parametri di fit)			
	Stima	Errore	Unità di misura
a	1.2	0.4	$\text{pA cm}^{-2} \text{V}^{-8}$
m	8.0	0.1	-

Ricordando che $m = T_t/T$, tenendo conto che la misura è stata effettuata a temperatura ambiente, cioè $T \sim 300 \text{ K}$, si ricava una stima $T_t \sim 2400 \text{ K}$. Questo valore corrisponde a una profondità delle trappole $E_t = kT_t \sim 0.21 \text{ eV}$ nell’Alq₃.

Questo valore può essere confrontato con valori trovati in letteratura per lo stesso materiale. In [19] è riportata una stima analoga per la stessa struttura qui presentata. Pur con spessori diversi, la stima è del tutto consistente con quella appena ricavata: 0.15 eV. Il valore stimato sul nostro dispositivo è leggermente più alto. Esso indica che le trappole, energeticamente parlando, si estendono su un range superiore a quello riportato nel

riferimento citato. Questo potrebbe significare che nel nostro caso vi sono ancora margini di miglioramento, probabilmente legati ad un migliore controllo dei parametri di crescita.

Altre informazioni possono essere ricavate dal fit lineare effettuato nella regione a comportamento ohmico. In questo caso, i dettagli del fit sono:

Curva teorica: $J = a + b \cdot V$ (V e J, variabili; a e b, parametri di fit)			
	Stima	Errore	Unità di misura
a	-10	3	nA cm ⁻²
b	47	2	nA V ⁻¹ cm ⁻²

Il valore non nullo di a potrebbe essere dovuto o ad un offset in corrente durante la misura (le correnti in questo range di tensione sono bassissime), o allo scarso numero di punti considerati per il fit.

Per il coefficiente angolare b, dalla (3.2) si ha:

$$b = e \mu_n n_0 d^{-1} \quad (3.6)$$

Come detto, $d = 700 \text{ \AA}$, mentre $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Per quanto riguarda la mobilità elettronica μ_n nell'Alq₃, si possono considerare dei valori riportati nella letteratura scientifica sull'argomento, e stimare $\mu_n \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (a 300 K) [23]. Si può allora calcolare n_0 :

$$n_0 = bd / e\mu_n \sim 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \quad (3.7)$$

Anche questo valore è consistente con quanto riportato in letteratura per l'Alq₃ [19]. Esso dimostra come effettivamente il numero di portatori liberi in questo materiale sia molto minore di quelli presenti in un conduttore metallico, e sia piuttosto simile a quelli presenti in un semiconduttore.

Per avere una visione più dettagliata della curva sperimentale in questione, nel grafico successivo essa viene riproposta in scala doppiamente logaritmica.

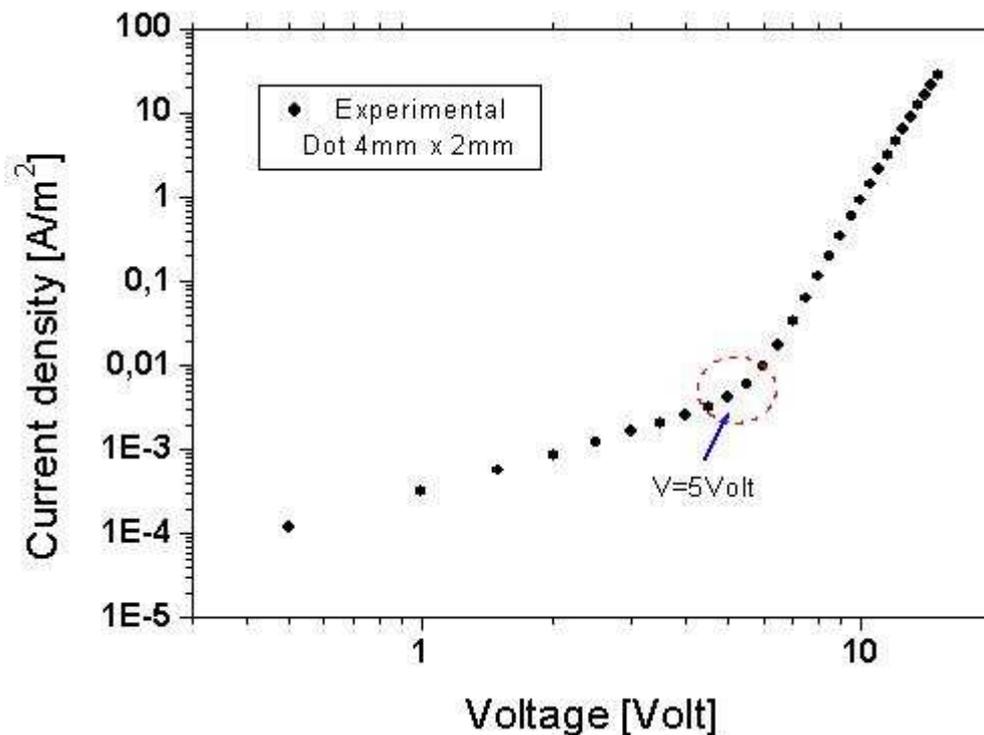


Fig. 3.41. Rappresentazione in scala log-log della caratteristica I-V di un OLED.

In questa rappresentazione, la curva appare effettivamente come l'unione di due spezzate lineari con diversa pendenza. Per tensioni basse, inferiori a 5 V circa, la curva lineare ha pendenza quasi unitaria (conduzione di tipo ohmico), coinvolgendo le cariche generate termicamente all'interno dei materiali organici.

Sopra i 5 V invece, si ha il regime TCL con una pendenza dell'andamento della curva maggiore, in accordo alla legge polinomiale citata in precedenza ($m = 8$).

L'apparente incongruenza tra i due valori limite indicati in questo paragrafo per la regione lineare (2 V e 5 V) è dovuta all'utilizzo di caratteristiche misurate per due diversi dispositivi. Ciò non inficia affatto però, l'approccio seguito per le analisi condotte, i cui risultati sono assolutamente generali per questi dispositivi.

3.9.1. OLED modelling: prime indicazioni per il design ottimale del dispositivo

Il modello di Burrows et al. [19], [22] e [24] è stato implementato in ambiente Matlab, per simulare tutti i dettagli della caratteristica degli OLED e quindi la tensione di accensione del dispositivo. È chiaro che la validità delle previsioni del modello è limitata a dispositivi OLED per i quali le ipotesi su cui il modello si fonda sono attendibili: conduzione dominata solo dalle proprietà di bulk dei materiali organici.

La Fig. 3.42 illustra l'andamento simulato della tensione di accensione del dispositivo OLED (ITO/TPD/Alq₃/Al) al variare dello spessore dell'Alq₃ e della concentrazione di portatori di carica di background dello stesso materiale. In tal caso per tensione di accensione del dispositivo non si intende la tensione a partire dalla quale l'OLED *luminesce* ma la

tensione che sancisce il passaggio da un profilo ohmico ad un profilo di tipo TCL della conduzione degli elettroni dell'Alq₃. È chiaro che in tale circostanza in riferimento alle sue proprietà dielettriche, stiamo considerando il materiale organico spazialmente omogeneo.

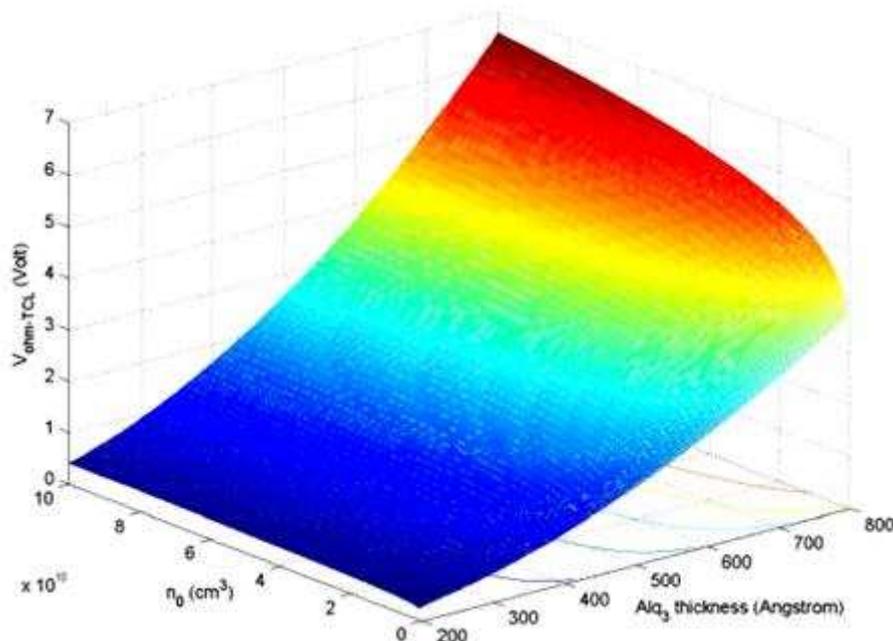


Fig. 3.42. Andamento della tensione di accensione di un dispositivo OLED (ITO/TPD/Alq₃/Al) al variare dello spessore di Alq₃ e della concentrazione di portatori di background dell'Alq₃.

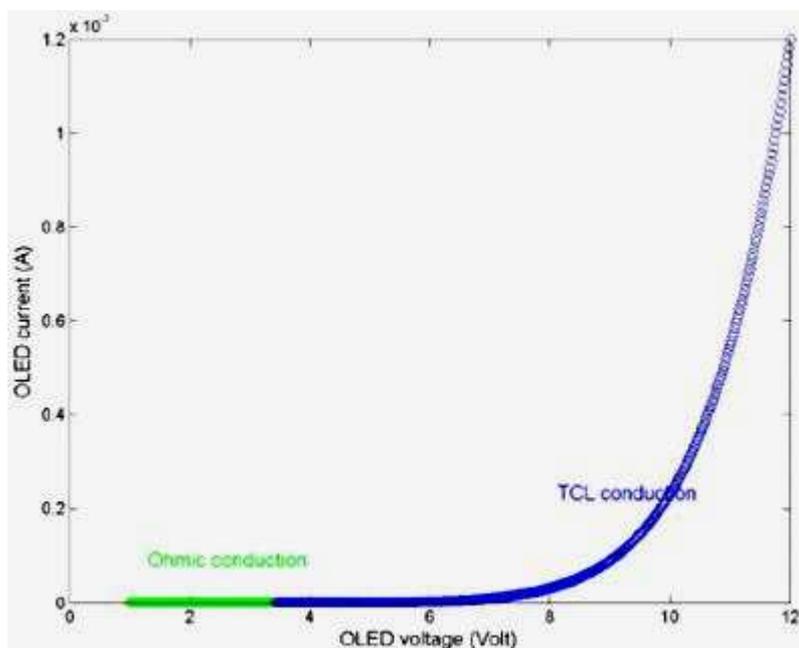


Fig. 3.43. Caratteristica I-V di un OLED (ITO/TPD/Alq₃/Al) per uno spessore dello strato di Alq₃ pari a 500 Å. La parte in blu del grafico si riferisce ad un modello di conduzione di tipo TCL mentre la parte in verde ad un modello di conduzione di tipo ohmico.

La Fig. 3.43 mostra la caratteristica I-V di un OLED (ITO/TPD/Alq₃/Al) simulata con il nostro modello per uno spessore dello strato di Alq₃ pari a 500 Å, per un valore della costante

dielettrica relativa $\epsilon_r = 2.0$ e per una concentrazione dei portatori di carica di background $n_0 = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

La Fig. 3.42 mostra come aumentando lo spessore dello strato di Alq_3 aumenti la tensione di accensione del dispositivo. Inoltre possiamo osservare come diminuendo la concentrazione di portatori di background dell' Alq_3 (n_0) la tensione di accensione diminuisce. Tale andamento è facilmente giustificabile da un punto di vista fisico. Infatti diminuendo tale valore si ha una riduzione dei portatori di carica liberi attivati termicamente nell' Alq_3 che interferiscono con il fenomeno di conduzione delle cariche iniettate dagli elettrodi metallici.

Tali andamenti ed altri fenomeni (tipo la degradazione del dispositivo) non ancora modellizzati lasciano spazio all'applicazione di tecniche di ottimizzazione che potrebbero essere impiegate per individuare il design ottimale del dispositivo, indirizzando e/o supportando il lavoro di laboratorio. Per esempio, si potrebbe individuare lo spessore ottimale di tutti gli strati organici componenti il dispositivo. Da un'analisi preliminare subito emerge che tale problema è schematizzabile come un problema di ottimizzazione multi-obiettivo. Infatti, mentre dalla letteratura emerge che lo spessore ottimale dell' Alq_3 per massimizzare l'efficienza di ricombinazione elettrone-lacuna è grosso modo uguale alla lunghezza di diffusione delle lacune nello strato di ETL, dal grafico di Fig. 3.42 si evince che diminuendo lo spessore dell'ETL si abbassa la tensione di soglia del dispositivo. In pratica, inquadrati come obiettivi, l'abbassamento della tensione di accensione dell'OLED e la massimizzazione dell'efficienza di ricombinazione elettrone-lacuna nell'ETL sono in contrasto.

In conclusione possiamo affermare che il modello adottato è un modello estremamente semplice, nonostante la quantità di parametri coinvolti. I suoi limiti consistono nelle condizioni di applicabilità, e in particolare nel fatto di poter trascurare gli effetti delle interfacce nell'iniezione di portatori nell'ETL. Quest'ultima ipotesi può essere comunque considerata soddisfatta nel caso di una struttura semplice come quella analizzata, e con una buona realizzazione dei contatti elettrici.

Il modello, implementato in ambiente Matlab, oltre a simulare la caratteristica I-V di dispositivi OLED simili a quelli presi in esame, ci consente di stimare alcuni parametri caratteristici del dispositivo OLED, come la tensione di accensione, la distribuzione di livelli di trappola sotto il livello LUMO dello strato di Alq_3 , la costante dielettrica, la densità di stati N_{LUMO} ecc.. Stime di questo tipo avrebbero un duplice scopo; prima di tutto, esse hanno un'utilità assoluta qualora si voglia fare un'indagine di tipo spettroscopico sul materiale; in secondo luogo, una volta stimati questi valori con l'applicazione di questo semplice modello a questa elementare struttura, essi possono essere considerati noti una volta per tutte per il materiale in questione, e i loro valori possono tornare preziosi qualora intervenissero in modelli più complicati atti a descrivere dispositivi più complessi.

3.10. Ulteriori modelli di letteratura analizzati

Graficando la curva sperimentale analizzata in scala logaritmica in funzione del campo applicato e della radice dello stesso campo (Fig. 3.44), si può confrontare la curva sperimentale con un modello di conduzione del tipo Richardson-Schoktty, che descrive l'iniezione dei portatori nei materiali organici secondo il fenomeno classico dell'emissione termoionica.

In questo caso, la corrente sarebbe limitata proprio dall'iniezione dei portatori con una dipendenza esponenziale dal campo, come descritto nel modello originario proposto per i semiconduttori inorganici, o dalla radice del campo, come invece accade se si tiene conto della bassa mobilità dei portatori nel materiale in cui avviene l'iniezione (Diffusion Limited Thermoionic Emission). La validità di uno di questi modelli dovrebbe comportare un andamento lineare in rappresentazioni semilogaritmiche della densità di corrente che non si verifica nel nostro caso (Fig. 3.44).

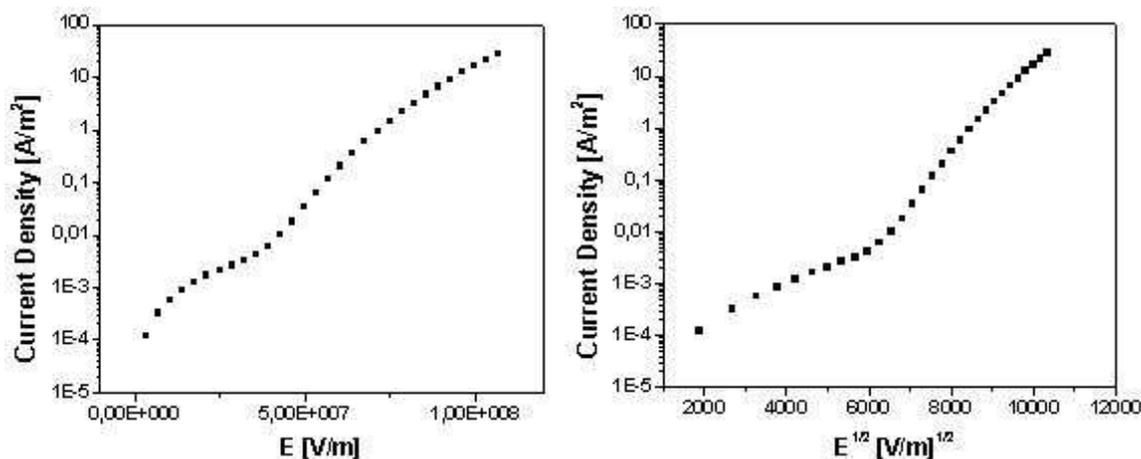


Fig. 3.44. Densità di corrente di un OLED rappresentata in scala semilog in funzione del campo elettrico e della sua radice quadrata.

Allo stesso modo, si può confrontare la curva sperimentale con un modello di Fowler-Nordheim, che descrive l'iniezione di cariche nell'organico come un tunneling attraverso un barriera di energia triangolare. In questo caso, la validità del modello dovrebbe essere descritta dalla linearità della funzione $\ln(J/E^2)$ espressa in funzione di $1/E$. La rappresentazione di Fowler-Nordheim della curva sperimentale considerata è riportata a seguire:

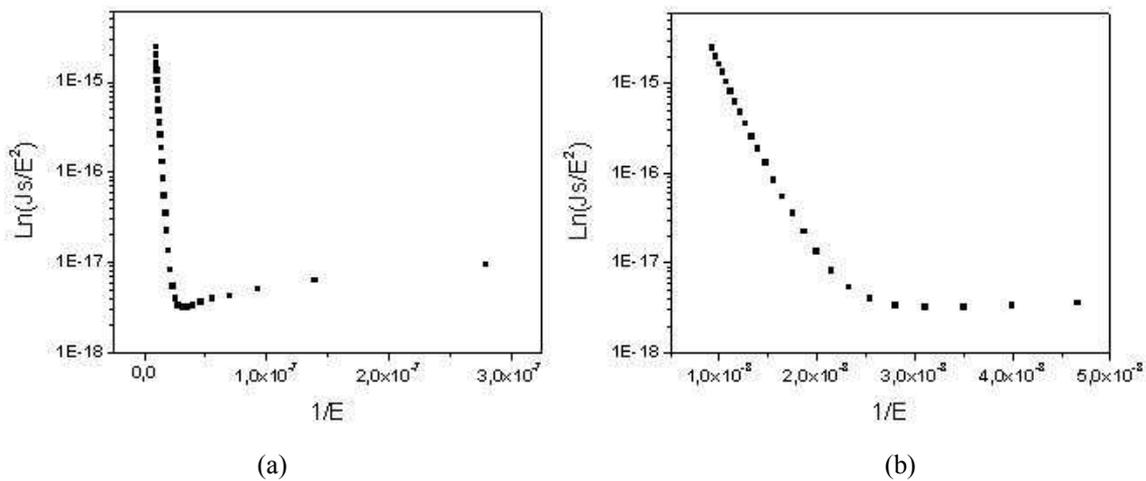


Fig. 3.45. Densità di corrente di un OLED rappresentata in scala semilog in funzione del reciproco del campo elettrico; il grafico b) mostra un dettaglio di tale curva per alti campi.

Come evidente, la validità del modello è verificata solo ad alti campi, come in genere accade anche per OLED con differente struttura, sia bilayer che monolayer. L'accordo è però solo qualitativo e in più il modello FN non prevede una dipendenza dalla temperatura. In questo senso però, le misure in temperatura realizzate su campioni analoghi nell'ambito dello studio degli effetti di invecchiamento, riportato nel capitolo 5, hanno indicato chiaramente una dipendenza dalla temperatura anche a campi elevati. Ciò conferma che il modello di FN non è in grado di descrivere questi andamenti sperimentali. A seguire (Fig. 3.46), è riportato il confronto, in scala semilogaritmica e logaritmica, tra la misura considerata in precedenza e una misura di un altro dispositivo con buone prestazioni in termini di densità di corrente (la qual cosa si traduce ovviamente anche in valori maggiori di elettroluminescenza).

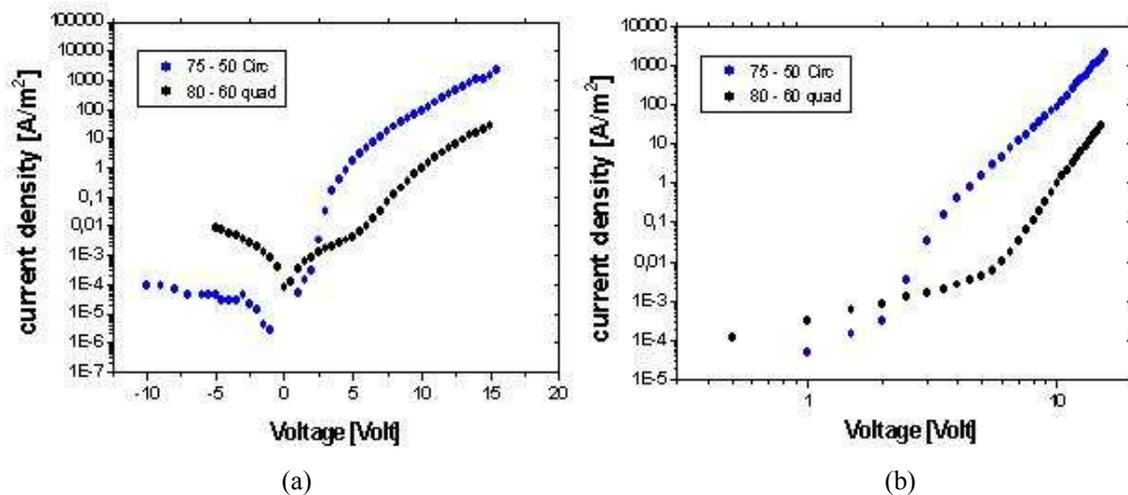


Fig. 3.46. Valore assoluto delle densità di corrente di due OLED, rappresentate in scala semilog (a) e log-log (b) in funzione della tensione applicata. In legenda gli spessori di TPD ed Alq₃ e la forma dei dispositivi.

La nuova curva sperimentale (in blu) fa riferimento ad un dispositivo circolare con spessore della TPD di 75 nm e spessore dell'Alq₃ di 50 nm.

A seguire si riporta, di nuovo in scala semilogaritmica, il valore assoluto della densità di corrente di questo dispositivo, al fine di evidenziare in maggior dettaglio le diverse zone di funzionamento.

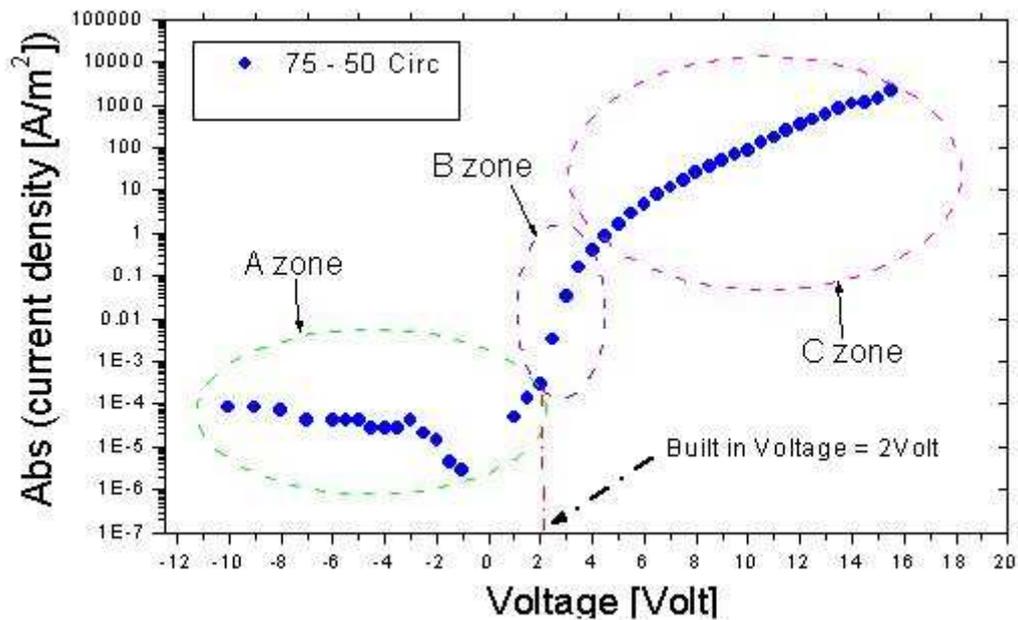


Fig. 3.47. Ingrandimento della curva blu di Fig. 3.46a.

Si identificano 3 zone di funzionamento principale. Per valori di tensione negativa fino a circa 2 V, la densità di corrente assume valori molto bassi. Questa zona dovrebbe equivalere alla regione ohmica, in cui le cariche sono quelle generate termicamente all'interno del materiale, in modo simile a ciò che è stato riscontrato per la curva sperimentale precedente e per il range di tensioni fino a 5 V. Dopo i 2 V, la corrente inizia a crescere rapidamente e nell'intervallo di altri 2 V circa c'è un incremento di 4 ordini di grandezza. L'incremento infine tende a saturare per tensioni più alte. Questo tipo di andamento è abbastanza noto in letteratura e se ne possono riscontrare diversi esempi [25]. In particolare, il valore di tensione a cui avviene il rapido incremento della corrente è definito tensione di built-in (V_{bi}), essendo in generale legata alla differenza tra le funzioni di lavoro del catodo e dell'anodo.

Nei casi analizzati in letteratura, almeno uno dei due contatti tra anodo e catodo, forma un contatto ohmico (ad esempio Ca/Alq₃). Nella nostra struttura, invece, le barriere agli elettrodi non sono inferiori a 1 eV. La differenza tra la funzione lavoro dell'alluminio e quella dell'ITO assume valori in realtà molto inferiori (considerando un po' di incertezza tra i valori delle 2 work function si va da 0.3 eV a 0.8 eV). Se però si somma, alla differenza tra le funzioni di lavoro dell'alluminio e dell'ITO, un valore di circa 1 eV, il valore di tensione di built-in trovato (2 V) appare molto più plausibile.

Anche per questo dispositivo, la curva può essere confrontata con i modelli di corrente limitati dall'iniezione, con riferimento sia al modello di Richardson-Schottky (RS) che quello di Fowler-Nordheim (FN).

Per quanto riguarda il primo caso, è riportata in scala semilogaritmica la densità di corrente in funzione della radice del campo elettrico (Fig. 3.48). Anche in questo caso, l'andamento non è semplicemente lineare come descritto dal modello RS. Bisogna notare che per questo andamento, come proposto generalmente in letteratura per casi simili, la caduta di tensione sugli strati organici è data da $V-V_{bi}$ e quindi il campo è calcolato come in generale $[(V-V_{bi})/d]$.

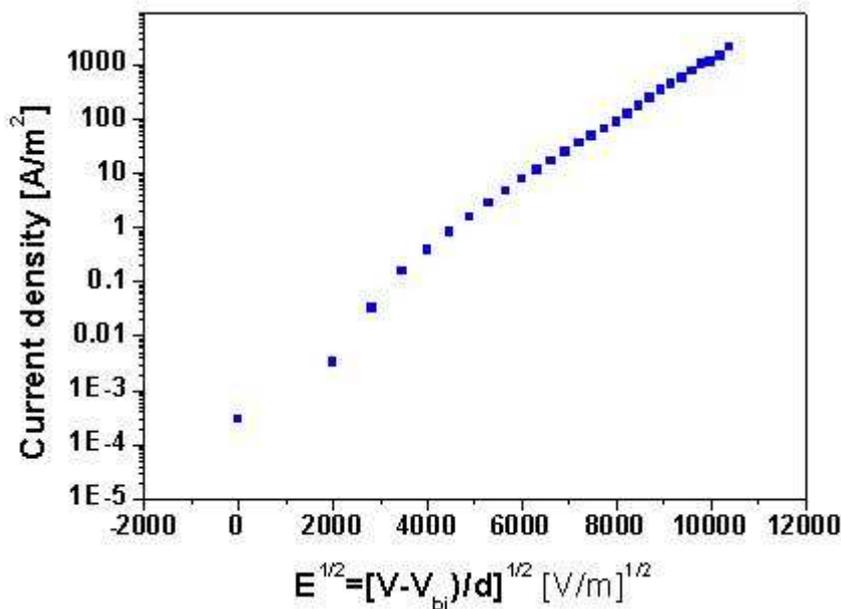


Fig. 3.48. Densità di corrente in funzione della radice quadrata del campo elettrico applicato.

Analoghe considerazioni sul campo valgono per il modello di FN. In questo caso, il solo accordo qualitativo si restringe ai campi elevati (Fig. 3.49).

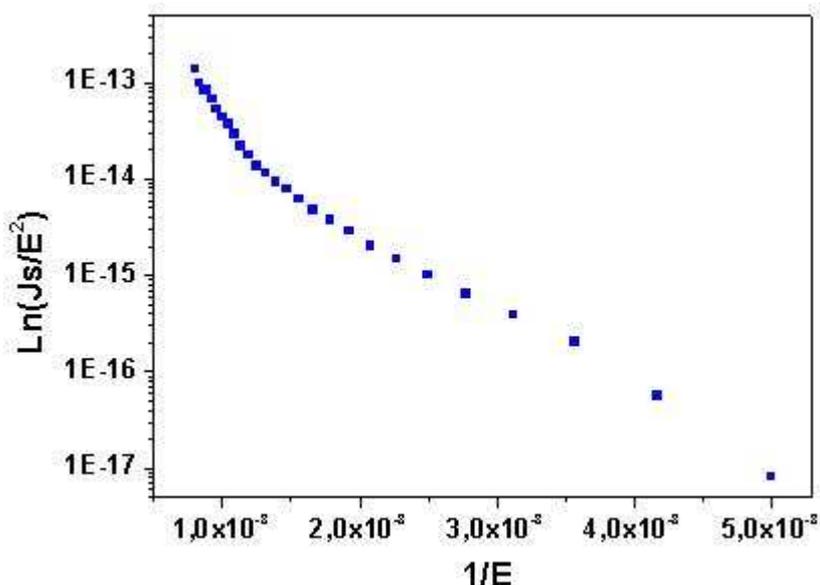


Fig. 3.49. Logaritmo della densità di corrente in funzione del reciproco del campo elettrico applicato.

Più nel dettaglio, in riferimento a questa nuova curva sperimentale, viene valutata nel seguito l'applicabilità di nuovi modelli teorici che ne possono descrivere l'andamento, soprattutto nel range di tensioni alte.

Nella Fig. 3.50, le due curve sperimentali precedentemente considerate vengono riconfrontate in scala logaritmica e per tensioni superiori a 5 V. Com'è evidente, considerando ancora il modello TCL, anche la misura per il dot circolare ha un andamento quasi lineare, con una pendenza però inferiore alla prima curva. In questo caso, il grado del polinomio che meglio la approssima è circa 6.

Rinnovando l'ipotesi che sia lo strato di Alq_3 a determinare l'andamento della corrente, a causa della mobilità degli elettroni che risulta minore della mobilità delle lacune nella TPD, si è valutata l'applicabilità del modello indicato nell'equazione (1.4) del capitolo 1, anche al dispositivo bilayer in analisi, considerando, nell'espressione delle I-V, al posto della semplice V il valore $V - V_{bi}$ e contemplando per d sia la possibilità che esso sia pari allo spessore complessivo del bilayer che a quello del solo strato di Alq_3 .

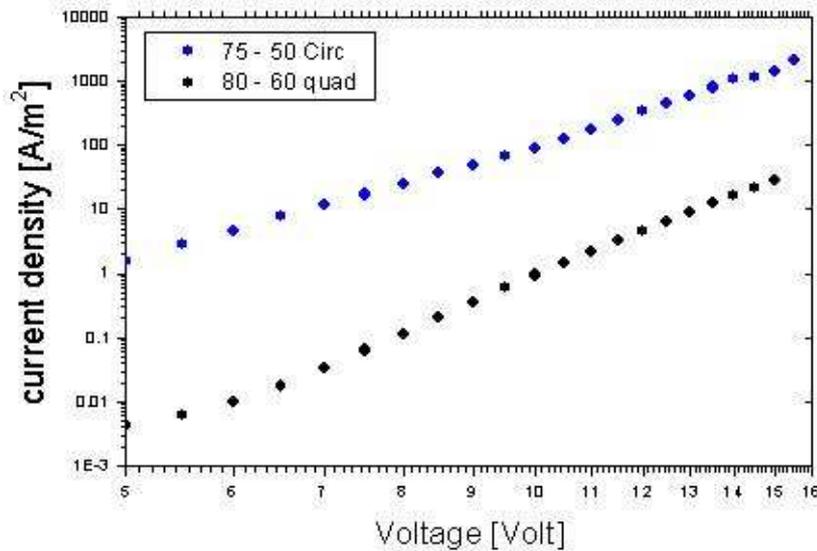


Fig. 3.50. Densità di corrente di due diversi dispositivi rappresentata in scala semilog in funzione della tensione applicata.

Per i parametri ϵ_r , μ_0 , e β sono stati scelti, rispettivamente, i valori pari a 3.5, $2 \cdot 10^{-9}$ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), 0.008 (cm/V)^{1/2} [25]. A seguire, viene mostrato il confronto della curva sperimentale con tre curve teoriche, ottenute applicando il modello sopra citato e considerando tre diverse condizioni sulla caduta di tensione ai capi del dispositivo (Fig. 3.51). In un caso (curva rossa) si ipotizza che la caduta di tensione pari a $V - V_{bi}$ avvenga su tutto il bilayer ($d_{tot} = d_{TPD} + d_{Alq_3}$). Nel secondo caso (curva blu), invece la stessa caduta di tensione è considerata solo sull'Alq₃ e nel terzo (curva verde) sempre sullo strato di Alq₃ si prende in considerazione una caduta di tensione pari all'80% del totale, in accordo ad uno studio numerico presente in letteratura [27].

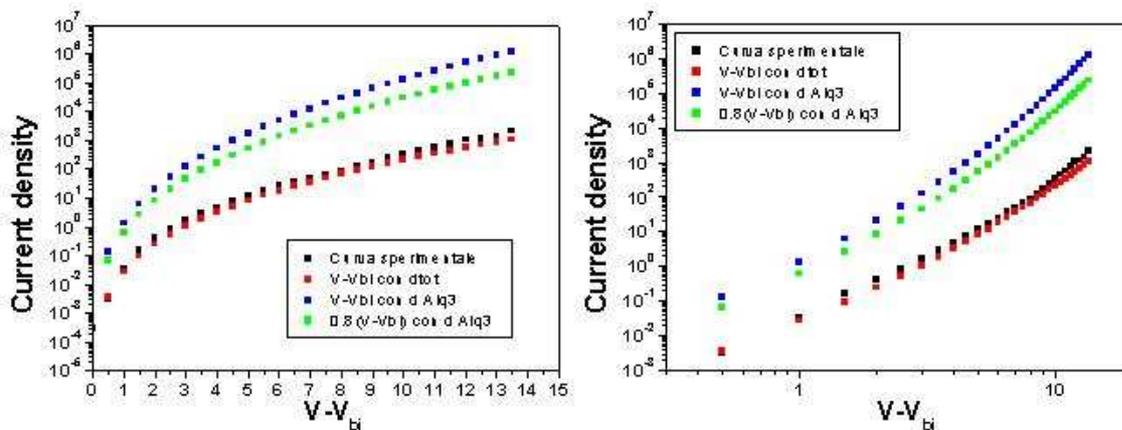


Fig. 3.51. Densità di corrente in funzione della tensione applicata: confronto tra curva sperimentale (nera) e tre curve teoriche al variare della zona in cui si fa cadere la tensione applicata.

Come evidente, per i dati presi in considerazione, l'accordo con la curva sperimentale sembra ottimo per il primo caso. L'accordo quantitativo comunque dipende chiaramente

anche dai valori scelti per i parametri μ_0 e β e quindi bisognerà valutare anche l'impatto di altre possibili scelte.

Al di là di questo aspetto, qualitativamente appare una buona riproduzione dell'andamento della curva in tutti i casi, per cui il modello considerato sembra essere abbastanza promettente allo scopo e la sua validità in futuro, può essere ulteriormente analizzata, in aperto confronto a quella del TCL.

Premesso che la diversità delle curve analizzate dipende da fattori noti (diversi spessori degli strati organici, diversi valori del rate di crescita, differenti pressioni di processo) e che in letteratura si trovano esempi di dispositivi teoricamente uguali, ma nella pratica differenti per aver utilizzato Alq_3 di diversa provenienza [25], possiamo concludere che per entrambe le due curve sperimentali prese in esame, i modelli di Richardson-Schottky e quelli di Fowler-Nordheim sembrano sostanzialmente inadeguati ad una descrizione completa dell'andamento. Sembra che, nonostante le alte barriere energetiche presenti agli elettrodi, il regime di conduzione non possa definirsi semplicemente Injection Limited ma dipenda anche dalle proprietà bulk dei materiali;

È stato proposto un modello alternativo alla TCL per la descrizione del regime di corrente nei dispositivi OLED considerati. Tale modello si basa sulla dipendenza della mobilità dal campo applicato come tipico dei materiali organici e com'è particolarmente vero per l' Alq_3 . Il modello considerato è basato su un fenomeno di conduzione limitato dalla carica spaziale (Space Charge Limited Current), a cui viene aggiunta l'ipotesi che la mobilità sia dipendente dal campo con un tipico andamento di Poole-Frenkel.

Il modello citato è stato applicato in letteratura [25][26] per descrivere l'andamento di corrente in dispositivi a singolo layer di Alq_3 . La sua applicazione al caso bilayer verte sulla considerazione che il regime complessivo di corrente viene determinato dall' Alq_3 , che presenta mobilità di portatori in generale minore della mobilità di lacune nella TPD. Implicitamente, questa è la stessa considerazione fatta dagli autori, che nello stesso tipo di dispositivi basati sulla giunzione TPD/ Alq_3 hanno adottato per primi il modello TCL [19].

Più in generale, studiare i regimi di conduzione nei bilayer è estremamente più difficile che nei single layer e l'adattabilità, in questi casi, dei modelli analitici tradizionali è in forte discussione. L'uso di metodi numerici appare più promettente per una stima esatta delle curve sperimentali.

Come ben sottolineato in letteratura, appare importante studiare la dipendenza dello stesso andamento I-V dalla temperatura e dallo spessore degli strati. Questa ultima dipendenza in particolare può risultare una discriminante decisiva [26].

È importante assicurare che a basse tensioni il set up sperimentale sia comunque capace di rivelare adeguatamente i valori di corrente che possono essere dell'ordine di nanoampere. Allo scopo, sembra essere necessario utilizzare strumenti che assicurino un fondo di rumore di poche centinaia di picoampere. È chiaro che volendo realizzare misure in temperatura,

laddove i materiali diventano ancora più resistivi, il fondo di rumore deve essere ulteriormente contenuto.

La velocità con cui vengono realizzate le misure è una questione aperta. In generale per le misure realizzate in passato, si è teso ad utilizzare tempi di attesa tra una misura ed un'altra assai brevi (pochi decimi di secondo). In realtà in letteratura [28], viene mostrato che misure troppo veloci, possono dare vita ad effetti di isteresi e di scarsa riproducibilità, in particolar modo a basse tensioni. In alcuni articoli, si trovano misure con tempi di attesa intorno ai 300 s. La questione in questo senso è degna di ulteriore approfondimento.

3.11. OLED luminescenti nella regione rossa dello spettro visibile

OLED che emettono nel rosso sono generalmente ottenuti dall'inserimento di dopanti fluorescenti rossi in materiali cosiddetti "host".

Tra i droganti che consentono l'emissione nel rosso, ci sono i derivati del pirano, come il DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyran).

Il DCM è conosciuto come il migliore fluorescente nel rosso utilizzato negli OLED.

Sono stati sintetizzati molti derivati del DCM per migliorare l'efficienza e la purezza di emissione degli OLED [30].

Questi derivati sono composti a trasferimento di carica intramolecolare e sono generalmente costituiti da un gruppo elettrone-accettore come il 4-(diciano metilene)-4H-pirano ed un gruppo elettrone-donatore come i derivati arilamminici. Le proprietà luminescenti di tali droganti possono essere modificate dall'introduzione di differenti gruppi donatore e accettore.

Un nuovo derivato del DCM, è il 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(9-ethylphenoxazine-2-enyl)-4H-pyran (DCPXZ), contenente un nuovo gruppo elettrone-donatore, la fenossiazina [30]. La struttura chimica è riportata in Fig. 3.52.

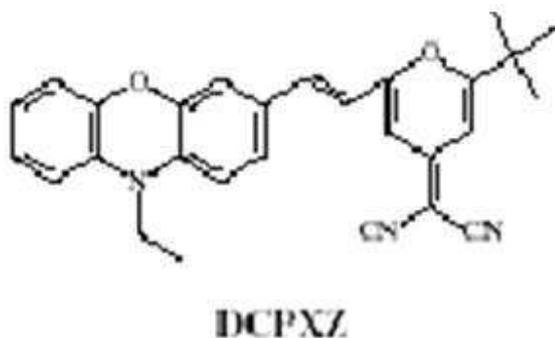


Fig. 3.52. 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(9-ethylphenoxazine-2-enyl) 4H pyran.

La massima fotoluminescenza di DCPXZ in una soluzione 10^{-5} mol di cloroformio è osservata a 616 nm. Tale materiale è stato utilizzato per realizzare dispositivi elettroluminescenti con la seguente struttura:

ITO / PEDOT-PSS / CuPc / a-NPD / Alq₃:DCPXZ / Alq₃ / LiF / Al.

In tale struttura il DCPXZ viene utilizzato come drogante dell'Alq₃. In tal caso, lo spettro d'emissione di Alq₃, così drogato, presenta anch'esso una banda a 616 nm e una piccola banda a 510 nm, dovuta ad un parziale trasferimento di energia tra Alq₃ e drogante. Gli spettri di emissione sono riportati in Fig. 3.53.

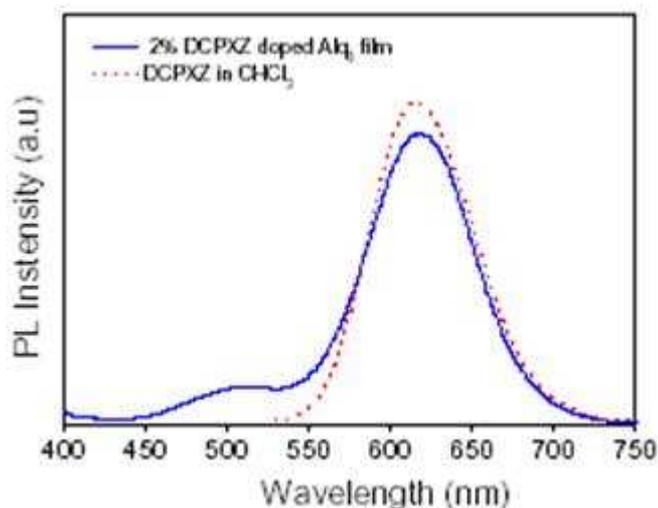


Fig. 3.53. Spettro di emissione del DCPXZ in cloroformio e di Alq₃ drogato con il 2% di DCPXZ.

Un altro materiale molto usato per OLED rossi è il 4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4*H*-pyran, meglio conosciuto come DCJTb (Fig. 3.54). Tale materiale presenta una fotoluminescenza a 620 nm e un'efficienza quantica $\eta > 90\%$ [31].

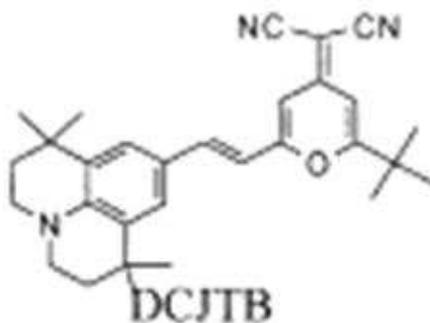


Fig. 3.54. 4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4*H*-pyran

I dispositivi OLED che emettono nel rosso, ottenuti drogando Alq₃ con DCJTb, generalmente, presentano una bassa efficienza ad alta concentrazione di DCJTb e una minore purezza nel colore della luce emessa a bassa concentrazione del drogante.

Tale comportamento può essere attribuito ad una bassa resa di fotoluminescenza o al povero trasferimento di energia tra il drogante e il materiale ospitante Alq₃. Inoltre l'emissione rossa del drogante è miscelata con l'emissione verde di Alq₃ generando un'emissione di bassa resa. Contemporaneamente, l'efficienza di questi dispositivi diminuisce

rapidamente con l'aumentare della tensione applicata dopo aver raggiunto il punto di massimo.

Recentemente sono stati riportati alcuni metodi per migliorare l'emissione nel rosso con l'introduzione del rubrene per favorire il trasferimento energetico tra Alq_3 e il drogante [32]. Questo metodo richiede l'evaporazione contemporanea di tre materiali organici, generando per contro un processo di deposizione alquanto difficile.

Per ovviare a questo problema si realizzano dispositivi con un doppio strato emittente, ottenendo così un'efficienza indipendente dalla tensione applicata e una buona purezza del colore [33]. Di seguito è riportata la configurazione del dispositivo e il relativo diagramma energetico (Fig. 3.55).

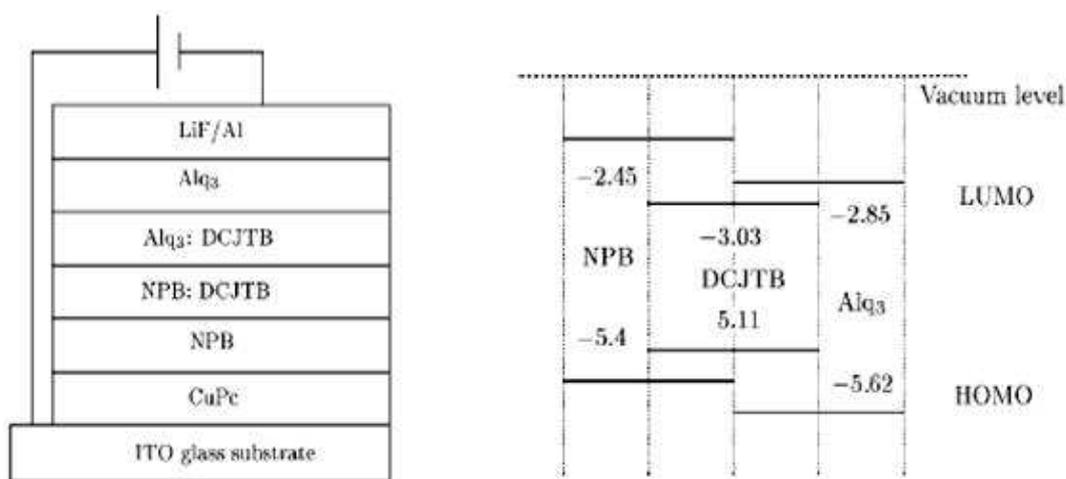


Fig. 3.55. Configurazione e diagramma energetico del dispositivo.

3.11.1. OLED rossi basati su complessi di europio

OLED rossi con alta efficienza sono stati realizzati utilizzando complessi di europio. Tali OLED mostrano un'emissione a 612 nm con un valore di FWHM di circa 5 nm [34]. I complessi di europio sono materiali trasportatori di elettroni e presentano generalmente alta efficienza quantica di fotoluminescenza, mentre mostrano una bassa efficienza di elettroluminescenza. Questo potrebbe portare ad un accumulo di cariche negli strati organici, comportando un aumento dell'energia potenziale interna e la formazione di molecole ferroelectriche, quali specie generalmente instabili. Per ovviare a questo problema ci sono alcuni metodi, come ad esempio l'introduzione di un gruppo hole-transporter nella molecola, per migliorare le proprietà semiconduttive del complesso di europio [35].

In letteratura sono riportati lavori in cui i complessi dell'eurobio sono depositati da soluzione sotto forma di blend, in cui il complesso dell'eurobio viene miscelato con un altro materiale di funzionalità diversa, ad esempio un materiale trasportatore di lacune [36]. Il dispositivo realizzato da soluzione da Alan O'Riordan et al. [36] ha, infatti, una struttura del tipo: ITO/PEDOT/PVK:Eu(dbm)₃(Phen)/Al (Ca/Al) dove la blend PVK:Eu(dbm)₃(Phen) è

una miscela di due materiali: il Polyvinilcarbazolo (PVK), polimero trasportatore di lacune, ed il complesso di europio $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$, trasportatore di elettroni.

Il PEDOT (poli(3,4)etilendioossitiofene/polistirenesulfonato) è usato come strato per l'iniezione di lacune, in quanto oltre a favorire l'introduzione di lacune nel polimero aumenta il tempo di vita dei diodi e contemporaneamente migliora le proprietà fisiche delle interfacce, regolarizzando la superficie dell'ITO ed evitandone il diretto contatto con il PVK. L'instabilità composizionale dell'ITO, infatti, può provocare una possibile diffusione di ossigeno nel polimero causandone la degradazione nel tempo.

3.11.2. Realizzazione del nostro prototipo OLED rosso

La realizzazione sperimentale del nostro primo prototipo OLED luminescente nel rosso risale a giugno 2005. I risultati riportati sono quindi da considerarsi un'analisi preliminare.

La struttura del complesso dell'eurobio scelto, $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$, è riportata in Fig. 3.56.

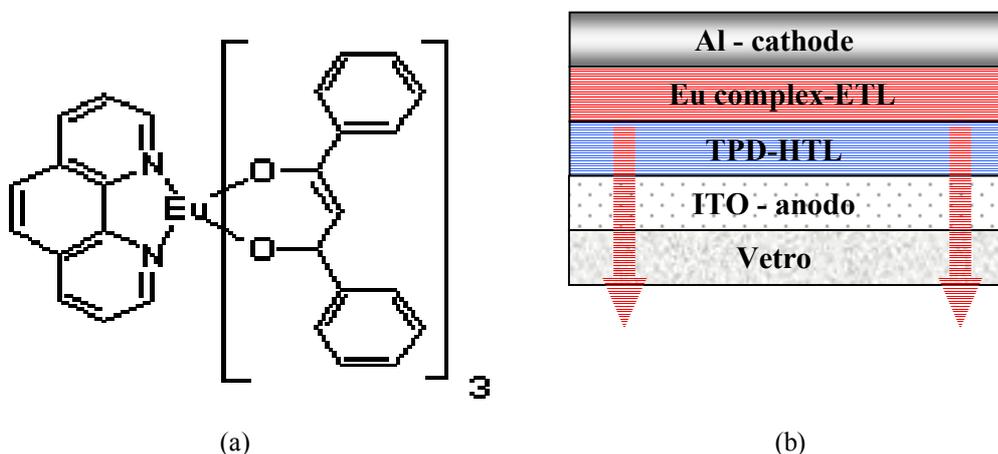


Fig. 3.56. Struttura del Tris (dibenzoylmethane) mono (1,10-phenanthroline) europium (III) (a) e del dispositivo realizzato (b).

In tale struttura il complesso dell'eurobio, $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$, svolge la funzione di strato trasportatore di elettroni e strato luminescente, mentre la TPD è lo strato trasportatore di lacune.

Prima di procedere alla realizzazione del dispositivo sono state individuate le condizioni di evaporazione per il singolo strato del complesso di europio. I film realizzati su vetro hanno uno spessore di 60 nm con una rugosità di 2-4 nm.

Misure di assorbanza hanno evidenziato due bande di assorbimento a 250 nm e 350 nm (Fig. 3.57a). Misure di fotoluminescenza con eccitazioni a diverse lunghezze d'onda di eccitazione comprese nelle bande di assorbimento (240 nm, 250 nm, 260 nm, 340 nm, 350 nm, 360 nm) hanno mostrato emissione a 614 nm (Fig. 3.57b).

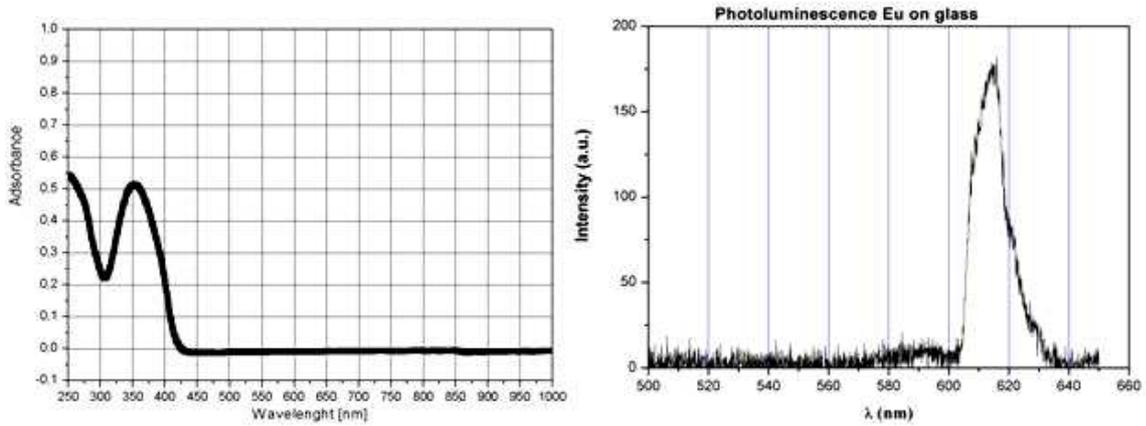


Fig. 3.57. Spettro di assorbimento (a) e di fotoluminescenza (b) del complesso di europio.

Alimentando in tensione il dispositivo si ottiene una buona emissione nel rosso dovuta alla ricombinazione di lacune ed elettroni nello strato di $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$.

Sono riportate di seguito, in Fig. 3.58 la caratteristica elettrica, in Fig. 3.59 lo spettro di elettroluminescenza del dispositivo, in Fig. 3.60 una foto del dispositivo alimentato con una tensione di 10 V.

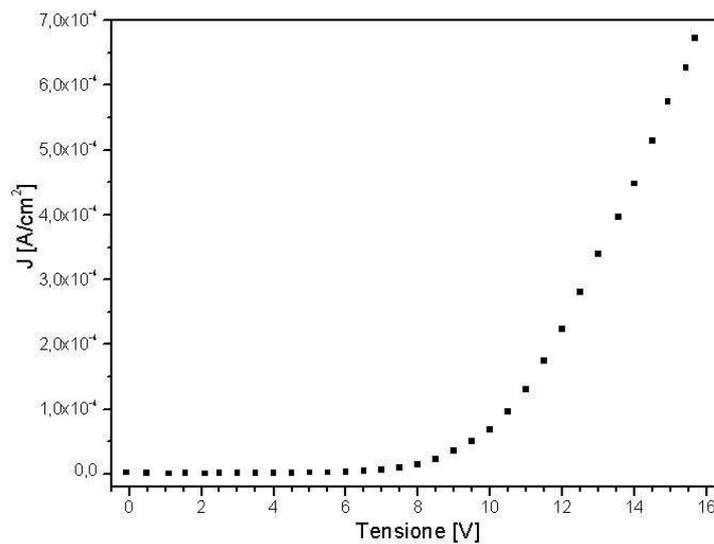


Fig. 3.58. Caratteristica J-V di un dispositivo ITO/TPD/ $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Phen})/\text{Al}$.

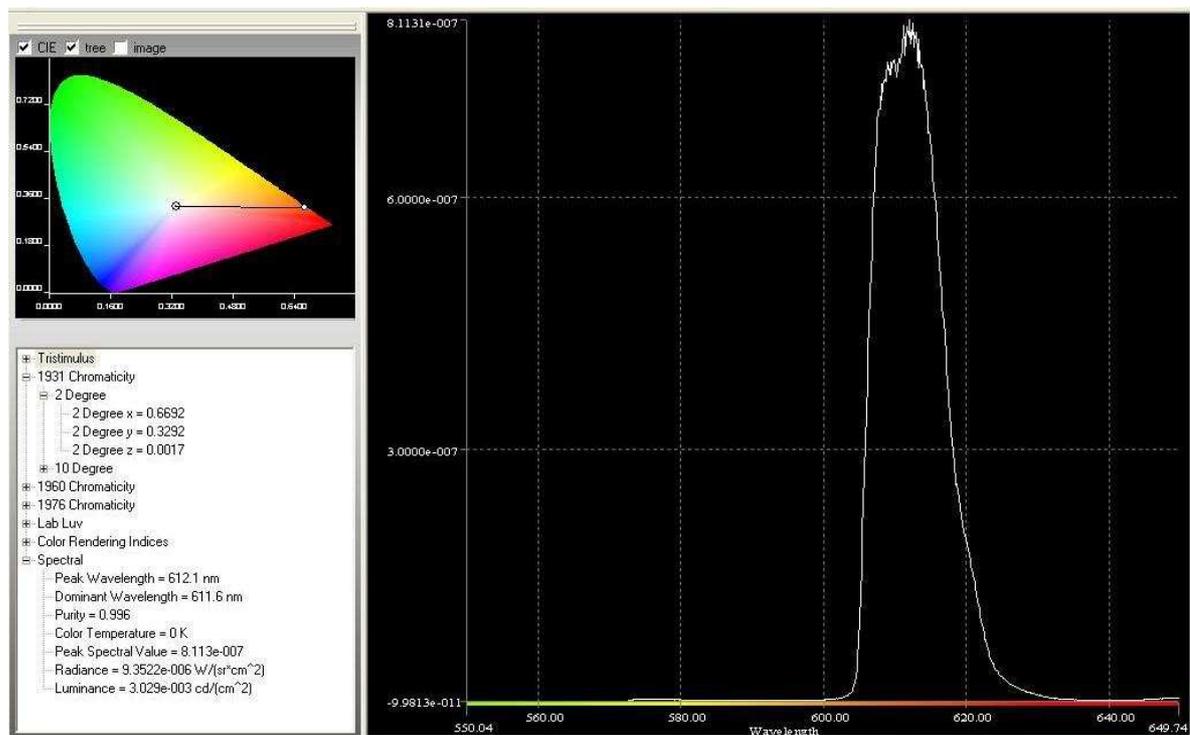


Fig. 3.59. Spettro di elettroluminescenza a 15 V del dispositivo.



Fig. 3.60. Foto del dispositivo alimentato.

In conclusione possiamo affermare che sono stati realizzati e caratterizzati dispositivi OLED mediante l'impiego di piccole molecole. Allo scopo di ottimizzare le caratteristiche dei dispositivi ed i processi di realizzazione, sono stati analizzati i singoli materiali e le varie tipologie di dispositivi in termini di geometrie, configurazioni e processo, ottenendo dispositivi luminescenti nelle regioni verde e rosso dello spettro visibile.

In tale direzione sono stati anche predisposti una serie di modelli analitici comportamentali del dispositivo, da usare in chiave di verifica e di previsione delle performance.

Il fine ultimo è quello di integrare OLED con buone prestazioni in un nostro prototipo di display piatto. I risultati fin qui raggiunti sono positivi e soddisfacenti, dimostrando la bontà degli approcci sperimentali seguiti.

3.12. Appendice: Sfere integratrici

La sfera integratrice è un semplice dispositivo ottico costituito da una cavità sferica, ricoperta di un materiale altamente diffusivo, tipicamente BaSO_4 o ZnO , da vari componenti ed accessori con funzioni diverse, a seconda della misura da svolgere (ingresso della radiazione, posizionamento di campioni o detectors, palette (baffles) o sostegni per lampade o diffusori, ecc.). Lo scopo è quello di distribuire in maniera uniforme, al proprio interno, la radiazione entrante, diffondendola in modo che, nel caso ideale, si ottenga una radiazione costante.

Definiamo la radianza, L , di una superficie diffusiva piana come la potenza che una superficie con proiezione unitaria emette verso una determinata direzione all'interno dell'angolo solido unitario.

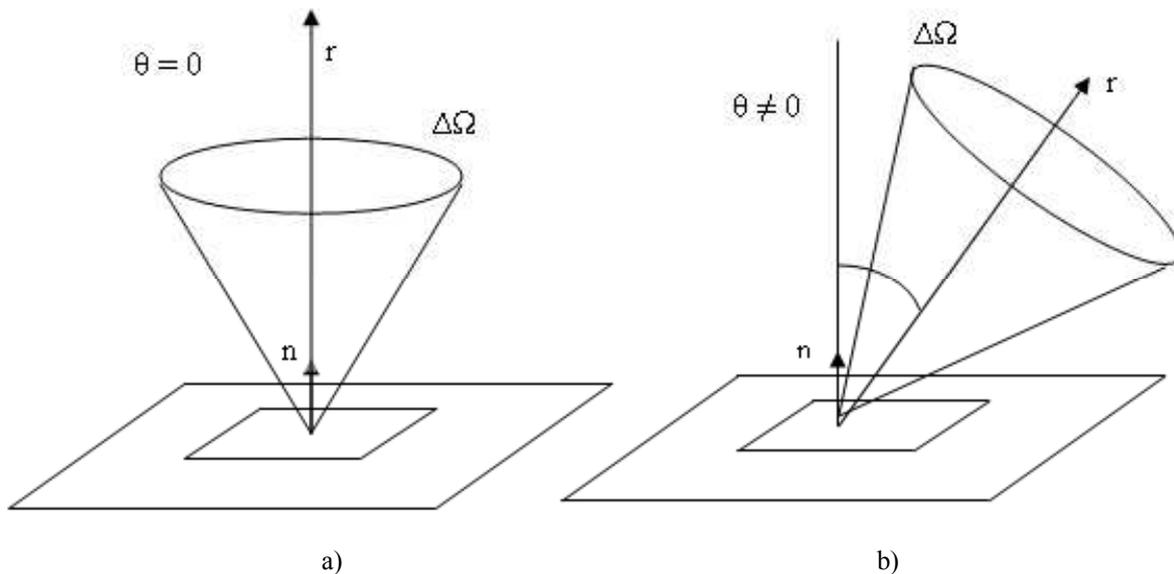


Fig. 3.61. Disegni illustrativi per la definizione di radianza. L'angolo θ è l'angolo che si viene a formare tra la normale, n , alla superficie e la direzione, r , del fascio. Nella figura a) n ed r sono paralleli mentre non lo sono nella figura b).

Nel caso illustrato in Fig. 3.61, la radianza $L(\theta)$ della superficie, relativa alla direzione r inclinata di θ rispetto alla normale, è la potenza emessa dalla superficie di area $1/\cos(\theta)$ verso la direzione r all'interno dell'angolo solido $\Delta\Omega$ unitario. Per una superficie ideale, detta superficie lambertiana (da Lambert che ne ha definito la legge), la radianza $L(\theta)$ è una costante.

Ne deriva di conseguenza che, nel caso di una superficie ideale, se si considera la potenza emessa nella direzione $r(\theta)$ entro l'angolo solido unitario dall'unità di superficie, si trova che tale potenza ha un'andamento pari a $\cos(\theta)$.

Questi concetti sono riassunti nella legge di Lambert (vedi oltre).

La teoria della sfera integratrice trae origine dai principi dello scambio radiativo tra superfici diffuse. Consideriamo due superfici diffuse che si scambiano la radiazione (vedi Fig. 3.62).

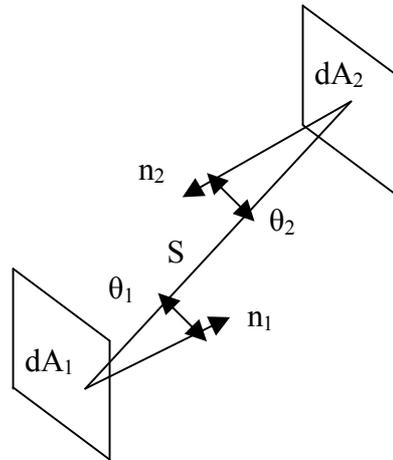


Fig. 3.62. Schema dello scambio di radiazione tra superfici diffuse.

La frazione di energia che lascia dA_1 e arriva su dA_2 è detto “fattore di scambio” (exchange factor) $dF_{dA_1-dA_2}$ ed è dato da

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{\cos\theta_1 \cdot \cos\theta_2}{\pi \cdot S^2} \cdot dA_2 \quad (1)$$

Consideriamo due elementi di superficie dA_1 , dA_2 all'interno di una sfera integratrice; si ha:

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{\cos^2\theta}{\pi \cdot S^2} \cdot dA_2$$

e ponendo la distanza tra gli elementi di superficie $S = 2R \cdot \cos\theta$ otteniamo:

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{dA_2}{4\pi \cdot R^2} \quad (2)$$

Il fattore di scambio è indipendente dall'angolo di vista θ e dalla distanza S tra le due aree. E quindi la frazione di flusso ricevuta da dA_2 è la stessa per ogni punto radiante all'interno della sfera. Per un'area finita abbiamo:

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{1}{4\pi \cdot R^2} \cdot \int_{A_2} dA_2 = \frac{A_2}{4\pi \cdot R^2} \quad (3)$$

Essendo il risultato precedente indipendente da dA_1 abbiamo:

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{A_2}{4\pi \cdot R^2} = \frac{A_2}{A_s} \quad (4)$$

con A_s l'area della sfera.

Quindi: “la frazione di flusso ricevuto da A_2 è la frazione di area che spetta ad A_2 all'interno della sfera”.

Legge di Lambert

La legge di Lambert stabilisce quanto segue per un diffusore isotropo ideale (lambertiano) piano, di dimensioni finite, illuminato da un fascio di luce collimata e uniforme di estensione illimitata: “L’intensità luminosa diffusa dall’unità di superficie e su un angolo solido unitario è: a) proporzionale al coseno dell’angolo d’incidenza; b) proporzionale al coseno dell’angolo d’osservazione.

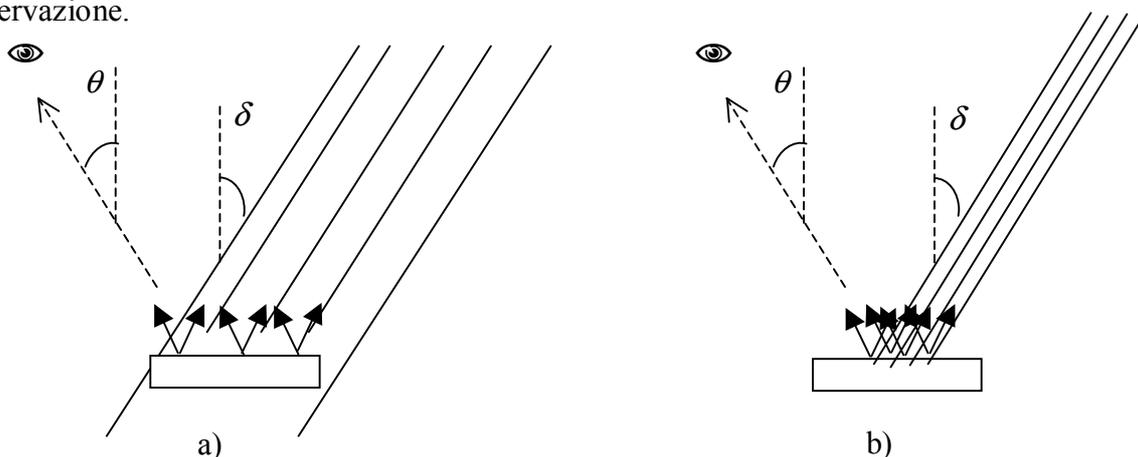


Fig. 3.63. a) Campione illuminato da un fascio collimato e spazialmente esteso; b) campione illuminato da un fascio collimato e spazialmente limitato. δ = angolo di incidenza; θ = angolo di osservazione.

Per meglio illustrare la legge di Lambert, consideriamo due casi di diffusore ideale illuminato da un fascio collimato e uniforme incidente con angolo zenitale δ (vedi Fig. 3.63). Nel caso a) il fascio illumina tutto il campione, per qualsiasi valore dell’angolo δ ; nel caso b) il fascio illumina soltanto una porzione del campione, per un certo intervallo più o meno esteso di valori di δ . Si trova allora che la riflettanza totale direzionale/emisferica, $R(\delta, \lambda)$, varia come $\cos(\delta)$ nel caso a), mentre rimane costante in b). In entrambi i casi, l’intensità diffusa varia con l’angolo d’osservazione zenitale θ secondo la funzione $\cos(\theta)$, come mostrato dalla curva indicatrice (vedi Fig. 3.64).

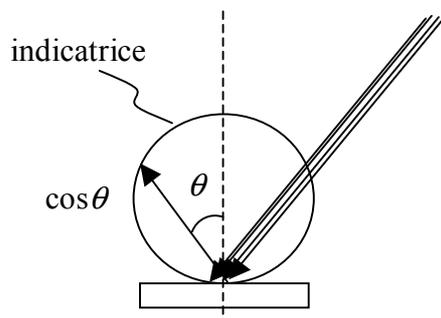


Fig. 3.64. Andamento dell’intensità della luce diffusa dal diffusore ideale (lambertiano) in funzione dell’angolo d’osservazione.

3.13. Bibliografia

- [1] H. Kubota, S. Miyaguchi, S. Ischizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, Y. Fukuda, T. Watanabe, H. Ochi, T. Sakamoto, T. Miyake, M. Tsuchida, I. Oshita, T. Tohma, *J. Lumin.* **87- 89**, 56 (2000).
- [2] S. Kho, S. Bae, D. Jung, *J. Mater. Res.* **17**, 1248 (2002).
- [3] T.P. Nguyen, J.P. Joliant, P. Destruel, *Appl. Surface Science* **172**, 75 (2001).
- [4] L.S. Hung, *Thin Solid Films* **363**, 47 (2000).
- [5] L.S. Liao, L.S. Hung, W.C. Chan, X.M. Ding, T.K. Sham, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1619 (1999).
- [6] J. Kido, Y. Iizumi, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2721 (1998).
- [7] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **86**, 4369 (1999).
- [8] C. Ganzorig, M. Fujihara, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4211 (2000).
- [9] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hofmann, K. Leo, *Synthetic Met.* **127**, 169 (2002).
- [10] J.S. Kim, M. Granström, R.H. Friend, N. Johansson, W.R. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* **84**, 6859 (1998).
- [11] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, A. Winnacker, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3558 (1999).
- [12] M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *J. Lumin.* **87-89**, 1165 (2000).
- [13] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1348 (1997).
- [14] Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovi, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *Science* **276**, 2009 (1997).
- [15] C. Kim, P.E. Burrows, S.R. Forrest, *Science* **288**, 831 (2000).
- [16] G. Gu, S. R. Forrest; “Design of Flat-Panel Displays Based on Organic Light-Emitting Devices”; *IEEE Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics*, Vol. 4, No. 1, 83-99 (1998).
- [17] Y. Kijima, N. Asai, N. Kishii, S.-i. Tamura “RGB Luminescence from Passive-Matrix Organic LED’s”; *IEEE Transactions On Electron Devices*, Vol. 44, N. 8, 1222-1228 (1997).
- [18] M.G. Maglione, C. Leo, S. Leonardi; “Electro-luminescent device in organic material and process for manufacturing the device”, rif. E060268/MM.
- [19] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, M.E. Thompson, “Relationship Between Electroluminescence and Current Transport in Organic Hetero-Junction Light Emitting Devices”, *J. Appl. Phys.* (1966), Vol. 79, Pg. 7991.
- [20] A.B. Walker, A. Kambili, S.J. Martin, “Electrical Transport Modelling in Organic Electroluminescent Devices”, *J. Phys.: Condens. Matter*, (2002), Vol.14, Pg. 9825.
- [21] A. Rose, “Space-Charge-Limited Current in Solids”, *Phys. Rev.* (1955), Vol. 97, Pg. 1538.
- [22] M.A. Lampert, A. Rose, “Volume-Controlled, Two-Carrier Currents in Solids: The Injected Plasma Case”, *Phys. Rev.* (1961), Vol. 121, Pg. 26.
- [23] C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, T. Kusumoto, “Transient Behavior of Organic Thin Electroluminescence”, *Appl. Phys. Lett.* (1992), Vol. 60, Pg. 1220.
- [24] M.A. Lampert, “Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator With Traps”, *Phys. Rev.* (1956), Vol. 103 No. 6, Pgs. 1648-1656.
- [25] W. Brutting et al, *Organic Electronics*, 2, pp. 1–36, (2001).
- [26] W. Brutting et al, *Synthetic Metals*, 122, pp.99-104, (2001).
- [27] T. Ogawa et al, *Thin Solid Films*, 438-439, pp.171-176 (2003).

- [28] W. Brutting et al., *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 1704 – 1712, (2001).
- [29] Karen Ke Lin, Soo-Jin Chua, Wei-Wang, *Thin Solid Films*, 417, (2002), pp. 36-39.
- [30] DoHoon Hwang, Jong Don Lee, Moon Jae Lee, Changhee Lee, “Organic light-emitting diode using a new DCM derivate as an efficient orange-red doping molecule”, *Current App. Phys.* (2005), Vol.5, Pg.244.
- [31] Tswen Hsin Liu, Chung Yeh Iou, Shih Wen Wen, Chin H. Chen, “4-(Dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran doped red emitters in organic light-“
- [32] Hamada Y et al, “Red organic light-emitting diodes using on emitting assist dopant”, *Appl. Phys. Lett.* (1999) Vol.75 Pg. 1682.
- [33] J.W. Long, H. J. Ying, Z.J.W. Long, H. J. Ying, L. S. Yong, “Realization of red-organic-light emitting diode by introducing the double emitting zone”, *Chin. Phys. Lett.*,(2003) Vol.20 Pg.1861.
- [34] F.S. Liang, Q.G. Zhou, Y.X. Cheng, L.X. Wang, D.G. Ma, X.B.Jing, F.S. Wang, “Oxqdiazole-Functionalized Europium (III) β -diketonate complex for efficient red electroluminescence”, *Chem. Mater.* (2003) Vol.15 Pg.1935.
- [35] Junfeng Fang, Han You, Jia Gao, Dongge Ma, “Improved efficiency by a fluorescent dye in red organic light-emitting devices based on a europium complex”, *Chem. Phys. Lett.* (2004) Vol.392 Pg.11.
- [36] Alan O’Riordan a, Eamon O’Connor , Shane Moynihan, Xavier Llinares, Rik Van Deun, Pascal Fias, Peter Nockemann, Koen Binnemans, Gareth Redmond, “Narrow bandwidth red electroluminescence from solution-processed lanthanide-doped polymer thin films”, *Thin Solid Films* (2005) Vol. 491 Pg. 264.
- [37] *Adv. Mater.*, vol 12, (2000), No.4.
- [38] *Optical Materials* 21 (2002) 235-241.

Capitolo 4

Realizzazione di dispositivi PLED e ibridi

4.1. Introduzione

In questo capitolo sono descritti i dispositivi OLED realizzati tramite l'impiego di materiali polimerici (Polymer Light Emitting Diode: PLED) o comunque combinando layer polimerici con layer a basso peso molecolare.

In particolare, sono dapprima analizzate le proprietà di trasporto elettrico e le proprietà di elettroluminescenza esibite da un particolare polimero, il Polivinilcarbazolo (PVK), impiegato come materiale attivo in diverse strutture OLED a singolo strato e multistrato. Sono analizzati i modelli di trasporto riguardanti l'iniezione dei portatori (lacune) attraverso giunzioni metallo/polimero, facendo particolare riferimento al meccanismo di "hopping" e al ruolo delle impurezze.

Al fine di migliorare l'interfaccia metallo/polimero sono stati inseriti nelle strutture strati iniettori di lacune (Hole Injection Layer, HIL).

È riportato uno studio completo sull'impiego di un interessante polimero, la polianilina (PANI), come strato iniettore di lacune. È descritto un particolare metodo di drogaggio e di patterning della polianilina in sostituzione dei processi standard di fotolitografia tradizionalmente utilizzati.

Infine sono analizzati polimeri di sintesi innovativa, luminescenti nel blu, impiegati come materiali attivi in dispositivi polimerici.

4.2. Maggiore stabilità dei PLED rispetto agli OLED

Quando si parla di proprietà di conduzione e di luminescenza degli organici, si fa riferimento ad una vasta gamma di materiali dalle differenti proprietà strutturali; appare allora naturale operare una classificazione degli organici in base alla natura strutturale e alle proprietà fisiche mostrate. Abbiamo in precedenza osservato che l'ampia classe di materiali organici impiegati per la realizzazione di dispositivi elettroluminescenti è divisa in materiali a basso peso molecolare depositati per evaporazione in vuoto e in polimeri coniugati depositati da soluzione. Esistono anche dei sistemi "ibridi", i quali combinano le proprietà fisiche e meccaniche dei polimeri a quelle dei materiali a basso peso molecolare. I film impiegati nella realizzazione di OLED devono essere stabili per lunghi periodi. Molti materiali tendono a ricristallizzare col tempo e tale processo viene accelerato da temperature di processo elevate. L'instabilità termodinamica dei materiali organici a basso peso molecolare ha, quindi, indotto la necessità di valutare l'impiego di composti ad alto peso molecolare, i polimeri, più stabili, facilmente lavorabili mediante spin-coating da soluzioni organiche, al fine di ottenere film di alta qualità e di spessore controllato.

Abbiamo quindi sviluppato uno studio dettagliato su materiali polimerici sia commerciali che di sintesi innovativa, al fine di ottimizzare le caratteristiche dei singoli strati e di integrarle nella

realizzazione di OLED ad alta efficienza. A tale scopo abbiamo realizzato serie di dispositivi con differenti materiali polimerici, strutture, spessori e configurazioni. Sono state inoltre investigate anche strutture multilayer ibride utilizzando materiali polimerici e materiali a basso peso molecolare.

4.3. Il poli(9,vinilcarbazolo) (PVK): un polimero “hole transporter”

Il poli(*N*,vinilcarbazolo) (PVK) è storicamente uno dei primi semiconduttori polimerici organici ed è di sicuro uno dei primi materiali polimerici per il quale è stata osservata fotoconduttività [1] ed elettroluminescenza [2]. Le conclusioni raggiunte per lo studio del trasporto di carica nel PVK sono universalmente accettate per materiali organici aventi struttura polimerica [3].

Le sue proprietà elettroluminescenti sono state illustrate nel 1972 per la prima volta da Gill et al. [4] mentre il primo dispositivo a base di PVK nel quale l'elettroluminescenza era generata da una doppia iniezione dagli elettrodi è stato riportato nel 1983 da Partridge et al. [5]. La sua elevata stabilità termodinamica, la solubilità in solventi organici e l'elevata tensione superficiale lo hanno reso uno dei polimeri maggiormente impiegati per la realizzazione di PLED.

Allo stato attuale, il PVK viene impiegato nella ricerca essenzialmente come strato attivo HTL (hole transport layer) nella realizzazione di dispositivi OLED (o PLED, se gli altri materiali nel dispositivo sono ugualmente polimerici) con struttura a multistrato.

Il PVK si presenta trasparente alla luce e solido a temperatura ambiente, avendo una “*glass transition temperature*” T_g (temperatura di transizione vetrosa)⁽²⁾ pari a circa 200°C [6].

Morfologicamente il PVK è un polimero non lineare e atattico, cioè amorfo. Per tale motivo, per esso è possibile distinguere un disordine tipico dei solidi amorfi, cui ci si riferisce come “disordine traslazionale”, in contrapposizione al “disordine composizionale” relativo ai prodotti ottenuti da misture di materiali organici [7]; si intende in tal modo sottolineare che le distanze tra le unità fondamentali costituenti il polimero variano tra loro, cioè non sono ben definite, e quindi si fa riferimento a distanze medie.

Il poli(*N*,vinilcarbazolo) è un polimero commercializzato in Italia dalla Aldrich. La sua struttura (Fig. 4.1) presenta un'unità ripetitiva vinilica recante un gruppo carbazolico quale sostituente laterale alla catena.

² Parametro tipico dei polimeri, corrisponde ad una transizione di fase del II ordine per cui il polimero passa da uno stato in cui si presenta plastico e flessibile ad uno stato in cui le molecole perdono la loro flessibilità, acquistando di contro rigidità accompagnata da estrema fragilità.

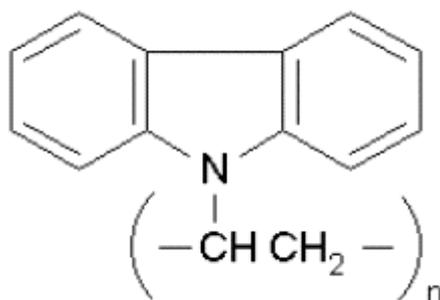


Fig. 4.1. Struttura del PVK.

Il PVK esibisce dei legami risonanti che sono però localizzati soltanto lungo le unità di carbazolo pendenti dalla spina dorsale polimerica; quindi il carbazolo è in grado di produrre distorsioni strutturali accompagnate da ioni radicali, cioè produrre carica. Invero c'è da dire che i gruppi di carbazolo sono tendenzialmente isolati tra loro. Quindi l'abilità di conduzione dei portatori nel PVK è legata alla distanza tra i gruppi attivi del carbazolo. Infatti si è stimata una distanza media tra unità di carbazolo pari a circa 4 Å, mentre la distanza media tra gruppi appartenenti a catene differenti è pari a circa 9 Å [7], cosicché è evidente che la conduzione dipende in maniera netta dalla suddetta distanza. Inoltre va anticipato che una conduzione tra gruppi isolati non può prescindere da effetti di "hopping" riguardanti i portatori, i quali subiscono in primo luogo "tunneling" tra un gruppo e l'altro lungo la catena e poi si muovono, con analogo meccanismo, tra i vari filamenti polimerici.

In base a quanto detto si intuisce che le proprietà elettriche del PVK sono molto simili a quelle del carbazolo. La dipendenza delle proprietà del PVK da quelle del carbazolo è stata anche sperimentalmente da noi riscontrata tramite misure di assorbimento e di emissione effettuate sui film di PVK e più avanti riportate.

I livelli HOMO e LUMO del PVK sono rispettivamente 5.7 eV e 2.2 eV. La sua elevata energia di gap lo rende un promettente polimero in grado di emettere nella regione blu dello spettro. Il gruppo carbazolico presente in posizione laterale rispetto alla catena principale è caratterizzato da un'elevata densità elettronica e da un basso potenziale di ionizzazione. Tali caratteristiche garantiscono un'elevata trasmissione di lacune lungo la catena polimerica (hole transporter). La funzionalità carbazolica, inoltre, viene preservata anche in processi di deposizione per evaporazione termica dove l'unica conseguenza è una sensibile diminuzione del peso molecolare con abbassamento della temperatura di transizione vetrosa.

4.3.1. Deposizione del PVK mediante spin coating

Volendo sfruttare interamente l'elevata stabilità termodinamica del PVK, abbiamo sviluppato un processo di deposizione mediante spin coating da soluzioni organiche, che garantisce al film buone caratteristiche elettro-conduttive senza provocare alterazioni della struttura e del peso

molecolare del polimero. È stato utilizzato lo spinner posto in camera pulita classe 100 del Centro Ricerche ENEA di Portici.

Abbiamo testato la solubilità del PVK a differenti concentrazioni in diversi solventi organici adatti al processo di spin coating (tetracloroetano, diclorometano, clorobenzene, cloroformio).

Dopo aver identificato le migliori condizioni per la realizzazione di film di elevata qualità, è stata eseguita una serie di prove di spinning al fine di ottenere una curva di calibrazione “spessore/velocità di spin”. La soluzione impiegata aveva una concentrazione $1.36 \cdot 10^{-5}$ M in Clorobenzene. Le prove sono state effettuate variando la velocità di rotazione e mantenendo invariate accelerazione e tempo. Sono stati ottenuti film con spessori tra 60 e 140 nm. Tutti i film ottenuti mostrano un’omogeneità di spessore $> 95\%$ e rugosità < 1 nm.

Diagrammando i valori degli spessori ottenuti in funzione della velocità di spin è possibile interpolare tali punti mediante l’impiego di una funzione esponenziale. L’equazione della curva ottenuta è $y = 179.96 \cdot e^{-0.0006x}$ dove y è lo spessore dei film in nanometri e x è la velocità di spin in rpm. Inserendo in tale equazione il valore dello spessore del film da realizzare (y) è possibile valutare la velocità di spin (x) a cui operare. L’accordo tra i valori sperimentali e quelli teorici è superiore al 95%.

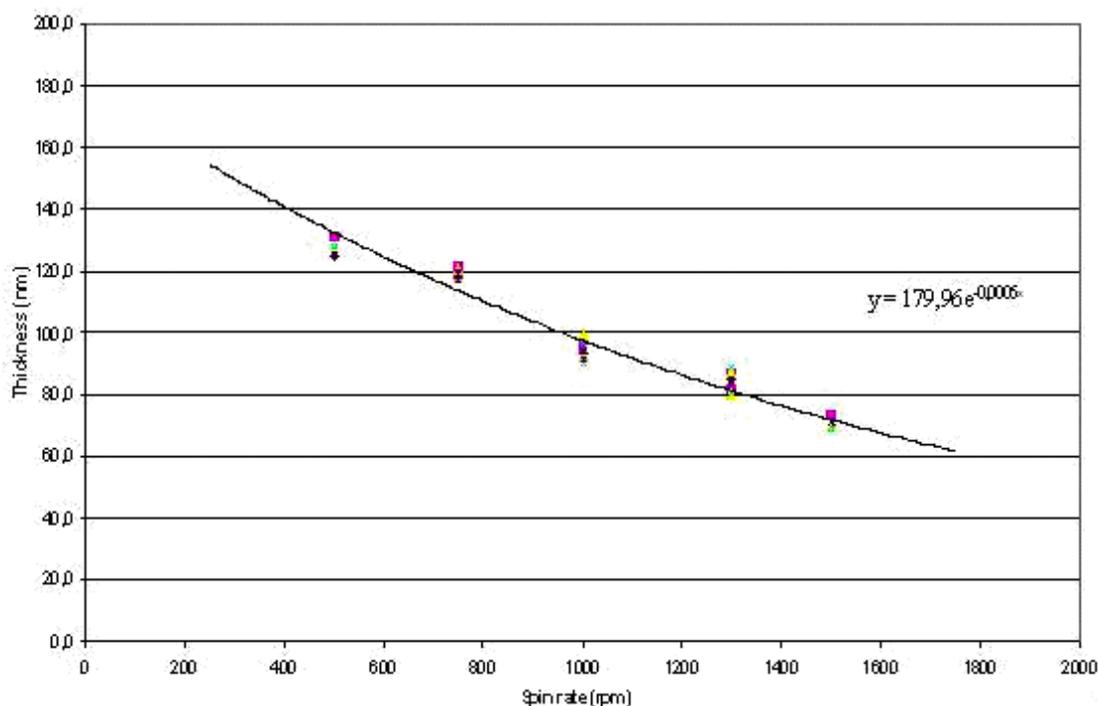


Fig. 4.2. Andamento dello spessore in funzione dello spin rate.

I film sono stati sottoposti poi ad un processo di riscaldamento (“annealing”), al fine di eliminare tutti i residui di solvente eventualmente presenti. La durata del processo di annealing dipende dallo spessore del film realizzato; i film più sottili (80 nm) sono stati trattati in vuoto alla temperatura di 80 °C per circa tre ore, mentre per film aventi spessore variabile nell’intervallo 1÷2 μm il processo è durato circa 12 ore.

I film depositati sono stati caratterizzati morfologicamente, otticamente ed elettricamente. L'analisi AFM di film di PVK "spinnato" su vetro mostra una rugosità quadratica media di 0.41 nm su un'area di scansione di $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ (Fig. 4.3).

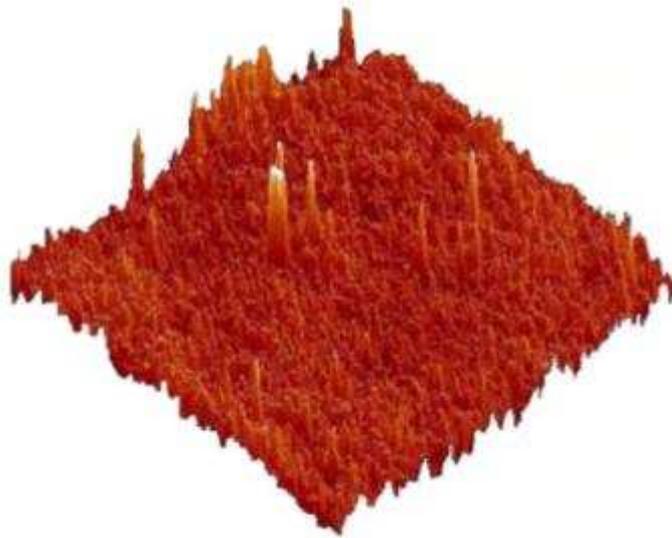


Fig. 4.3. Immagine AFM di un film di PVK depositato per spin-coating su vetro; RMS = 0.41 nm, Rmax = 0.68 nm, area di scansione $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$

Al fine individuare la lunghezza d'onda di eccitazione del PVK sono stati eseguiti degli spettri di assorbimento UV-visibile su film ottenuti per spin coating da una soluzione $1.36 \cdot 10^{-5}$ M in clorobenzene. Lo spettro (Fig. 4.4) mostra tre bande di assorbimento centrate a 240 nm, 300 nm e 340 nm dove quest'ultima banda è sicuramente riconducibile al gruppo carbazolico. Successivamente sono state condotte prove di fotoluminescenza su film di PVK di differenti spessori ottenuti per spin coating da soluzioni in diversi solventi organici (cloroformio, clorobenzene e diclorometano).

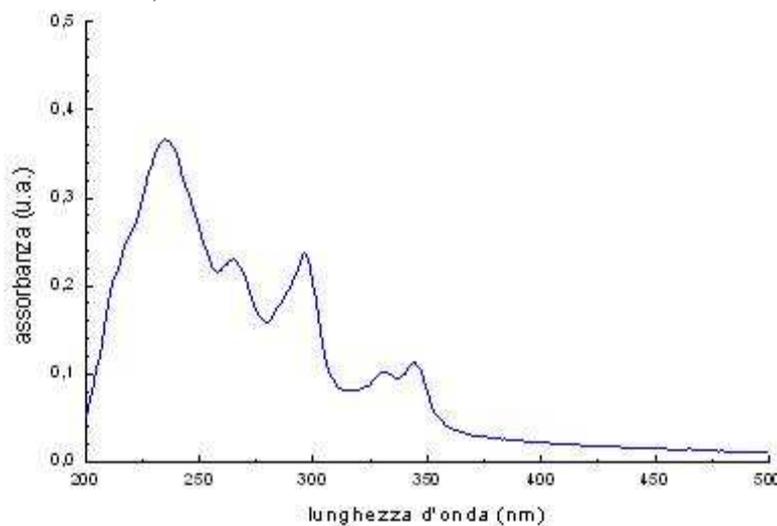


Fig. 4.4. Spettro di assorbimento UV-Visibile di un film di PVK.

L'andamento dello spettro di fotoluminescenza del PVK sembra essere indipendente sia dal solvente usato per solubilizzarlo che dallo spessore ottenuto. I film sono stati irraggiati a quattro differenti lunghezze d'onda di eccitazione (340, 350, 355, 360 nm). Di seguito sono riportate alcune misure di fotoluminescenza.

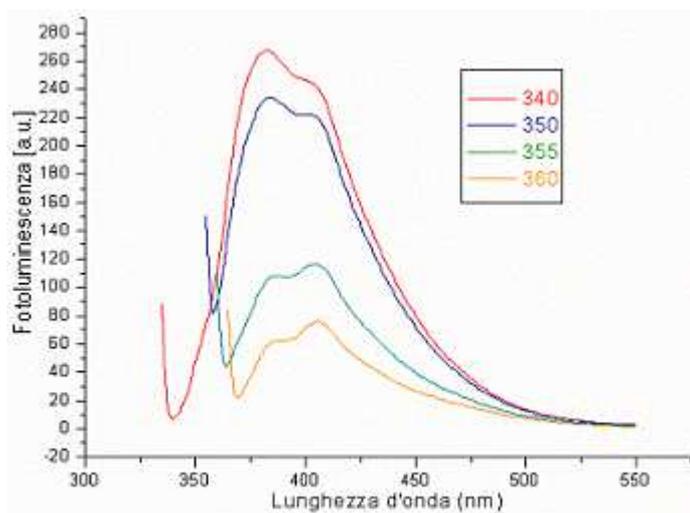


Fig. 4.5. Spettri di emissione di una soluzione di PVK in clorobenzene irraggiato a diverse lunghezze d'onda.

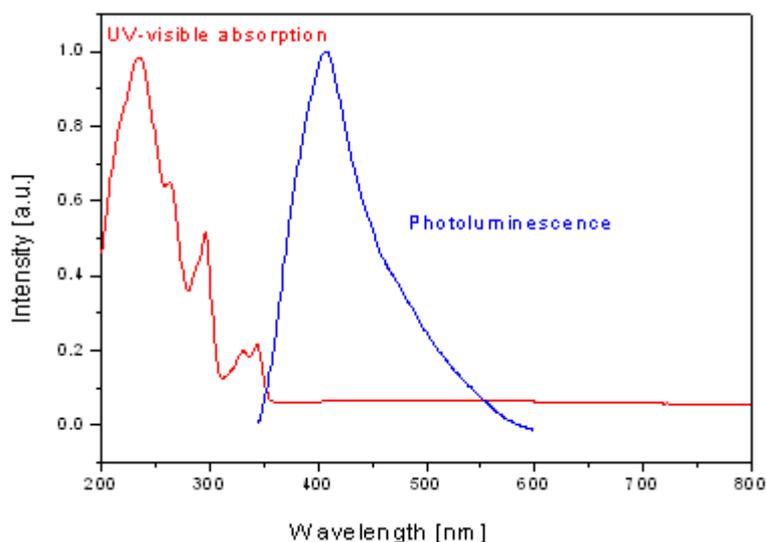


Fig. 4.6. Spettro di assorbimento e di fotoluminescenza di una soluzione di PVK in cloroformio.

4.3.2. Proprietà di trasporto elettrico nel PVK

Abbiamo analizzato diverse strutture di dispositivi singolo strato attivo (ITO/PVK/Al) e multistrato (ITO/PVK/Alq₃/Al) aventi il PVK come materiale luminescente o solo con funzione di trasportatore di lacune.

L'analisi delle proprietà di trasporto di film di PVK e dei dispositivi OLED, dove il PVK costituisce uno dei layer, consiste nell'implementazione dei modelli proposti e nell'estrapolazione di parametri relativi alla conduzione.

La corrente nel bulk del materiale può essere limitata dai meccanismi di iniezione dei portatori “*injection limited current*”; oppure, è possibile che i contatti metallici non limitino la corrente e che la conduzione dipenda essenzialmente dalle proprietà strutturali del materiale “*bulk limited current*” [8].

Le misure elettriche in funzione dello spessore e della temperatura del dispositivo a singolo strato hanno evidenziato nel PVK il trasporto dovuto alle lacune. In letteratura è riportata la dipendenza della mobilità dal campo e dalla temperatura [9].

Dall'analisi dei dati si deduce che il modello di emissione termoionica di Richardson-Schottky ed il modello di “*tunneling*” dei portatori alla barriera metallo-PVK tipo Fowler-Nordheim non valgono: la corrente nei suddetti dispositivi non è quindi di tipo “*injection limited*”. Si ricorre allora a modelli di conduzione del tipo “*bulk limited*”.

A bassi valori di campo, il trasporto risulta essere di tipo ohmico, ad alti campi viene proposto il modello di trasporto SCLC (Space Charge Limited Current), integrato con una mobilità dipendente dal campo [10].

L'osservazione di una corrente limitata da carica spaziale ha consentito di ottenere un'espressione della mobilità, sia ad alti che a bassi campi, che a sua volta ha permesso l'introduzione di una mobilità $\mu(E)$, con valore di mobilità in assenza di campo applicato μ_0 pari a $4.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [9], quale quella osservata tramite esperimenti ToF (“*time of flight*”) [10]. Tale risultato è stato raggiunto sulla base di osservazioni di una discrepanza della densità di corrente misurata ad alti campi da quella fornita dall'espressione della J_{SCLC} , discrepanza non imputabile né ad un meccanismo di “*trapping*”, né tanto meno all'iniezione dei portatori dai contatti. Allora, dato che l'espressione SCLC dipende soltanto da parametri volumetrici, una spiegazione appropriata per gli andamenti osservati ad alti campi consiste nell'attribuire alla mobilità una dipendenza dal campo elettrico.

Supponendo in tal caso che $\mu_{\text{lacune}} \gg \mu_{\text{elettroni}}$ e che il trasporto avvenga nella HOMO, ipotizzando una distribuzione di trappole del tipo [9]:

$$N(E) = N_t/E_t \exp((E_{\text{HOMO}} - E)/E_t) \quad (4.1)$$

con N_t densità di trappole totale, E_t energia caratteristica della distribuzione ed E_{HOMO} energia del livello HOMO allora si ha [9]:

$$J = (K/d^{2m+1})V^{m+1} \quad (4.2)$$

con $K = K(N_t, E_t)$ e con $E_t = m k_B T$.

L'accordo con dati sperimentali per campioni di tipo ITO/PEDOT/PVK/Al è ottimo [9], in quanto non solo dà conto della dipendenza dalla temperatura, ma fornisce valori della mobilità

compatibili con quelli presenti in letteratura; inoltre la stima di E_t fornisce valori compatibili con i parametri energetici del materiale (ad esempio E_t è molto minore dell'energia della gap HOMO-LUMO).

4.3.3. Realizzazione e caratterizzazione di strutture con il PVK

Per stimare la resistività del PVK, sono state effettuate misure elettriche su due diverse strutture, in configurazione “sandwich” e planare con elettrodi depositati per evaporazione termica.

Le misure sono state effettuate al variare dello spessore dei film di PVK, degli elettrodi e di alcuni parametri ambientali (pressione e temperatura).

Nella struttura “sandwich”, i campioni sono stati realizzati depositando in successione su un substrato di vetro Corning 1737: il primo contatto elettrico di oro, tramite evaporazione termica, il film di PVK, spinnato nelle modalità esposte sopra, il secondo contatto elettrico di oro (Fig. 4.7a).

Il campo elettrico indotto nel materiale frapposto tra i contatti elettrici è in tal caso ortogonale all'interfaccia metallo/organico. Inoltre, tale struttura riproduce la configurazione adottata per i PLED realizzati, sostituendo l'oro dell'elettrodo depositato sul substrato con un conduttore trasparente (ITO).

I dispositivi a struttura planare sono invece realizzati depositando prima il film di PVK sul substrato e poi effettuando la deposizione dei contatti definendo così la geometria della regione attraverso cui avviene la conduzione elettrica (Fig. 4.7b).



Fig. 4.7. Dispositivi per le misure di resistività: a) struttura sandwich; b) struttura planare con la distanza tra gli elettrodi che può assumere diversi valori.

I contatti metallici giocano un ruolo fondamentale per la determinazione del trasporto intrinseco di ogni materiale organico. Tra i vari metalli provati (Au, Ag, Al), quello che meglio accorda il valore della sua funzione lavoro con il livello HOMO del PVK, e quindi favorisce l'iniezione delle lacune, è l'oro. La barriera di contatto che si forma è abbastanza bassa (pari a circa $0,3 \div 0,4$ eV [13][14]) ed il contatto risulta essere quasi ohmico.

4.3.4. Misure I-V: stima della resistività del PVK

Le misure elettriche sono state effettuate sia presso i laboratori del dipartimento di Scienze Fisiche dell'Università di Napoli che presso i laboratori dell'ENEA. Le misure realizzate nei due siti sono confrontabili.

Le caratteristiche I-V sono state registrate mediante un picoamperometro-generatore di tensioni Keithley Mod. 487 collegato ad una *Probe Station*, Janis Research Company, sita nei laboratori del Dipartimento di Fisica, e mediante un Keithley 6517 presso i laboratori di optoelettronica del centro Ricerche ENEA di Portici.

L'acquisizione dei dati con l'uso della probe station è in automatico, mediante l'interfacciamento tra il picoamperometro ed un PC.

La configurazione "sandwich" dei campioni realizzati ha evidenziato maggiori difficoltà operative. Infatti, spesso gli elettrodi di oro sono risultati essere in cortocircuito a causa della fragilità del layer polimerico. Nella configurazione planare, invece, la combinazione tra gli spessori sottili dei campioni esaminati e l'alta resistività associata al PVK puro si è tradotta spesso in valori di corrente estremamente bassi, anche ad alti regimi di campo. Si è calcolata la resistenza elettrica R dei campioni mediante fit effettuati nella regione di linearità delle caratteristiche I-V, e quindi si è calcolata la resistività ρ , seguendo in prima approssimazione la Legge di Ohm:

$$\rho = R \cdot (S / d) \quad (4.3)$$

dove d è la distanza tra gli elettrodi ed S è la sezione del materiale, calcolata ortogonalmente a d , data dal prodotto tra la lunghezza dell'elettrodo (a) per lo spessore del PVK (b) (Fig. 4.8).

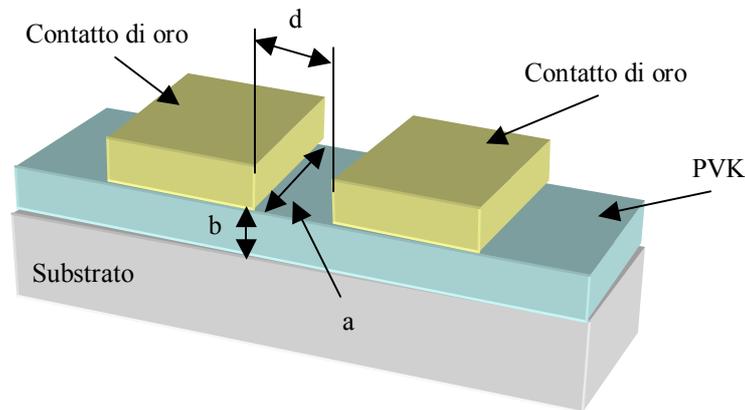


Fig. 4.8. Geometria dei contatti per il calcolo della resistività.

Nella figura seguente (Fig. 4.9) è riportato il fit dei valori di tensione-corrente misurati un campione con canale da 200 μm per il calcolo della resistività del materiale.

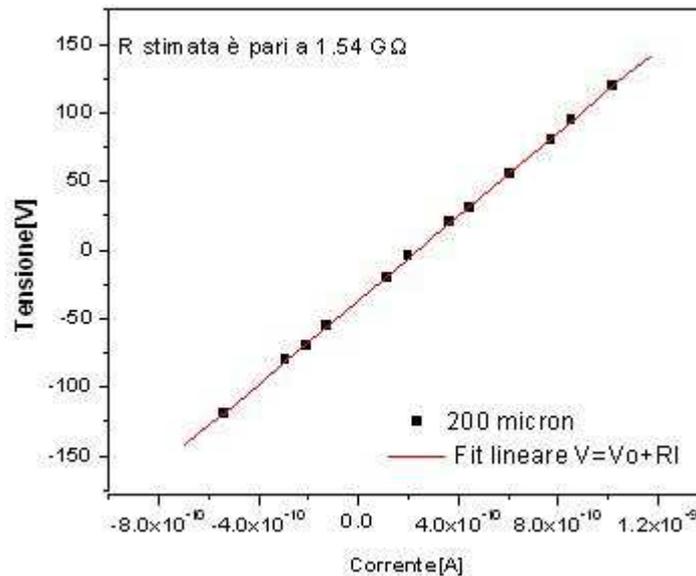


Fig. 4.9. Calcolo della resistenza elettrica stimando la pendenza della curva I-V mediante fit lineare.

La seguente tabella riassume i valori ottenuti per la resistenza e la relativa resistività.

Distanza elettrodi d [μm]	Resistenza misurata R [Ω]	Resistività calcolata ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]
100	$400\cdot 10^6 \pm 4\cdot 10^6$	$45\cdot 10^7 \pm 1\cdot 10^7$

Tabella 4.1 Valori della resistenza misurata per i campioni di PVK e stima della resistività.

Le stime di resistività mostrano valori di almeno un ordine di grandezza inferiore rispetto a quelli riportati in letteratura, pari a circa $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ [15][16]. Pensiamo che ciò sia stato causato da effetti di migrazione dell'oro nel PVK che, diminuendo la distanza tra gli elettrodi, provocano una riduzione della resistenza misurata.

All'aumentare della tensione di alimentazione, la caratteristica I-V ha manifestato un effetto campo longitudinale deviando dall'andamento lineare seguito a basse tensioni, cioè a valori di campo ridotti (Fig. 4.10).

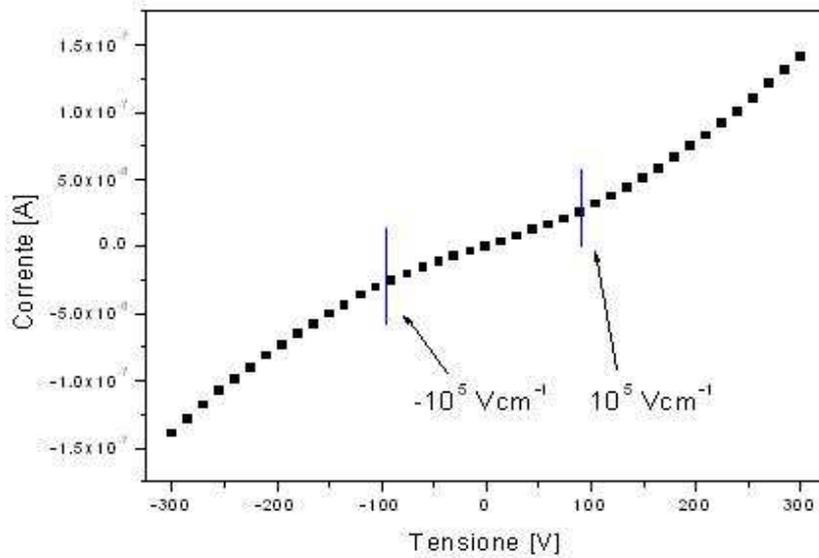


Fig. 4.10. Caratteristica I-V che mostra ad alte tensioni un effetto di campo longitudinale.

Il valore del campo a partire dal quale si ha l'effetto descritto è pari a circa 10^5 V/cm. Tale valore è compatibile con quello osservato da Pai per il PVK nella descrizione della dipendenza della mobilità dei portatori dal campo applicato [17], per cui è plausibile che l'effetto osservato sia legato all'attivazione della mobilità con il campo elettrico.

4.3.5. Dispositivi luminescenti con l'impiego del PVK.

In genere i dispositivi a singolo strato presentano delle efficienze di emissione inferiori rispetto ai multistrato, però consentono la caratterizzazione delle proprietà elettro-ottiche del layer organico. Avendo verificato tale bassa efficienza anche per i nostri dispositivi a singolo strato, abbiamo deciso di operare, come vedremo in seguito, su più fronti:

- migliorando l'interfaccia ITO-PVK tramite l'inserimento di uno strato iniettore di lacune;
- utilizzando il PVK non come strato luminescente ma come strato trasportatore di lacune (HTL) ed inserendo uno strato di Alq₃ come strato luminescente ad alta efficienza;
- realizzando dispositivi monolayer con lo strato attivo composto da una miscela di PVK e di un materiale di nuova sintesi avente funzionalità differente dal PVK.

Le seguenti tabelle e schemi riportano valori tipici delle energie dei materiali utilizzati nelle strutture a singolo strato organico elettroluminescente (ITO/PVK/Al) e strutture multistrato (ITO/PVK/Alq₃/Al). Si tratta talvolta di valori indicativi in quanto la letteratura presenta per i materiali organici valori a volte discordanti.

	I_p , potenziale di ionizzazione (HOMO) [eV]	E_a , affinità elettronica (LUMO) [eV]	Φ , funzione lavoro [eV]
PVK	5.7	2.2	/
Alq₃	5.9	3.1	/
ITO	/	/	4.6
Al	/	/	4.3

Tabella 4.2 Valori del potenziale di ionizzazione e della affinità elettronica del PVK [11] e delle funzioni lavoro dell'Al [12] e dell'ITO [20].

Le Fig. 4.11 e Fig. 4.12 riassumono i valori delle barriere in maniera schematica rispettivamente per i dispositivi ITO/PVK/Al ed ITO/PVK/Alq₃/Al realizzati.

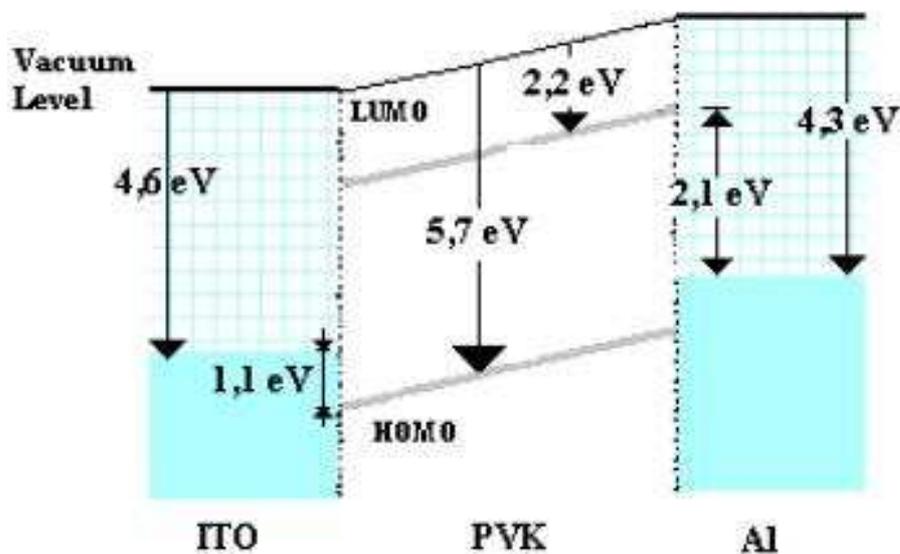


Fig. 4.11. Rappresentazione schematica dei livelli energetici del dispositivo ITO/PVK/Al.

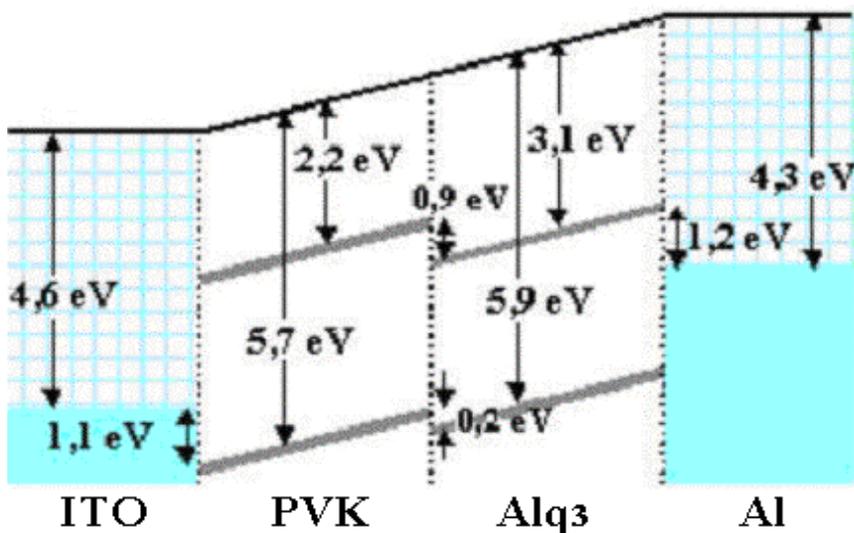


Fig. 4.12. Rappresentazione schematica dei livelli energetici del dispositivo ITO/PVK/Alq₃/Al.

Come si vede, nel dispositivo PVK/Alq₃ per le lacune che devono passare dal PVK all'Alq₃ si ha una barriera di altezza inferiore a quella per gli elettroni che dovrebbero migrare in verso opposto. Ciò consente l'accumulo di portatori nella regione di giunzione dal lato dell'Alq₃, la ricombinazione e l'emissione luminosa nel verde.

Si osservi, tuttavia, che le barriere alle interfacce con gli elettrodi sono di una certa rivelanza, dell'ordine dell'elettronvolt, ma possono in ogni caso essere ridotte mediante alcuni accorgimenti consistenti nell'utilizzo di contatti costituiti da leghe o da multistrati.

Per quanto riguarda la realizzazione delle due strutture, il processo è lo stesso fino allo spinning del PVK (deposizione di ITO, patterning di ITO, spinning del PVK). Successivamente, nella struttura a singolo strato, si procede con l'evaporazione termica dell'alluminio, mentre nella struttura a doppio strato, sul PVK si deposita per evaporazione termica l'Alq₃ e poi l'elettrodo di alluminio.

Sono state effettuate misure I-V a diverse condizioni di pressione e temperatura, misure di capacità elettrica al variare della tensione di alimentazione e ovviamente misure di spettri di emissione dei dispositivi.

Le misure di capacità elettrica per i campioni ITO/PVK/Al sono state effettuate mediante un RCL meter di precisione Agilent 4248, con il quale è possibile applicare una tensione di polarizzazione ("*bias*") variabile, valutando così le variazioni della capacità misurata in relazione a processi che influenzano l'accumulo di carica nel capacitore. Lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato è riportato in Fig. 4.13.

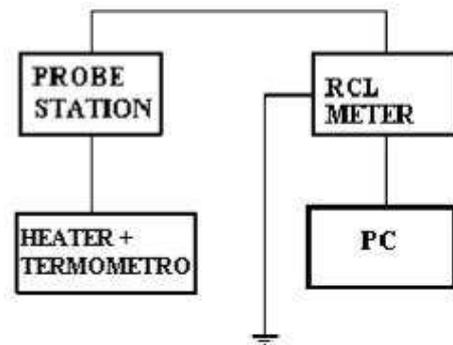


Fig. 4.13. Schema a blocchi dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di capacità.

Lo spettro di elettroluminescenza è acquisito nelle modalità già descritte nel precedente capitolo. Di seguito sono riportati gli spettri di elettroluminescenza dei due dispositivi emettenti in accordo con gli andamenti in letteratura.

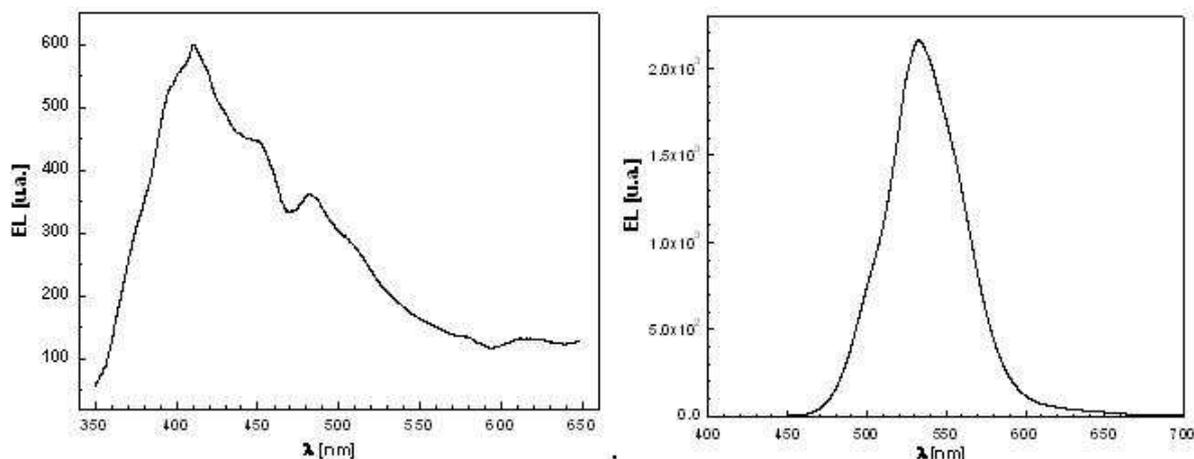


Fig. 4.14. Spettro EL di un dispositivo ITO/PVK/Al. e di un dispositivo ITO/PVK/Alq₃/Al.

La presenza del doppio picco di emissione è caratteristica dei film di materiali polimerici. Un confronto tra lo spettro di emissione delle polveri di PVK, del vinilcarbazolo (non polimerico) e dei film di PVK rende possibile attribuire alla polimerizzazione il picco a 450 nm, dato che le polveri del polimero di vinilcarbazolo, PVK, presentano un solo picco proprio a tale lunghezza d'onda; allo stesso tempo il suddetto confronto rende possibile attribuire al vinilcarbazolo il picco a 486 nm [19].

Nel dispositivo dove lo strato luminescente è Alq₃, si ha un solo picco di emissione a circa 530 nm [18], quindi la ricombinazione dei portatori avviene in tale materiale; si ha quindi conferma di quanto detto a commento della Fig. 4.12.

Il confronto fra le misure I-V effettuate sugli stessi campioni, a temperatura ambiente e a pressione atmosferica, in ENEA e al dipartimento di Scienze Fisiche, mostra una buona riproducibilità delle misure stesse (Fig. 4.15).

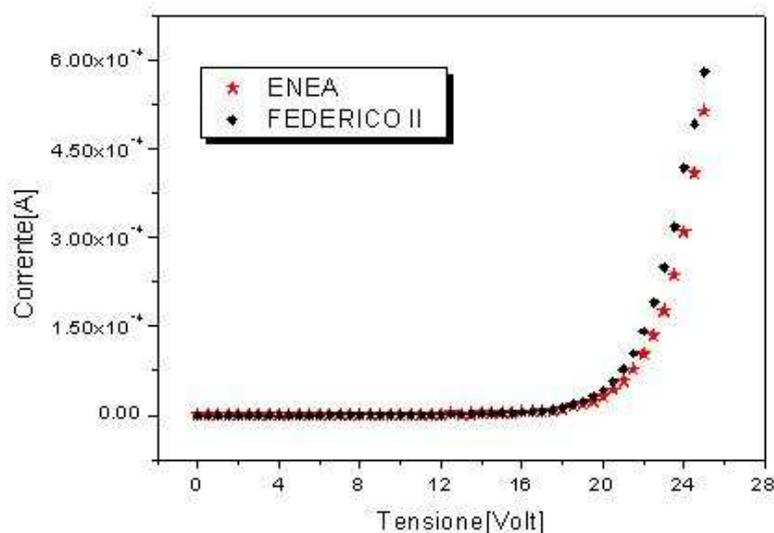


Fig. 4.15. Misure I-V su campioni ITO/PVK/Al uguali effettuate in sedi differenti.

Per ricavare il valore della tensione di accensione di un OLED, una modalità seguita consiste nel tracciare la tangente alla curva nella regione del cambio di pendenza individuata dal ginocchio presente nelle caratteristiche; l'intersezione tra l'asse delle tensioni ed il prolungamento della tangente tracciata è considerata la tensione di accensione del dispositivo. Nel caso in esame la tangente alla curva I-V nella suddetta regione è stata approssimata alla retta passante per i punti sperimentali, a sua volta determinata con un fit lineare: la tensione stimata è di circa 18V.

Un altro metodo per valutare la tensione di accensione è identificarla con la tensione alla quale il dispositivo passa da un regime di conduzione lineare ad un regime di tipo, visualizzando il cambio di pendenza negli andamenti di Fig. 4.15 in scala semilogaritmica (Fig. 4.16).

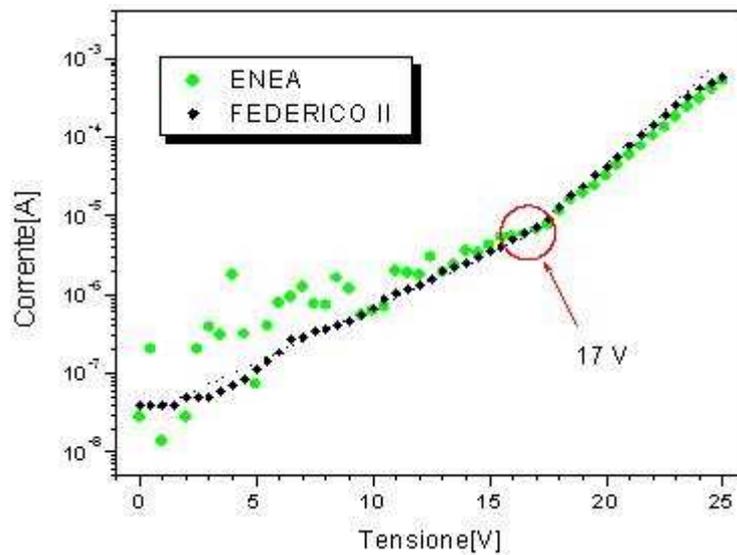


Fig. 4.16. Caratteristiche I-V in scala semilogaritmica; il cambio di pendenza identifica la tensione di iniezione dei portatori maggioritari.

In maniera del tutto analoga sono stati studiati i campioni ITO/PVK/Alq₃/Al, per i quali è stata valutata una tensione di accensione di circa 13 V.

L'analisi I-V dei campioni è stata effettuata anche al variare della temperatura con l'intento di evidenziare dipendenze dalla temperatura dei meccanismi di trasporto.

Le misure effettuate in un intervallo di temperatura 290 K - 340 K hanno evidenziato un aumento della corrente con la temperatura per entrambe le tipologie di dispositivi (Fig. 4.17). L'aumento di corrente con la temperatura dovrebbe, a rigore, riflettere la prospettata dipendenza della mobilità dei portatori dalla stessa [4]. Si deve però tenere in considerazione il fatto che, nei dispositivi in studio, il regime di conduzione indotto non è intrinseco, in quanto le barriere di contatto metallo/polimero sono estremamente elevate. Di conseguenza le I-V sono dominate dai meccanismi di iniezione e dalla relativa dipendenza dalla temperatura.

A ben guardare gli andamenti di Fig. 4.17, sembra però che l'attivazione termica della mobilità sia resa evidente dagli effetti di campo; non va infatti dimenticato che, nella classe di

materiali cui il PVK appartiene, la mobilità dei portatori è attivata anche dal campo elettrico [4][17] e, quindi, l'effetto della temperatura è più evidente ad alti valori del campo applicato.

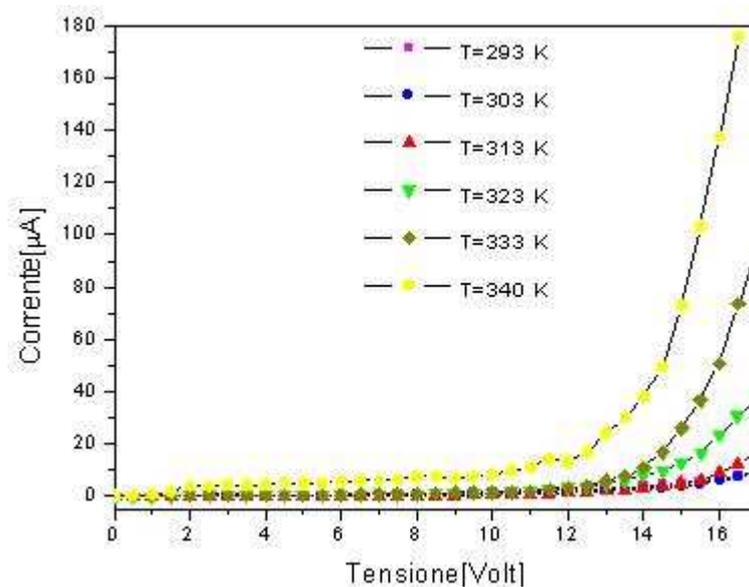


Fig. 4.17. Caratteristiche I-V in temperatura di un dispositivo ITO/PVK/Al.

4.3.6. Misura di capacità elettrica: costante dielettrica del PVK

La variazione di capacità elettrica riscontrata al variare della tensione di bias è legata alla tensione di accensione del dispositivo in esame [21]. Più precisamente, variando la tensione di alimentazione V_b , si ha che la capacità risulta invariata fintanto che il PVK non conduce. Si misura un aumento di capacità con l'iniezione dei portatori maggioritari alla barriera anodo/polimero e quando la tensione V_b raggiunge un valore tale da consentire anche iniezione di portatori minoritari attraverso la giunzione catodo/polimero, si ha una repentina diminuzione della capacità misurata (Fig. 4.18). La stima della tensione di accensione coincide con il massimo della curva riportata (circa 19 V).

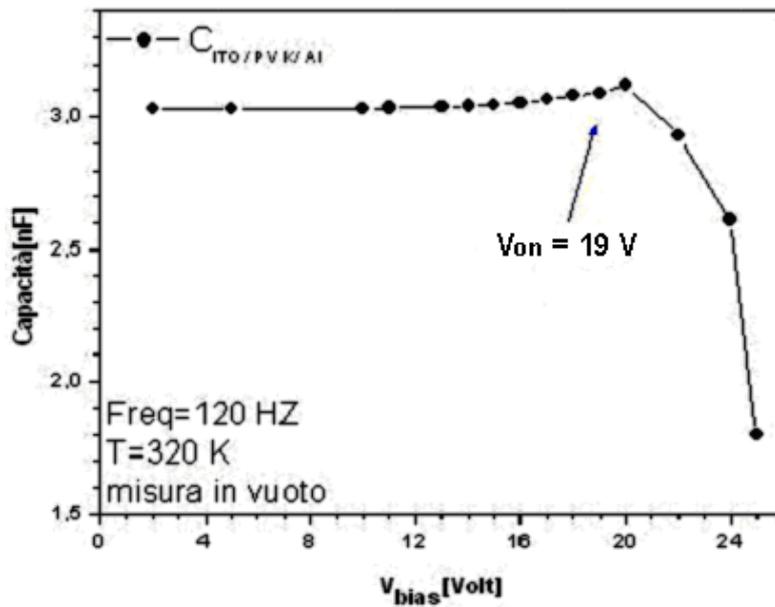


Fig. 4.18. Curva C-V del dispositivo ITO/PVK/Al, con il PVK che funge da dielettrico; $f = 120 \text{ Hz}$ e $V_{ac} = 1 \text{ V}$.

4.3.7. Verifica dei modelli di conduzione proposti.

La trattazione analitica delle curve I-V misurate è stata basata su una semplice funzione di “fitting” con andamento esponenziale:

$$J = J_0 \exp(V/B) \tag{4.4}$$

dove J_0 e B sono i parametri di “fitting”.

In Fig. 4.19 è riportato il fit relativo ai dati registrati presso i laboratori dell’università “Federico II” presentati in Fig. 4.15.

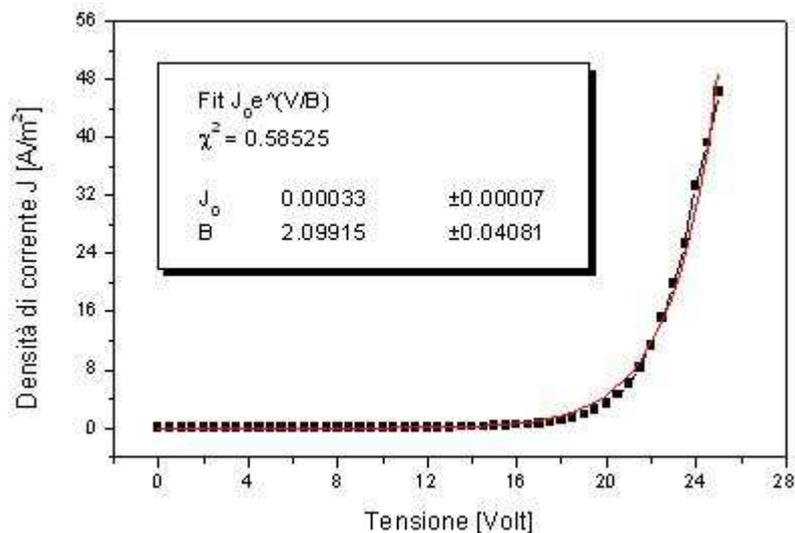


Fig. 4.19. Fit esponenziale della curva J-V del dispositivo ITO/PVK/Al.

Applicando il modello di Richardson-Schottky (emissione termoionica), il parametro B è pari a:

$$B = n \cdot (K_B T / q) \quad (4.5)$$

dove n, fattore di idealità, è compreso tra 1 e 2, mentre J_0 è pari a:

$$J_0 = A \cdot T^2 \cdot \exp[(-q\Phi) / K_B T] \quad (4.6)$$

dove: Φ è l'altezza della barriera espressa in elettronvolt, q è la carica dell'elettrone, K_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura del campione ed A, costante di Richardson, è pari a $A = 4\pi q m K_B^2 / h^3$ e vale $12 \cdot 10^5 \text{ A}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^2)$.

Dai dati forniti dal fit è possibile ricavare una stima di n, in quanto a temperatura ambiente è $(K_B T / q) = 0,0252 \text{ eV}$; si ricava allora per n il seguente valore:

$$n = 83,3 \pm 19,2 \quad (4.7)$$

Un simile valore ovviamente è privo di significato fisico e consente di affermare che il modello proposto è in grado di fornire solamente una descrizione qualitativa del meccanismo di iniezione.

Dai dati di fit si può stimare anche l'altezza di barriera Φ dal parametro J_0 :

$$\Phi = (K_B T / q) \cdot \ln(A \cdot T^2 / J_0) \quad (4.8)$$

La Φ ricavata risulta essere una sottostima della Φ attesa, pari a 1,1 eV; infatti si ottiene dal valore di J_0 un'altezza di barriera pari a:

$$\Phi = 0,841 \pm 0,195 \text{ eV} \quad (4.9)$$

In letteratura sono comunque riportati dei risultati simili per dispositivi basati sullo stesso materiale [19].

Nel modello di Fowler-Nordheim la densità di corrente è descritta dalla relazione:

$$J = (C/\Phi) \cdot (V/d)^2 \exp[-(B \cdot \Phi^{3/2}) / (V/d)] \quad (4.10)$$

con $E = V/d$, $C = 2.2 q^3 / 8\pi h$ e $B = 8\pi \cdot (2m^*)^{1/2} / (2.96 hq)$, essendo h la costante di Planck ed m^* la massa efficace del portatore di carica (approssimata per semplicità alla massa reale). Per rappresentare la densità di corrente misurata, si può ricorrere ad un *plot* di Fowler-Nordheim in cui è graficato il $\ln(J/E^2)$ in funzione di $1/E$. Se la J segue l'espressione (4.10), allora il *plot* Fowler-Nordheim è una retta. Nel nostro caso, il *plot* di Fowler-Nordheim ha l'andamento di Fig. 4.20.

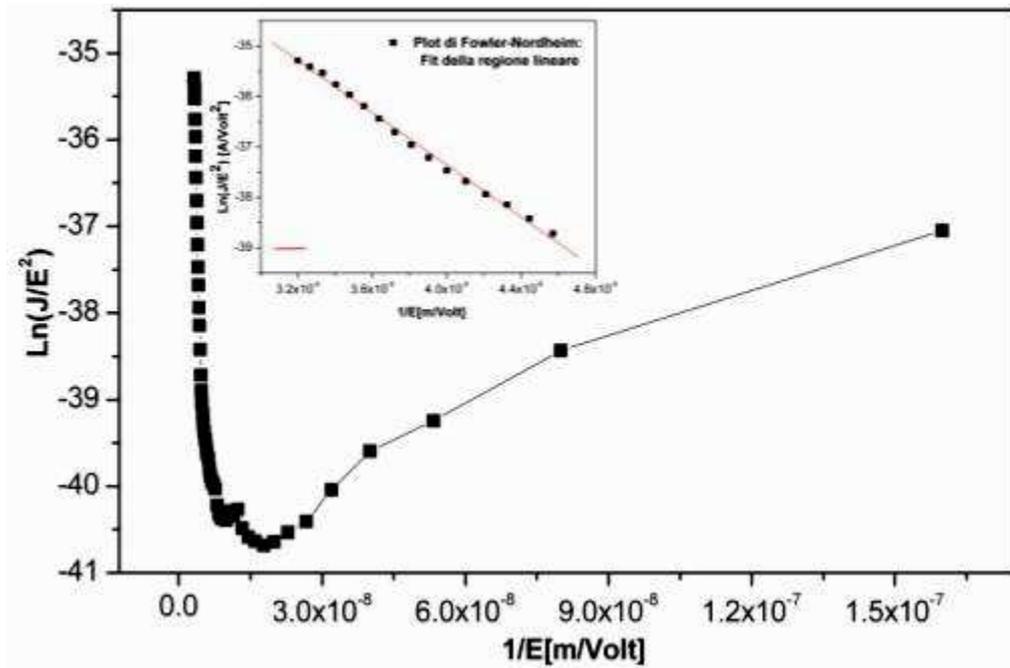


Fig. 4.20. Andamento del logaritmo di J/E^2 in funzione di $1/E$ dei dati misurati. Inset: Fit lineare relativo alla regione di campo in cui è attivo il meccanismo di iniezione per “tunneling” della barriera di contatto.

Il modello di Fowler-Nordheim si adatta alla J-V solo per campo superiore a $2.15 \cdot 10^8$ V/m, che corrisponde nel nostro caso ad una tensione di 17 V.

In questo caso il valore della barriera di iniezione della lacune Φ , stimato effettuando un fit di $\ln(J/E^2)$ in funzione di $1/E$ ristretto alla zona di linearità (Fig. 4.20, inset) risulta essere pari a:

$$\Phi = 0.518 \pm 0.012 \text{ eV} \tag{4.11}$$

ancora una volta più bassa di quella teoricamente attesa.

La sottostima di Φ ricavata con entrambi i modelli dipende dal fatto che i calcoli effettuati sono frutto di approssimazioni. Inoltre vi è una discrepanza anche tra i valori stimati con i due modelli.

La giustificazione di ciò risiede nel fatto che in genere l’altezza della barriera di potenziale presente all’interfaccia tra un metallo ed un isolante-semiconduttore dipende dai valori del campo presente nella regione di giunzione⁽³⁾, mentre le stime di Φ sono state ottenute in differenti domini di campo. Inoltre, in letteratura è riportato che ad alti campi vi è una diminuzione dell’altezza della barriera di potenziale [22]: ciò dà conto del più basso valore ottenuto per la Φ utilizzando il modello di Fowler-Nordheim ad alti campi.

⁽³⁾ Ad esempio, nel caso del modello Richardson-Schottky il prefattore J_0 è in realtà dato da $J_0 = AT^2 \exp[-(\Delta V - V_m(E))/k_B T]$, dove $V_m(E)$ descrive l’abbassamento dipendente dal campo della barriera di iniezione.

4.4. Miglioramento dell'interfaccia "ITO-layer trasportatore di lacune" impiegando materiali polimerici

Sono state analizzate tecniche e condizioni di deposizione del PVK, caratterizzazioni del materiale, proprietà di trasporto elettrico. Le misure dei dispositivi realizzati mediante l'impiego di tale polimero al variare della temperatura e in ambiente controllato hanno mostrato che il PVK elettroluminesce nel blu ma purtroppo con scarsa efficienza.

L'efficienza del dispositivo e la tensione di accensione dipendono ampiamente dalle proprietà di iniezione di carica e dall'interfaccia tra gli strati organici e gli elettrodi, e giocano un ruolo importante anche nel tempo di vita del dispositivo.

L'interfaccia "ITO-hole transporter layer" riveste un ruolo fondamentale nelle performance dei dispositivi organici in generale ed in particolare per i dispositivi OLED. Come già illustrato in precedenza, la necessità di avere un'efficiente iniezione di lacune dall'HTL all'ETL, dove solitamente si vuole che avvenga la formazione dell'eccitone, contrasta con la necessità di avere iniezione efficiente dall'anodo (ITO) all'HTL. Per tale motivo si usa interporre, tra anodo e HTL, uno strato iniettore di lacune, HIL (Hole Injection Layer). Si tratta di un materiale il cui potenziale di ionizzazione abbia un valore intermedio tra quello dell'HTL e la funzione lavoro dell'anodo: esso, durante il funzionamento del dispositivo, provvede dunque ad abbassare la barriera di potenziale per l'iniezione di lacune dall'anodo all'HTL.

I materiali da noi investigati a tale scopo sono due particolari polimeri, la polianilina, denominata PANI, ed il poli(3,4)etilendioossiofene/polistirenesulfonato (PEDOT/PSS), usualmente chiamato PEDOT.

4.5. PANI

Tra i polimeri conduttori, la polianilina ha avuto molta attenzione grazie alla sua facile preparazione, alla sua buona stabilità ambientale e all'alta conducibilità [23].

La polianilina appartiene alla famiglia di polimeri il cui grado di conduzione cambia drasticamente con lo stato di ossidazione.

Molti gruppi di ricerca hanno riportato efficaci miglioramenti nelle performance e nel tempo di vita di PLED utilizzando la polianilina come elettrodo polimerico.

Gustafsson et al. [24] per primi hanno dimostrato che film di polianilina depositati su substrati di vetro o di plastica si comportavano come un effettivo anodo per LED polimerici.

Yang et al. [25][26] hanno dimostrato che un LED polimerico fabbricato con bilayer di PANI-CSA su ITO (o blend di PANI con comuni polimeri su ITO) riducevano significativamente la tensione di lavoro e rivelavano migliori prestazioni rispetto ai dispositivi realizzati con il singolo elettrodo di ITO o al singolo elettrodo di polianilina.

Poiché la funzione lavoro della polianilina è più alta di quella dell'ITO (5.2 eV vs 4.8 eV), si ottiene un miglioramento nell'iniezione di lacune verso gli strati attivi polimerici costituenti i PLED ed una più bassa tensione d'accensione.

Una combinazione dell'alta funzione di lavoro della polianilina con la bassa resistenza superficiale dell'ITO è considerata responsabile della migliore qualità dell'elettrodo bilayer PANI/ITO rispetto al singolo elettrodo di polianilina o al singolo elettrodo di ITO.

Inoltre, la polianilina funziona come strato "buffer" tra l'ITO ed il polimero attivo, contro il rilascio di ossigeno dall'ITO stesso. È stato identificato, infatti, che l'ossigeno rilasciato dall'ITO determina un meccanismo di degradazione del dispositivo, causato dall'ossidazione del polimero coniugato a contatto [27]. Questa degradazione dello strato attivo è parzialmente mitigata dalla presenza della polianilina che funge da "buffer".

Il nostri interessi per la polianilina sono stati molteplici. Lo sviluppo di tale studio costituirà la base anche per la nostra futura realizzazione di TFT organici completamente polimerici.

Uno dei risultati più importanti ottenuti durante il lavoro di tesi è stato evitare la fotolitografia ed il patterning dell'ITO, eseguendo al suo posto il patterning della polianilina con un semplice irraggiamento ultravioletto.

Di seguito sono illustrati i procedimenti ed i risultati ottenuti sul drogaggio della polianilina con l'acido camphor sulfonico (CSA), sulla caratterizzazione della polianilina drogata e sul patterning.

4.5.1. Caratteristiche della polianilina

Le proprietà elettriche di un materiale sono determinate dalla sua struttura elettronica. In un polimero conduttore, il sistema π coniugato è formato da un overlap di orbitali p_z di atomi di carbonio, mentre nella polianilina contribuiscono alla coniugazione gli orbitali p_z degli atomi di azoto.

La polianilina si presenta in varie forme che differiscono per il livello di ossidazione e per le grosse differenze di conduzione. Le strutture chimiche delle principali forme base della polianilina sono mostrate in Fig. 4.21.

Lo stato ossidativo della polianilina può variare dalla forma totalmente ridotta (leucoemeraldine base, **LEB**), alla forma parzialmente ossidata (emeraldine base, **EB**) e alla forma totalmente ossidata (permegraniline base, **PNB**).

La forma LEB consiste di anelli benzenici tenuti insieme da atomi di azoto di tipo amminico. La forma PNB si compone di anelli benzenici e anelli di tipo chinoide che si alternano nella catena e legati da atomi di azoto. La forma EB è formata da atomi di azoto di tipo amminico e di tipo imminico in ugual rapporto mentre gli anelli benzenici e gli anelli di tipo chinoide sono in rapporto 3/1. Quindi l'unità ripetitiva dell'emeraldine base consiste di quattro anelli e quattro atomi di azoto.

La forma più importante della polianilina che presenta un'elevata conducibilità è quella protonata che può essere ottenuta mediante il processo di doping.

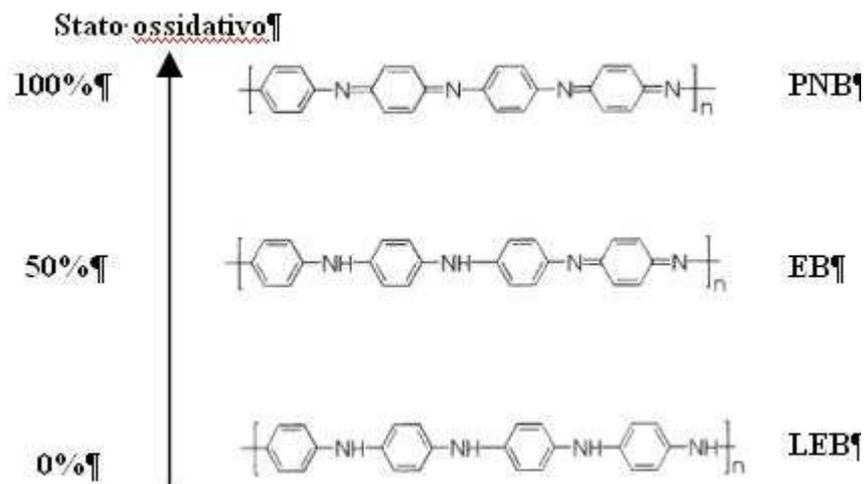


Fig. 4.21. Principali forme base della polianilina.

4.5.2. Il concetto di doping

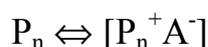
I polimeri organici coniugati sono isolanti elettrici o semiconduttori. Essi diventano conduttivi attraverso un processo comunemente chiamato “*doping*”, che consiste in una reazione del polimero coniugato con un agente ossidante, un agente riducente o un acido protonico, da cui si ottiene un’elevata delocalizzazione policationica o polianionica.

In generale si distinguono due tipi di processi:

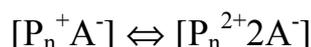
- Doping redox
- Doping acido-base

Il doping di tipo redox comporta una parziale addizione (riduzione) o rimozione (ossidazione) di elettroni ad o dal sistema π della catena polimerica. L’addizione di un accettore o donatore al polimero è chiamato doping, mentre la reazione coinvolta nel processo è di tipo redox.

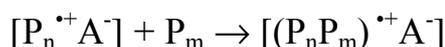
Il primo step del processo di doping è la formazione di un radicale cationico o anionico chiamato solitone o polarone:



Questo step può essere seguito dal trasferimento di un secondo elettrone con la formazione di un di-catione o di-anione conosciuto come bipolarone:



In alternativa, dopo la prima reazione redox si può avere la formazione di un complesso a trasferimento di carica tra i segmenti carichi e neutri della catena polimerica:



Il processo di tipo acido-base differisce da quello redox in quanto il numero di elettroni presenti nella catena polimerica resta invariato durante la reazione.

Polimeri coniugati come il poliacetilene, poli(p-fenilene), polimeri polietero ciclici e altri sistemi policoniugati senza un forte centro basico all'interno della catena polimerica, sono solitamente sottoposti a doping di tipo redox; mentre polimeri coniugati contenenti nella catena forti centri basici, come la polianilina, possono essere drogati non solo mediante il processo redox ma anche mediante il processo acido-base.

Il risultato più importante del processo di doping è l'incremento della conducibilità del polimero di parecchi ordini di grandezza; infatti, il polimero coniugato, isolante o semiconduttivo, ha una conducibilità tipicamente da 10^{-10} a 10^{-5} S cm⁻¹, con il processo di doping la conducibilità aumenta fino a $1 \div 10^4$ S cm⁻¹.

La conducibilità del polimero può essere facilmente controllata dalla natura del dopante, dal livello di doping e dal blending (miscelazione) con altri polimeri convenzionali (isolanti). Infatti, la conducibilità delle blend può essere regolata variando le proporzioni relative di ogni polimero costituente, permettendo l'ottimizzazione delle migliori proprietà di ogni tipo di polimero.

4.5.3. Doping della polianilina mediante reazione acido-base

La polianilina nel suo stato ad alta conducibilità può essere ottenuta dalla diretta ossidazione (chimica o elettrochimica) della leucoemeraldine base (**LEB**) o dalla protonazione dell'emeraldine base (**EB**). In entrambi i casi si ha l'inserzione di un contro-ione con la formazione di polianilina complessata in forma di sale (un policatione con un anione per ogni unità ripetitiva).

L'utilizzo di un acido protonico funzionalizzato, come l'acido camphor sulfonico per la protonazione (doping acido-base) della polianilina, oltre a convertire la PANI nella forma metallica, rende la polianilina complessata solubile in comuni solventi organici. In questo modo la polianilina può essere depositata da soluzione mediante spin-coating in forma conduttiva.

È stato dimostrato che l'utilizzo di meta-cresolo come solvente per il processo di doping aumenta la conducibilità e la cristallinità della polianilina.

Le strutture chimiche dell'acido protonico e del solvente sono mostrati in Fig. 4.22.

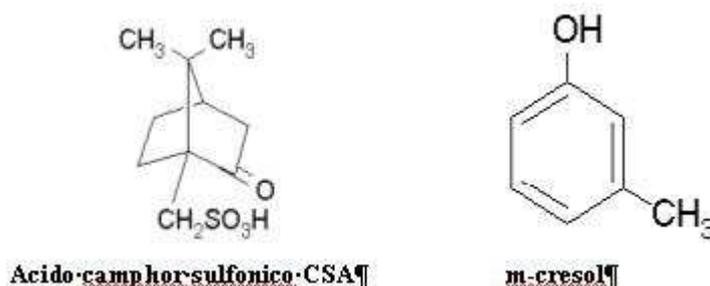


Fig. 4.22. Strutture chimiche del CSA e del m-cresolo.

Il meccanismo della reazione di doping acido-base è schematizzato in Fig. 4.23.

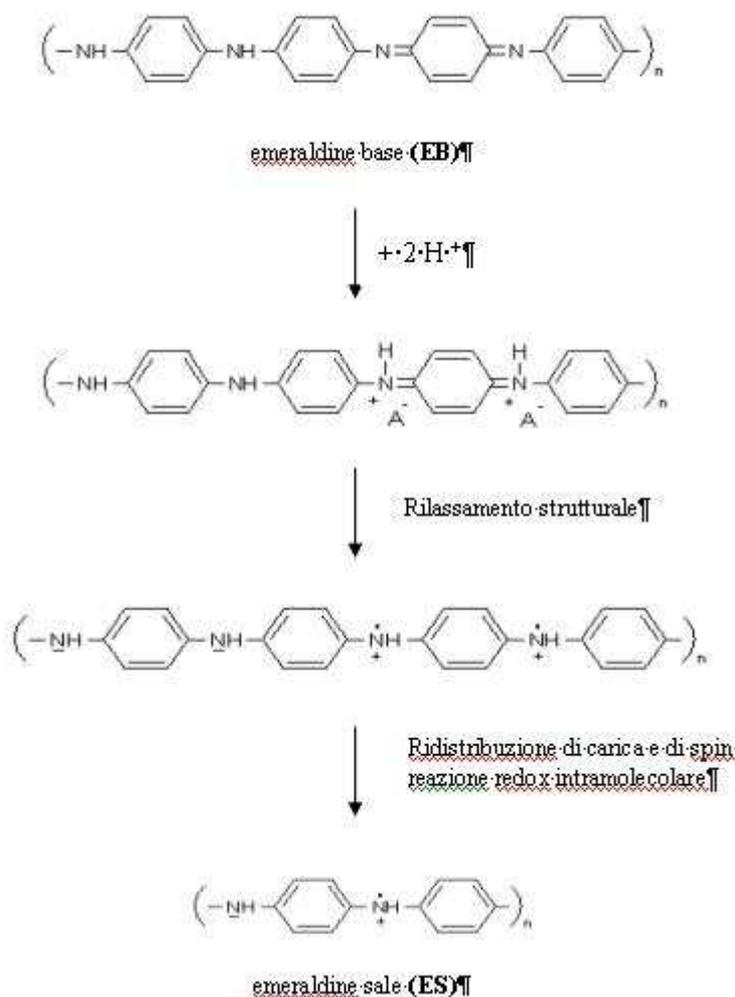


Fig. 4.23. Meccanismo di reazione del doping acido-base.

La protonazione della polianilina nella forma di emeraldine base porta ad una reazione di ossidoriduzione interna, in cui per ogni unità ripetitiva c'è una carica positiva e un controione associato. Questo comporta la conversione dell'emeraldine base (semiconduttore) all'emeraldine sale (conduttore). Il meccanismo di drogaggio consiste in un cambiamento strutturale, che porta ad un disaccoppiamento di spin senza alterare il numero di elettroni. Il risultato è una banda elettronica mezza piena, responsabile della conduzione [28].

La polianilina nella forma base (EB) è stata protonata con l'acido camphor sulfonico (CSA), producendo polianilina conduttiva complessata (PANI-CSA). La miscela di PANI-CSA al 3.5% w/w è stata preparata utilizzando il meta-cresolo come solvente [29].

La polianilina complessata può essere depositata da soluzione su vetro o su substrati polimerici ottenendo film trasparenti con bassa resistenza superficiale.

Si ottiene una miscela di colore verde con una viscosità di 27.8 mPa*s, tale soluzione è stata opportunamente filtrata al fine di rimuovere eventuali tracce di materiale non reagito.

Al fine di ottenere un patterning conduttore/isolante nel film di polianilina, è stato disperso nella miscela di reazione, precedentemente preparata, un fotoiniziatore (5% w/w di 1-idrossicicloesilfenilchetone) attivabile per UV.

La soluzione è stata tenuta in agitazione per favorire la diffusione del fotoiniziatore. I film di polianilina sono stati depositati poi mediante spin-coating su substrati di ITO non fotolitografati. Film di spessore di 0.3 μm sono stati sottoposti ad annealing a 50°C per 4 ore su piastra riscaldante.

In seguito, i film sono stati esposti attraverso una maschera metallica e sotto flusso di azoto ad irraggiamento UV (250 nm). La polianilina conduttiva sotto esposizione è ridotta alla forma non conduttiva (leucoemeraldine base). Il fotoiniziatore nella parte non esposta è stato poi rimosso tramite sublimazione, riscaldando i film a 110°C.

La differenza di sheet resistance tra le aree non esposte e quelle esposte è $> 10^6 \Omega/\text{square}$, questo permette di definire le zone di conduzione delle lacune all'interno di un dispositivo.

Nelle figure successive è riportato lo schema del processo di patterning e la reazione di riduzione della polianilina ad esso associata.

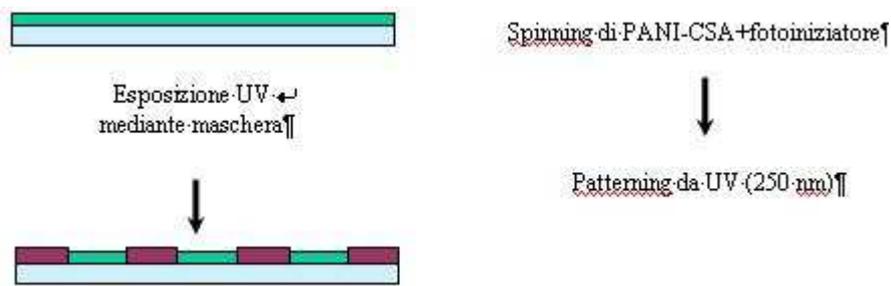


Fig. 4.24. Patterning conduttore/isolante di film di PANI-CSA.

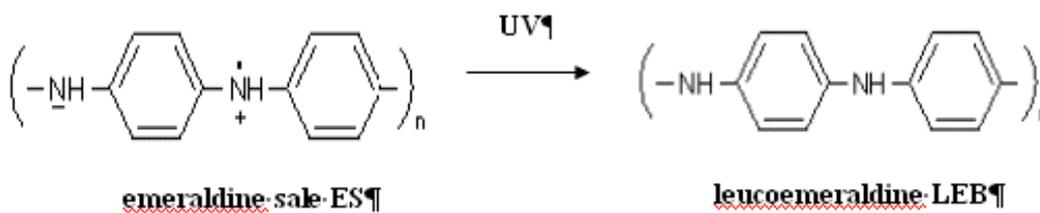


Fig. 4.25. Reazione di riduzione attivabile da UV.

4.5.4. Caratterizzazione chimico-fisica e strutturale: spettroscopia IR Raman e UV-Visibile, diffrazione di raggi X

Al fine di individuare la natura dei film sono state usate diverse tecniche di caratterizzazione: spettroscopia UV-visibile per individuare la lunghezza d'onda di assorbimento, spettroscopia IR-Raman per verificare la presenza dei gruppi funzionali, diffrazione di raggi X per studiare gli aspetti strutturali [30][31][32].

In Fig. 4.26 sono riportati gli spettri IR-Raman della polvere di polianilina nella forma emeraldine base EB e dei film di polianilina drogata PANI-CSA. Il confronto dei due spettri ha consentito di verificare l'effettiva protonazione della polianilina nella forma base da un punto di vista qualitativo.

Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando uno spettrofotometro con una sorgente d'eccitazione di lunghezza d'onda 514 nm.

La banda osservata a 1333 cm^{-1} ($\text{CN}^{+\cdot}$ stretching) è la banda caratteristica del radicale cationico e l'aumento d'intensità di questa banda spiega la conversione dell'anello di tipo chinoide caratteristico dell'emeraldine base, ad anello benzenico caratteristico dell'emeraldine complessata (Fig. 4.26a).

Le bande a 1488 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} assegnate rispettivamente allo stretching $\text{C}=\text{N}$ e allo stretching $\text{C}=\text{C}$ dell'anello chinoide, non sono osservate nello spettro di PANI-CSA (Fig. 4.26b).

Lo spettro di PANI-CSA mostra bande a 1620 cm^{-1} e 1189 cm^{-1} ($\text{C}-\text{C}$ stretching e $\text{C}-\text{H}$ bending) relative ai modi vibrazionali dell'unità benzenica (Fig. 4.26b).

Tutti questi cambiamenti sono consistenti con la trasformazione delle unità di tipo chinoide in unità di tipo benzenico.

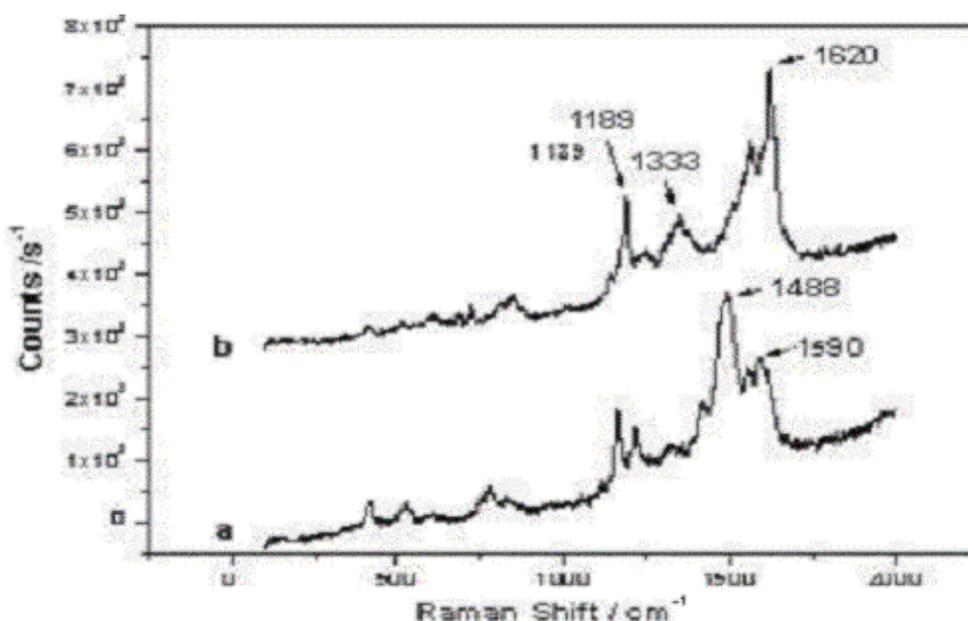


Fig. 4.26. Spettro IR-Raman: EB polvere (a); PANI-CSA film (b).

La Fig. 4.27 mostra lo spettro UV-Visibile della forma conduttiva della polianilina ES e della forma non conduttiva LEB ottenuta dall'irraggiamento UV.

Lo spettro della forma conduttiva mostra una larga banda che si estende all'infrarosso associato all'assorbimento "free carrier", simile al tipico assorbimento dei metalli. L'esistenza di questa banda è considerata relativa alla conduttività della polianilina (Fig. 4.27a). La banda a 430 nm è associata al radicale cationico. Le bande a 560/660 nm, relative ai gruppi di tipo chinoide, non sono presenti in entrambi gli spettri (Fig. 4.27 a e b).

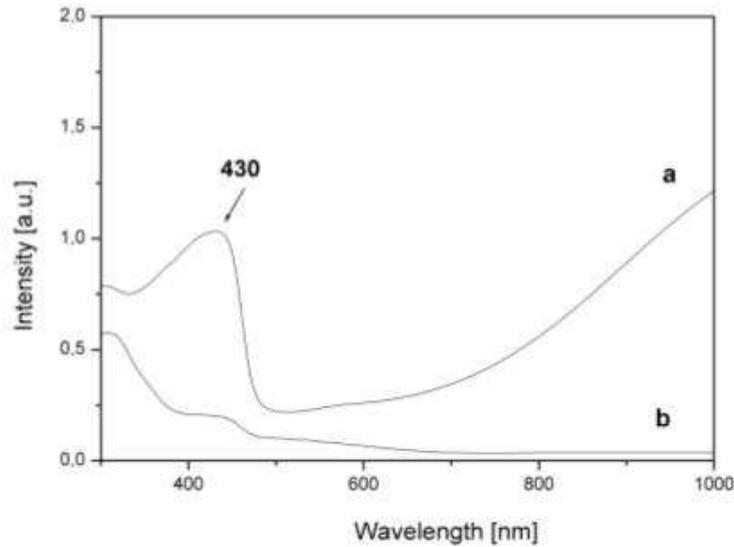


Fig. 4.27. Spettro UV-Vis-NIR di PANI: emeraldine sale conduttiva (a); leucoemeraldine non conduttiva (b).

Lo spettro di diffrazione di raggi X della polianilina conduttiva, acquisito in configurazione classica Bragg-Brentano, mostra intensi picchi indicatori di cristallinità con piani orientati parallelamente alla superficie del substrato (Fig. 4.28a).

La presenza degli stessi picchi presenti, con intensità cambiata, nello spettro in configurazione angolo radente (Fig. 4.28c) conferma che i film analizzati esibiscono una struttura orientata. Lo spettro ottenuto in configurazione Bragg-Brentano del film di polianilina ridotta dall'irraggiamento UV mostra una struttura completamente amorfa (Fig. 4.28b).

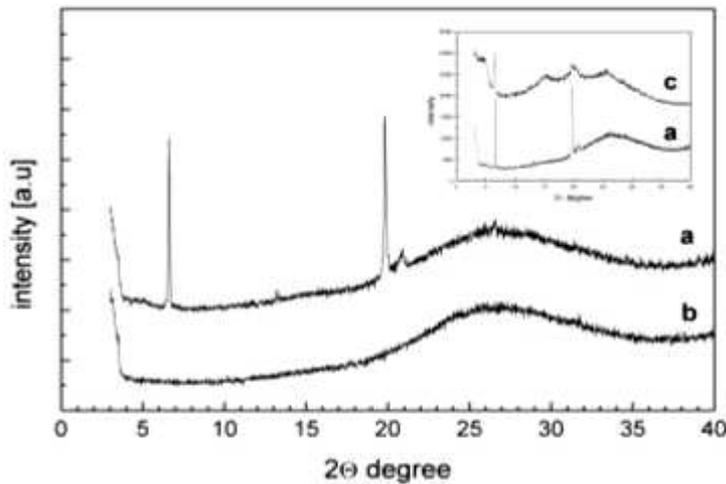


Fig. 4.28. Diffrazione di raggi X di film di PANI: spettro in configurazione Bragg-Brentano prima (a) e dopo (b) il processo di fotoriduzione; spettro in configurazione thin film prima del processo di fotoriduzione.

4.5.5. PLED bottom emitting con struttura ITO/PANI-CSA/PVK/Alq₃/Al

Una volta identificate le condizioni sperimentali per la realizzazione dei film di polianilina drogata e il successivo patterning conduttore/isolante, si è passati alla realizzazione del dispositivo in cui la polianilina patternata funge da “hole injection”, il PVK da “hole transporter”, l’Alq₃ da “electron transporter” ed “emitting layer”.

La polianilina è stata spinnata sull’ITO e patternata secondo le modalità prima descritte; in seguito il PVK è stato spinnato da soluzione di clorobenzene $1.36 \cdot 10^{-5}$ M (90 nm); l’Alq₃ (80 nm) e l’alluminio (160 nm) sono poi stati evaporati in sequenza.

Il dispositivo realizzato è schematizzato in Fig. 4.29; le caratteristiche elettroniche dei materiali utilizzati sono riportate in tabella 4.3.

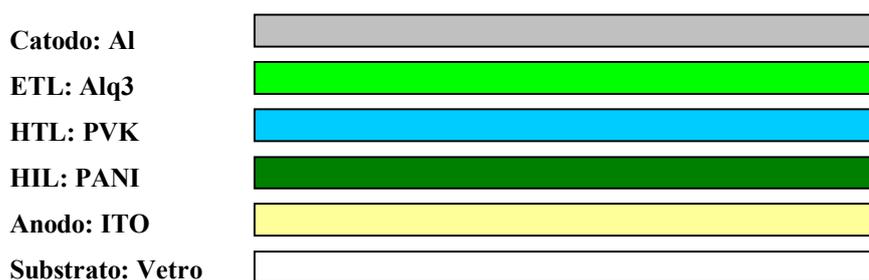


Fig. 4.29. Struttura del PLED realizzato.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Funzione Lavoro (eV)
ITO	/	/	4.8
PANI	/	/	5.2
PVK	5.7	2.2	/
Alq ₃	5.8	3.1	/
Al	/	/	4.2

Tabella 4.3 Caratteristiche elettroniche dei materiali organici e degli elettrodi utilizzati.

La Fig. 4.30 mostra come l’inserimento del layer di PANI abbassi la barriera per l’iniezione di lacune dall’anodo all’HTL. L’iniezione diretta da ITO a PVK presenta una barriera di circa 0.9 eV, differenza tra l’HOMO del PVK e la funzione lavoro dell’ITO (cfr. Tab. 4.3). Lo schema a bande in figura mostra invece come questa barriera si riduca a circa 0.5 eV per l’iniezione da PANI a PVK.

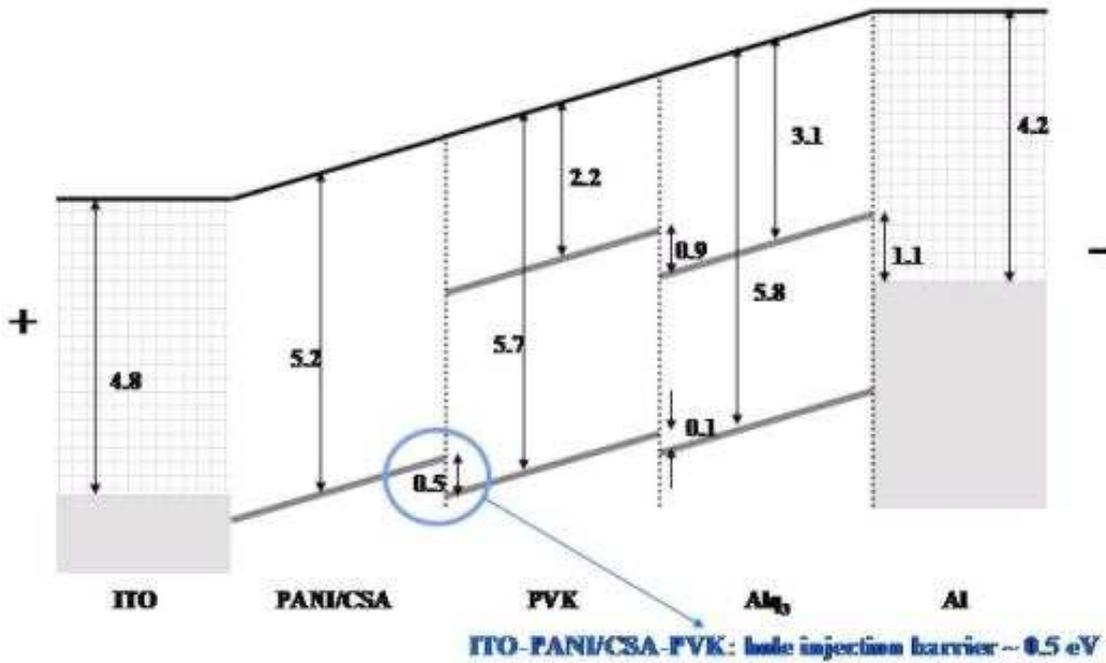


Fig. 4.30. Diagramma a bande energetiche per il dispositivo ITO/PANI-CSA/PVK/Alq₃/Al, che mette in evidenza la riduzione della barriera per l’iniezione di lacune.

Quando è applicata al dispositivo una tensione di 15 V si ottiene un’intensa emissione nel verde dovuta alla ricombinazione di lacune ed elettroni nello strato di Alq₃. Sono riportate di seguito, nelle Fig. 4.31 e Fig. 4.32, una foto ed una caratteristica elettrica del dispositivo funzionante.

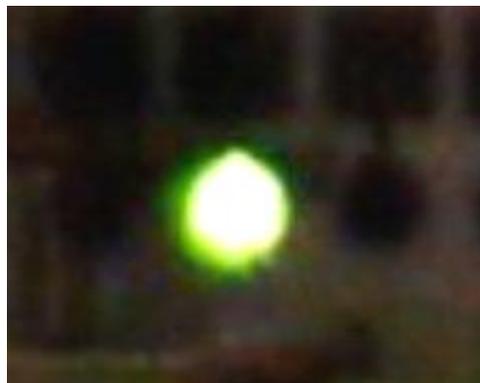


Fig. 4.31. Foto del dispositivo ITO/PANI-CSA/PVK/Alq₃/Al durante il funzionamento.

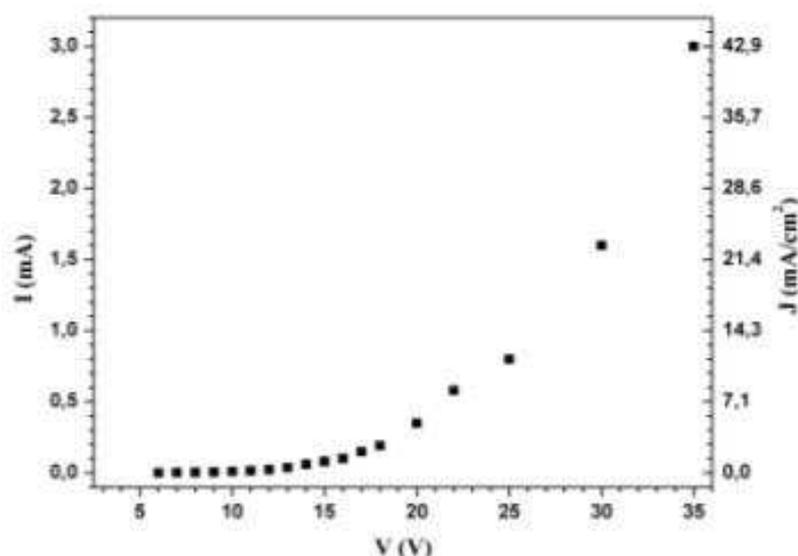


Fig. 4.32. Caratteristica I-V del dispositivo ITO/PANI-CSA/PVK/Alq₃/Al.

Il fattore che limita la riduzione della tensione di accensione potrebbe essere la minore efficienza d'iniezione di elettroni, in quanto l'introduzione di lacune nello strato attivo è facilitato dalla presenza della polianilina, mentre ciò non accade per l'introduzione di elettroni dalla parte del catodo. Questo problema potrebbe essere risolto introducendo nel dispositivo uno strato electron injection.

Ulteriori risultati, caratteristiche elettriche ed ottiche del dispositivo realizzato, sono riportati nei lavori pubblicati [33].

Un'evoluzione di questo dispositivo è stata ottenuta sostituendo il PVK (HTL) con la TPD, realizzando così una struttura (Fig. 4.33) in cui sia l'HTL che l'ETL sono costituiti da materiali a basso peso molecolare.

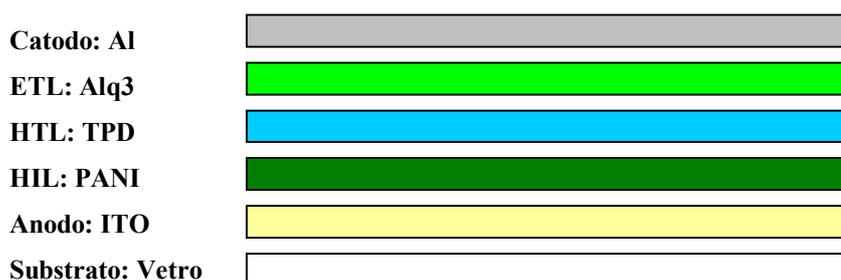


Fig. 4.33. Struttura del PLED realizzato.

Rispetto al dispositivo precedente, la tabella delle caratteristiche elettroniche è aggiornata come riportato in tabella 4.4. Di nuovo, confrontando i valori delle energie in gioco si capisce che si ottiene un'ulteriore riduzione della barriera per l'iniezione di lacune, che diventa di 0.3 eV (Fig. 4.34). Le Fig. 4.35 e Fig. 4.36 riportano, rispettivamente, un'immagine del dispositivo funzionante e la relativa caratteristica tensione-corrente. Dalla caratteristica I-V si può notare

che in termini di tensione di accensione il miglioramento ottenuto con questa struttura è notevole (4 V).

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Funzione Lavoro (eV)
ITO			4.8
PANI			5.2
TPD	5.5	2.2	
Alq ₃	5.8	3.1	
Al			4.2

Tabella 4.4 Caratteristiche elettroniche dei materiali organici e degli elettrodi utilizzati.

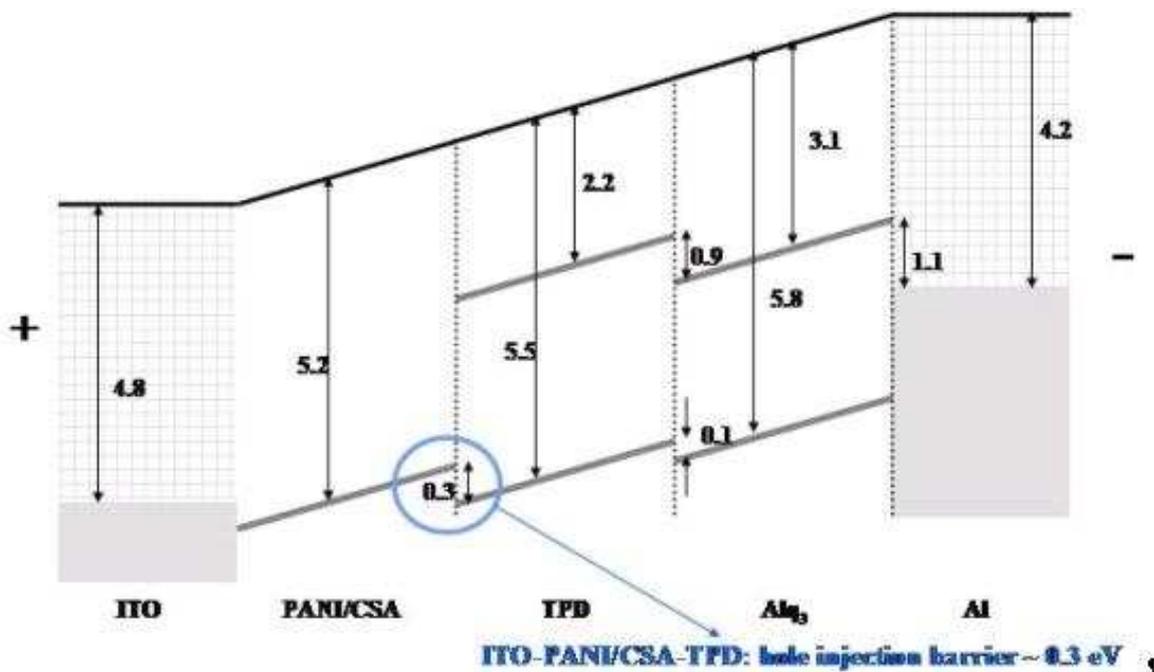


Fig. 4.34. Diagramma a bande energetiche per il dispositivo ITO/PANI-CSA/TPD/Alq₃/Al, che mette in evidenza la riduzione della barriera per l'iniezione di lacune.

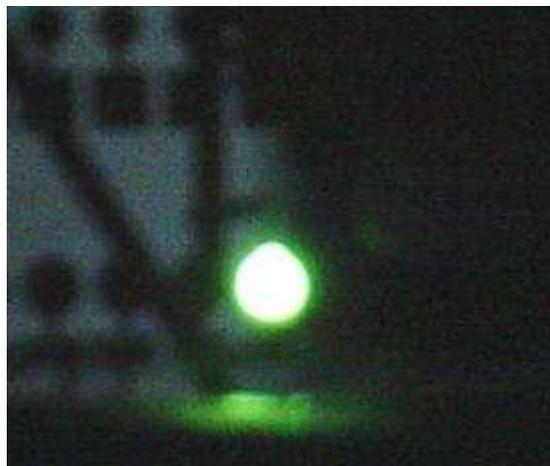


Fig. 4.35. Foto del dispositivo ITO/PANI-CSA/TPD/Alq₃/Al durante il funzionamento.

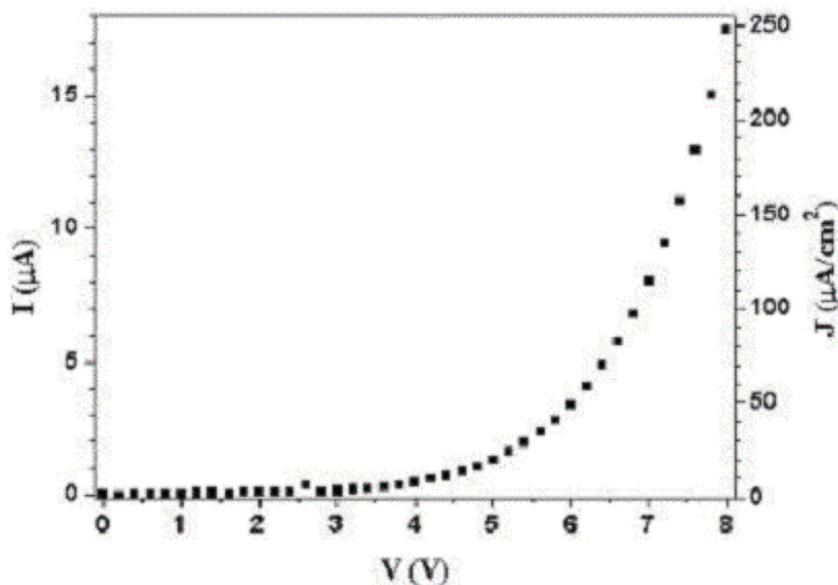


Fig. 4.36. Caratteristica I-V del dispositivo ITO/PANI-CSA/TPD/Alq₃/Al.

La progressiva riduzione della barriera per l’iniezione di lacune in funzione della diversa struttura realizzata è sintetizzata nella tabella 4.5.

	Dispositivo	Barriera (eV)	Riduzione della barriera
1	ITO/PVK/Alq ₃ /Al	0.9	/
2	ITO/PANI-CSA/PVK/Alq ₃ /Al	0.5	44%
3	ITO/PANI-CSA/TPD/Alq ₃ /Al	0.3	40% rispetto al dispositivo 2 67% rispetto al dispositivo 1

Tabella 4.5 Riduzione della barriera per l’iniezione di lacune al variare della struttura del dispositivo.

Abbiamo già visto che, per i diodi luminosi polimerici, uno dei meccanismi previsti per l’iniezione di portatori è quello tunnel [34]. In questo regime, la caratteristica corrente-tensione soddisfa la seguente relazione:

$$I \propto V^2 \exp(-b/V) \tag{4.11}$$

Il parametro b tiene conto della forma e dell’altezza della barriera tunnel. La relazione (4.11) può essere linearizzata graficando $\ln(I/V^2)$ in funzione di $1/V$, come è stato fatto per entrambi i dispositivi realizzati con la polianilina (Fig. 4.37 e Fig. 4.38): l’andamento lineare è molto evidente. Ciò conferma che, almeno in questo caso, il tunnel è il meccanismo dominante per l’iniezione di portatori.

Per quanto riguarda i valori della tensione di soglia, è noto che non è solo il valore più basso della barriera di iniezione a giocare un ruolo importante. Le migliori prestazioni dei dispositivi con polianilina rispetto a quelli senza sono determinate anche dalle superfici di interfaccia meno rugose. È probabile che la differenza tra i valori di tensione di soglia tra i due dispositivi con

polianilina sia, almeno in parte, dovuto anche ad una migliore interfaccia tra la PANI stessa e la TPD rispetto a quella che si ha tra PANI e PVK.

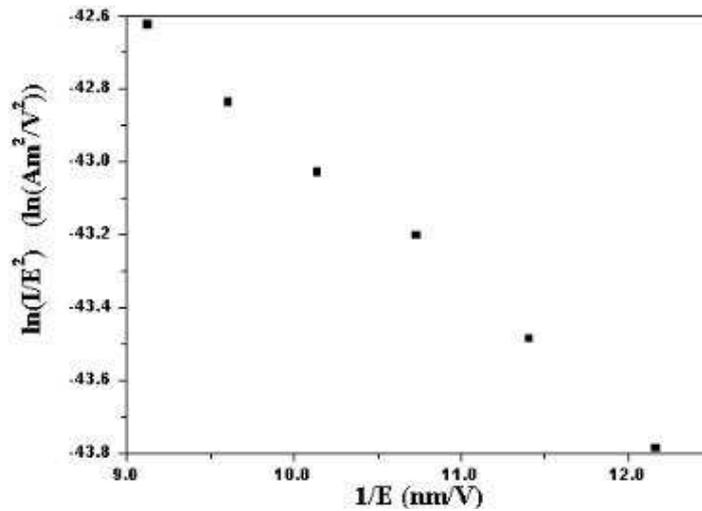


Fig. 4.37. Verifica dell'iniezione per effetto tunnel per il dispositivo ITO/PANI/PVK/Alq₃/Al.

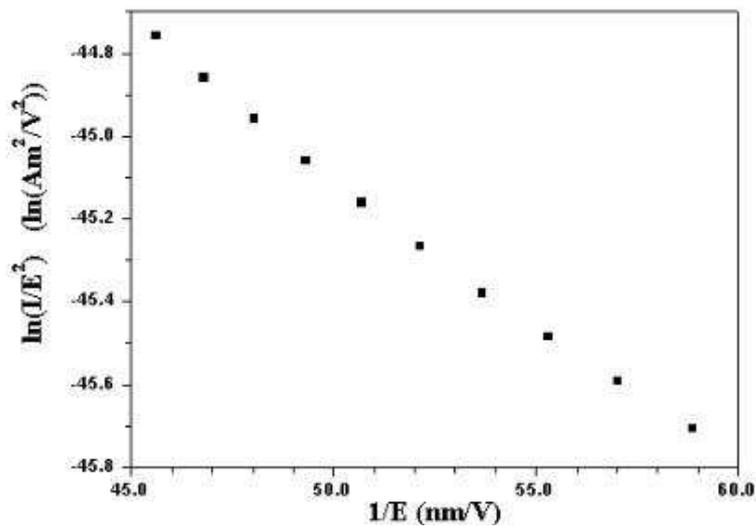


Fig. 4.38. Verifica dell'iniezione per effetto tunnel per il dispositivo ITO/PANI/TPD/Alq₃/Al.

Abbiamo quindi verificato che l'impiego della PANI come strato iniettore di lacune rappresenta un notevole vantaggio nel perfezionamento dei dispositivi, in quanto si ottiene un miglioramento dell'efficacia d'iniezione delle lacune.

Inoltre, mediante il semplice patterning della polianilina, ottenuto con irraggiamento ultravioletto, si sono definite aree a diversa conducibilità all'interno di uno stesso film di polianilina, con un aumento della sheet resistance da un valore di $10^4 \Omega/\text{square}$ ad un valore di $10^{10} \Omega/\text{square}$. Tale variazione di conducibilità permette di individuare zone di trasmissione di lacune all'interno del dispositivo, permettendo di evitare la fotolitografia dell'ITO sottostante.

4.6. PEDOT

Il poli(3,4)etilendiossiofene/polistirenesulfonato (PEDOT/PSS), denominato PEDOT, è un polimero coniugato, elettrochimicamente stabile, che può essere ossidato fino ad uno stato di alta conduttività elettrica; è largamente usato come strato iniettore di lacune in quanto oltre a favorire l'introduzione di lacune nel polimero HTL, si è osservato che aumenta il tempo di vita dei diodi e contemporaneamente migliora le proprietà fisiche delle interfacce. Infatti, come detto in precedenza, l'instabilità composizionale dell'ITO può provocare una possibile diffusione di ossigeno nel polimero, causandone la degradazione del tempo di vita.

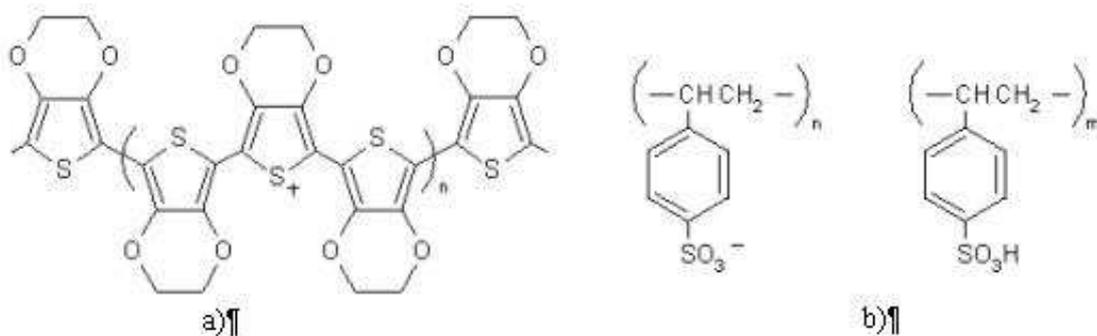


Fig. 4.39. Strutture del: poli(3,4)etilendiossiofene (PEDT) (a) e del polistirenesulfonato (PSS) (b).

4.6.1. Caratterizzazione dei film di PEDOT/PSS depositati

Film di PEDOT sono stati depositati da soluzione acquosa al 2.8% w/w, filtrata con membrane di porosità 0.2 μm e poi essiccati in stufa a 120°C sotto vuoto per 2h. I film spinnati su substrati di quarzo sono stati sottoposti ad analisi di assorbimento UV (Fig. 4.40). Le analisi hanno mostrato una trasmittanza prossima al 100% a lunghezze d'onda superiori a 325 nm. Tali caratteristiche rendono i film di PEDOT idonei alla realizzazione di PLED sia in configurazione "top" che "bottom-emitting".

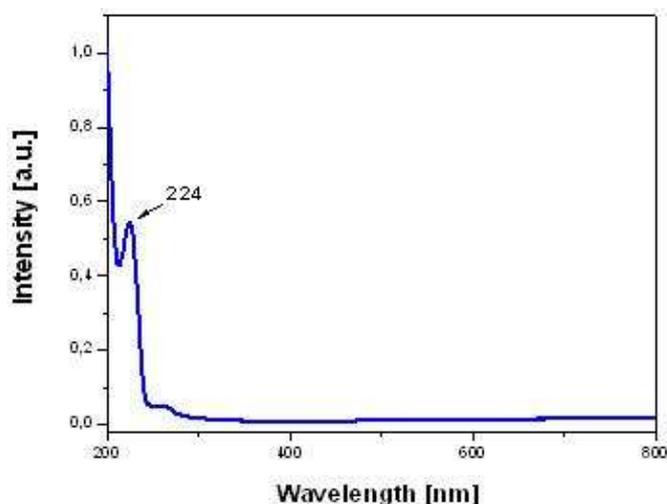


Fig. 4.40. Spettro di assorbimento UV-VIS di un film di 60 nm di PEDOT.

La deposizione di film omogenei di PEDOT/PSS è tuttavia ostacolata dall'elevata tensione superficiale posseduta dall'acqua, che rappresenta il solvente più comune per la dispersione delle particelle di PEDOT e PSS. Per ovviare a tale inconveniente, prima del processo di spinning, è necessario eseguire un'attivazione idrofilica della superficie dell'ITO mediante trattamento con miscela piranha ($H_2SO_4-H_2O_2$). Tale trattamento migliora sensibilmente la bagnabilità del substrato ad opera della soluzione del polimero conduttore. Successivamente, la deposizione del PEDOT/PSS viene eseguita per spin coating da soluzione acquosa ed i film ottenuti sono sottoposti ad annealing termico di 15 min a $115^\circ C$.

Il PEDOT è stato depositato su film di ITO allo scopo di valutare l'atteso miglioramento della superficie dell'ITO. I film di ITO ed i film di ITO/PEDOT sono stati sottoposti a scansioni profilometriche. Misure di rugosità quadratica media hanno rivelato un notevole abbassamento della rugosità dell'ITO in seguito alla deposizione del PEDOT confermando un'efficace azione di livellamento ad opera della soluzione acida di PEDOT (Fig. 4.41).

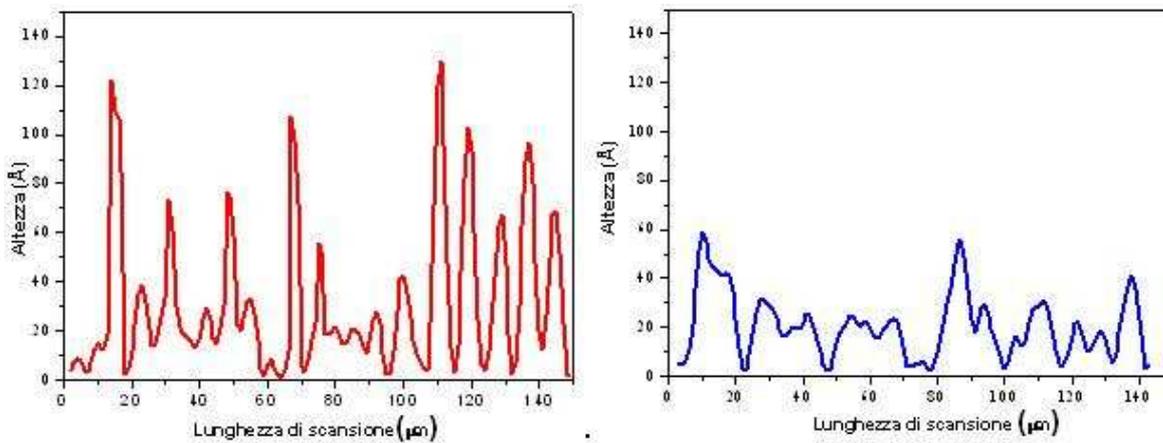


Fig. 4.41. Profili di rugosità relativi a superfici di ITO prima (a) e dopo (b) la deposizione di PEDOT.

Lo spessore dei film di PEDOT impiegati nei PLED è di 40 nm (rugosità rms < 1 nm); se ne sta valutando l'impiego anche in abbinamento a molecole organiche a basso peso molecolare. Nei paragrafi successivi è riportato l'impiego del PEDOT nei nostri dispositivi.

4.7. Polimeri di nuova sintesi impiegati nella realizzazione di PLED: polimeri contenenti unità fenil-ossadiazoliche (PO) e polimeri fluorenici (PF)

Sono di seguito descritti dispositivi realizzati mediante l'impiego di polimeri di nuova sintesi e di miscele di polimeri.

4.7.1. Polimeri contenenti unità fenil-ossadiazoliche

Sono stati investigati polimeri coniugati contenenti unità fenil-ossadiazoliche molto interessanti per la loro stabilità termica e per le proprietà elettro-ottiche. Presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica ed Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno è stata realizzata la sintesi di una nuova classe di polimeri cristallo-liquidi fotoluminescenti, aventi formula **PO(m,a)** [35] e contenenti le suddette unità ossadiazoliche.

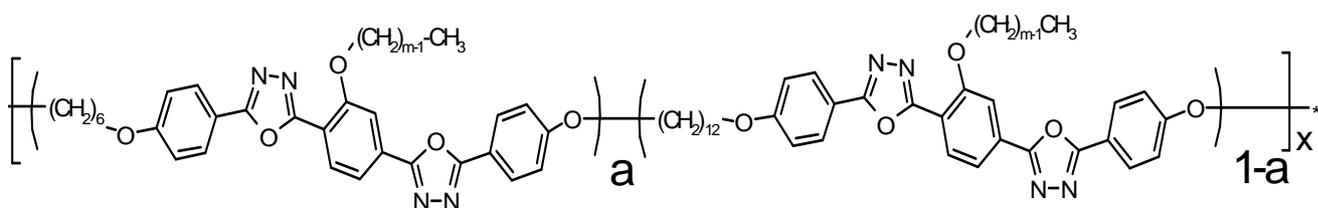


Fig. 4.42. Struttura dei PO(m,a) con $m = 5, 8$ ed $a = 0, 0.5, 1$

L'impiego di unità fenilossadiazoliche nella sintesi di nuovi materiali idonei alla realizzazione di OLED è largamente riportata in letteratura. La principale ragione di ciò è la possibilità di abbinare la capacità di trasportare elettroni di queste molecole con l'efficace elettroluminescenza nella regione blu dello spettro. I gruppi fenil-ossadiazoli, infatti, sono degli efficaci iniettori e trasportatori di elettroni e presentano anche la proprietà di bloccare la migrazione di lacune. In particolare il PO(8,0.5) mostra una buona solubilità in solventi clorurati rendendo possibile la realizzazione di film con spessore omogeneo mediante spin-coating, mentre la temperatura di transizione vetrosa compresa tra 100 e 120°C assicura una buona stabilità della morfologia dei film a temperatura ambiente. Queste caratteristiche rendono il PO(8,0.5) un materiale attivo adatto alla realizzazione di dispositivi polimerici.

Al fine di caratterizzare il comportamento fotoluminescente del PO(8,0.5), sono state preparate soluzioni al 3% w/w del polimero in 1,1,2,2-tetracloroetano e sono state eseguite deposizioni mediante spin coating. I film ottenuti sono stati sottoposti a irraggiamento a $\lambda = 340$ nm e gli spettri di fotoluminescenza registrati (Fig. 4.43) hanno rivelato emissione nella regione blu del visibile.

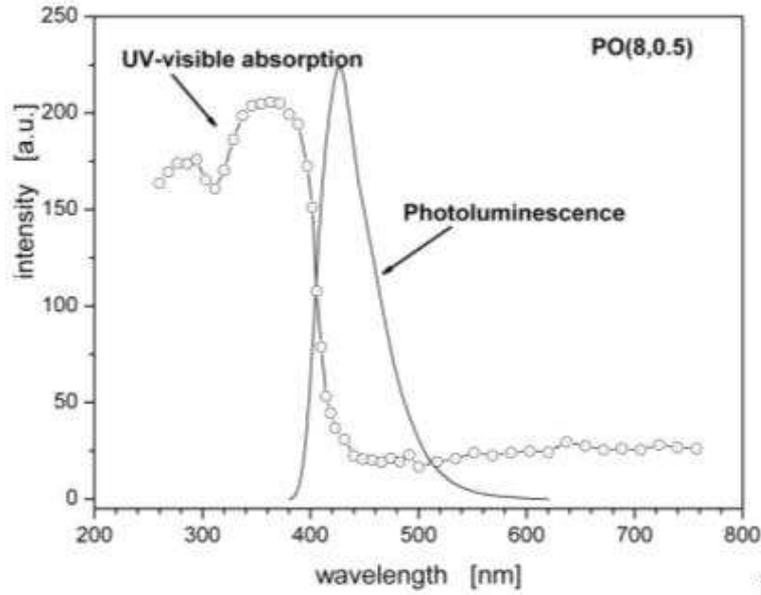


Fig. 4.43. Spettro di assorbimento ed emissione di un film di PO(8,0.5).

Il PO(8,0.5) è stato da noi impiegato innanzitutto nella realizzazione di dispositivi a singolo strato. Strutture di ITO su vetro sono state definite mediante processo fotolitografico; una soluzione di PO è stata depositata per spin coating ed infine i dispositivi sono stati completati mediante evaporazione di Al.

Le performance dei dispositivi realizzati non sono state però quelle sperate. Il PO è, infatti, un polimero trasportatore di elettroni e quindi sarebbe stato utile inserire nelle strutture anche dei film polimerici con funzionalità di trasportatori di lacune.

Dispositivi multistrato interamente polimerici sono difficili da realizzare per spin coating, perché il solvente usato per il secondo strato generalmente danneggia gli strati precedentemente processati. Per superare il problema, si è identificata la possibilità di inserire entrambe le funzionalità, il trasporto di elettroni e di lacune, all'interno di un unico strato. Ciò può essere ottenuto miscelando due componenti (*blending*), ognuno caratterizzato da una delle due funzionalità, ed ottenendo così una notevole semplificazione del processo realizzativo.

4.7.2. Realizzazione di strati a doppia funzionalità: blend PVK - PO(m,a)

Mediante un semplice processo di miscelazione, è possibile disperdere i due differenti materiali, con differenti funzionalità, in un'unica soluzione ed ottenere blend dei due materiali di partenza. La deposizione per spin coating di tali blend garantisce la presenza in un singolo strato di entrambi i tipi di trasporto di cariche. Tali considerazioni, e la possibilità di impiegare contemporaneamente nuovi materiali di sintesi e materiali commerciali, ci hanno indotto a svilupparne uno studio.

Abbiamo perciò sperimentato la possibilità di realizzare PLED a singolo strato, costituito da miscele di PVK e polimero PO di nuova sintesi contenente unità ossadiazoliche. Come detto in precedenza, il PVK è dotato di funzionalità carbazolica nell'unità ripetitiva in posizione laterale

rispetto alla catena principale, ciò gli conferisce un'elevata densità elettronica ed un basso potenziale di ionizzazione, e quindi un'elevata trasmissione di lacune lungo la catena polimerica (hole transporter).

Attualmente non esistono in bibliografia riferimenti sull'impiego di blend di polimeri ossadiazolici e carbazolici per la realizzazione OLED a singolo strato. Il nostro studio ha analizzato la preparazione di blend a diverso rapporto molare, la caratterizzazione ottica di tali blend e l'applicazione in PLED a singolo strato, impiegando anche il PEDOT come strato iniettore di lacune tra l'ITO e la miscela.

Sono state preparate blend con diverso rapporto in peso tra i due polimeri (ossadiazolico/carbazolico). Siccome il peso molecolare del POD è notevolmente superiore a quello del PVK, non è stato possibile preparare blend con un rapporto molare PVK/POD inferiore a 0.5.

La giusta quantità molare del PO(8,0.5) è stata dissolta a caldo in tetracloroetano (TCE) e successivamente la corrispondente quantità molare di PVK è stata aggiunta alla soluzione. Riportiamo nella tabella seguente le specifiche delle blend ottenute.

	<i>PVK / POD</i> <i>rapporto di massa</i>	<i>Carbazolo / ossadiazolo</i> <i>rapporto molare</i>
Blend 1	60 / 40	5 / 1
Blend 2	37 / 63	2 / 1
Blend 3	23 / 77	1 / 1
Blend 4	13 / 87	1 / 2

Tabella 4.6 Specifiche delle blend preparate.

Film di PVK, di PO(8,0.5) e delle blend sono stati realizzati per spin coating su quarzo e sono stati analizzati mediante misure di assorbimento UV-VIS e di fotoluminescenza. Riportiamo nuovamente gli spettri di assorbimento e di fotoluminescenza di PVK e PO (Fig. 4.44) e poi quelli delle blend a diverse concentrazioni (Fig. 4.45).

Dagli spettri dei materiali singoli, si può osservare che l'assorbimento e la fotoemissione del PVK si manifestano a lunghezze d'onda inferiori rispetto a quelle del PO(8,0.5). In particolare la fotoemissione del PVK sembra inserirsi tra le bande di assorbimento e di fotoluminescenza del PO(8,0.5).

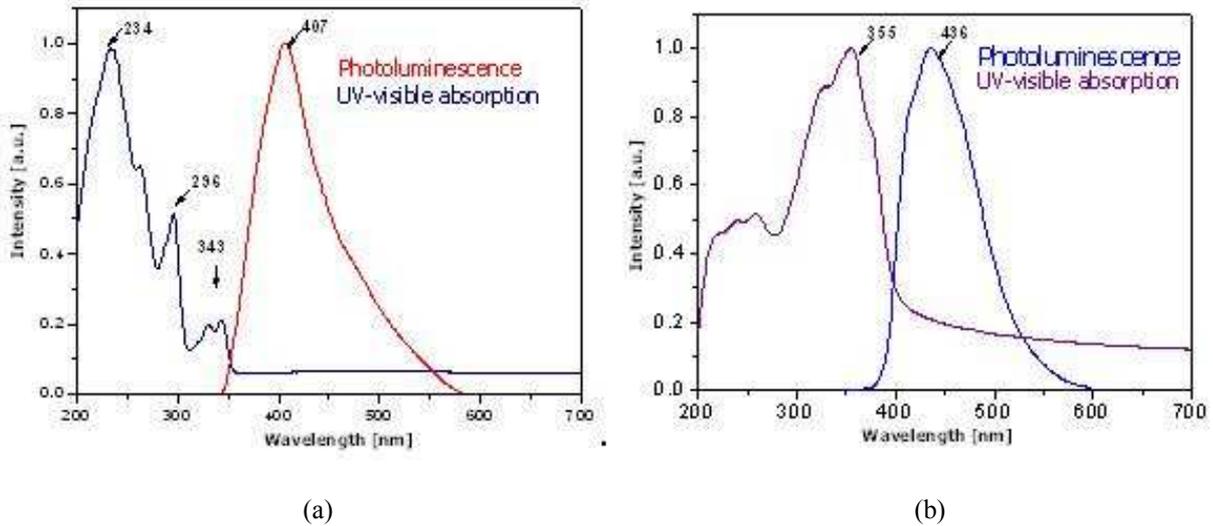


Fig. 4.44. Spettri di assorbimento e di fotoluminescenza di film di PVK (a) e PO (b) realizzati su quarzo.

In Fig. 4.45a sono mostrati gli spettri di assorbimento delle blend ottenute variando il rapporto molare PVK/PO da 5/1 a 1/2; si noti in particolare che l'intensità della banda centrata a circa 350 nm, attribuibile al PO(8,0.5), sembra aumentare linearmente con la concentrazione del PO(8,0.5) all'interno della blend. Gli spettri di fotoluminescenza di tutte le blend, inoltre, sembrano riconducibili allo spettro di fotoluminescenza del solo PO(8,0.5) a causa dell'assorbimento da parte di quest'ultimo nella regione di fotoemissione del PVK (Fig. 4.45b).

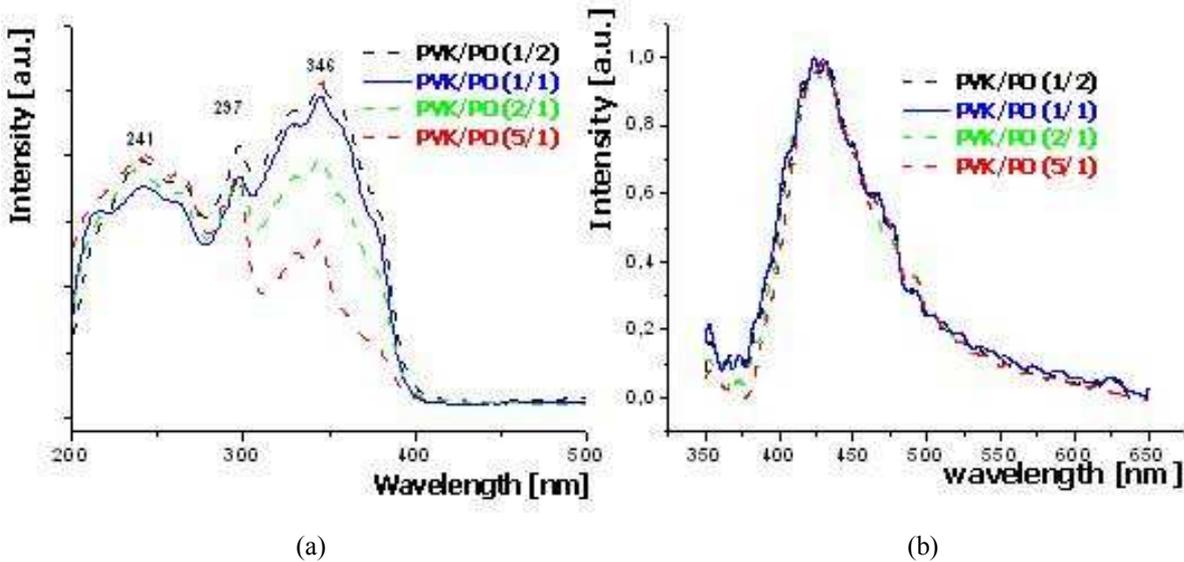


Fig. 4.45. Spettri di assorbimento UV-VIS (a) e di fotoluminescenza (b) di film di blend PVK/PO.

4.7.3. Realizzazione e caratterizzazione di PLED impiegando blend PVK-PO

La deposizione delle blend PVK – PO, su ITO patternato, è stata sviluppata mediante spin coating. In alcuni dispositivi, al fine di migliorare l'iniezione di lacune, uno strato di PEDOT/PSS è stato introdotto tra l'ITO ed il film polimerico attivo. I dispositivi sono stati

completati mediante evaporazione termica del catodo di alluminio tramite l'impiego di una shadow mask.

I dispositivi presentano una geometria circolare con diametri di 4, 3 e 2 mm, e spessori dei materiali di 200 nm di ITO, 40 nm di PEDOT, 70 nm di blend PVK - PO e 200 nm di Al (Fig. 4.46).

Al (catodo)	200 nm	Al (catodo)	200 nm
Blend	70 nm	Blend	70 nm
ITO (anodo)	200 nm	PEDOT	40 nm
Vetro (substrato)		ITO (anodo)	200 nm
		Vetro (substrato)	

Fig. 4.46. Strutture dei dispositivi realizzati.

Tutti i dispositivi PLED realizzati impiegando le blend sono stati sottoposti a caratterizzazione I-V e di elettroluminescenza, anche se solo i dispositivi con layer di PEDOT hanno mostrato elettroluminescenza.

Analizzando le caratteristiche corrente-tensione e l'efficienza di emissione è stato possibile stabilire che i dispositivi realizzati con la blend con rapporto molare 1/1 hanno mostrato le migliori prestazioni. Lo spettro di elettroluminescenza presenta una larga banda centrata a 430 nm in accordo con quanto mostrato dalla fotoluminescenza (Fig. 4.47).

L'inserimento dello strato di PEDOT sembra aver determinato una stabilizzazione della corrente e una più lenta cinetica di degradazione, provocando però una diminuzione della densità di corrente, cosa che stimiamo dovuta ad un non perfetto accordo tra le bande energetiche del PEDOT e quelle della blend, il cui andamento purtroppo non è stato ancora possibile valutare (Fig. 4.48, Fig. 4.49).

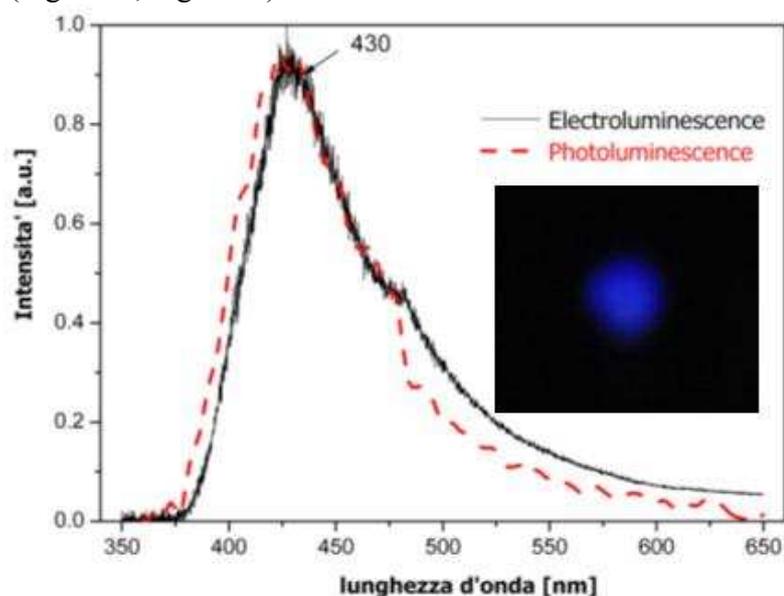


Fig. 4.47. Confronto tra la fotoluminescenza di un film di PVK-PO (1/1) ed elettroluminescenza del dispositivo ITO/PEDOT/PVK-PO (1/1)/Al; fotografia di un dispositivo acceso.

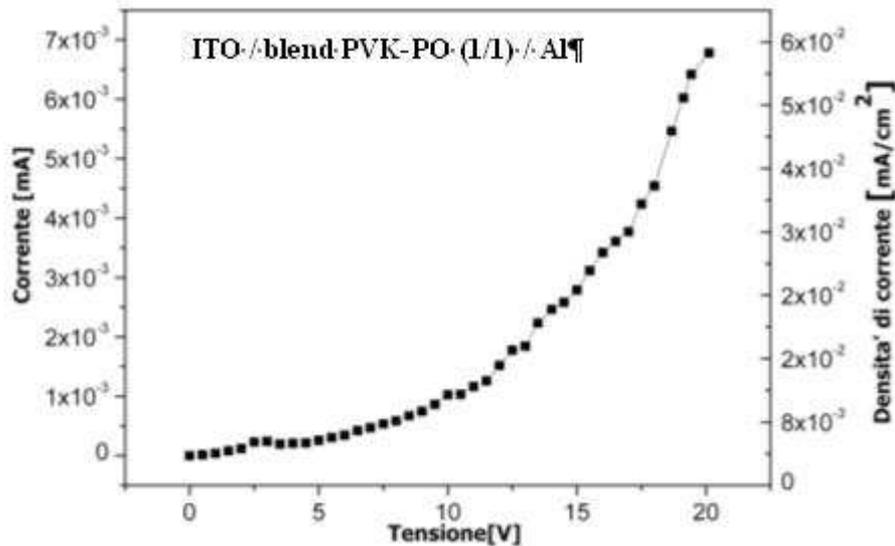


Fig. 4.48. Caratteristica I-V del dispositivo ITO / blend PVK-PO (1/1) / Al.

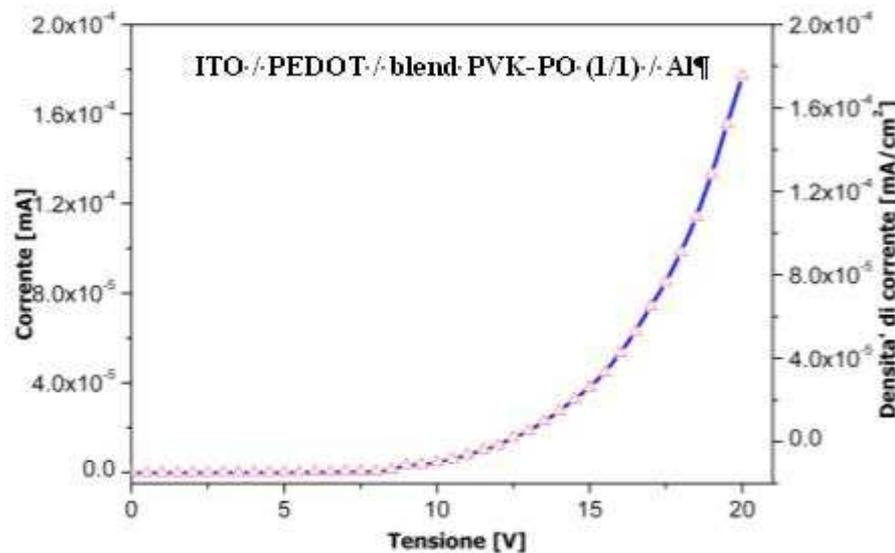


Fig. 4.49. Caratteristiche I-V del dispositivo ITO / PEDOT / blend PVK-PO (1/1) / Al.

4.7.4. Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi PLED impiegando i PFs

I polimeri fluorenci funzionalizzati (PFs) rappresentano una promettente classe di materiali per impiego in PLED emettenti nella regione blu dello spettro, grazie alla loro elevata stabilità termica e all'efficiente elettroluminescenza [36]. Questi materiali contengono come unità ripetitiva una struttura bifenilica rigidamente planarizzata da un metilene a ponte che può essere facilmente funzionalizzato. Tuttavia l'elettroluminescenza dei PFs può essere caratterizzata dall'insorgere di una banda a circa 520 nm. Una spiegazione di tale comportamento può essere ricondotta alla formazione di fluorenioni, dovuta all'ossidazione delle unità fluoreniche non completamente alchilate [37]. Contemporaneamente l'instabilità del colore di emissione può

essere anche promossa dalla formazione di aggregati in fase solida. Tale effetto può essere contrastato aumentando la temperatura di transizione vetrosa (T_g) di tali materiali.

Al Politecnico di Bari hanno sviluppato la sintesi di nuovi PFs spirocicloalchilici, di cui riportiamo la struttura (Fig. 4.50). I tre polimeri differiscono per il numero e la distribuzione delle unità spirocicloalchiliche lungo la catena principale del polimero.

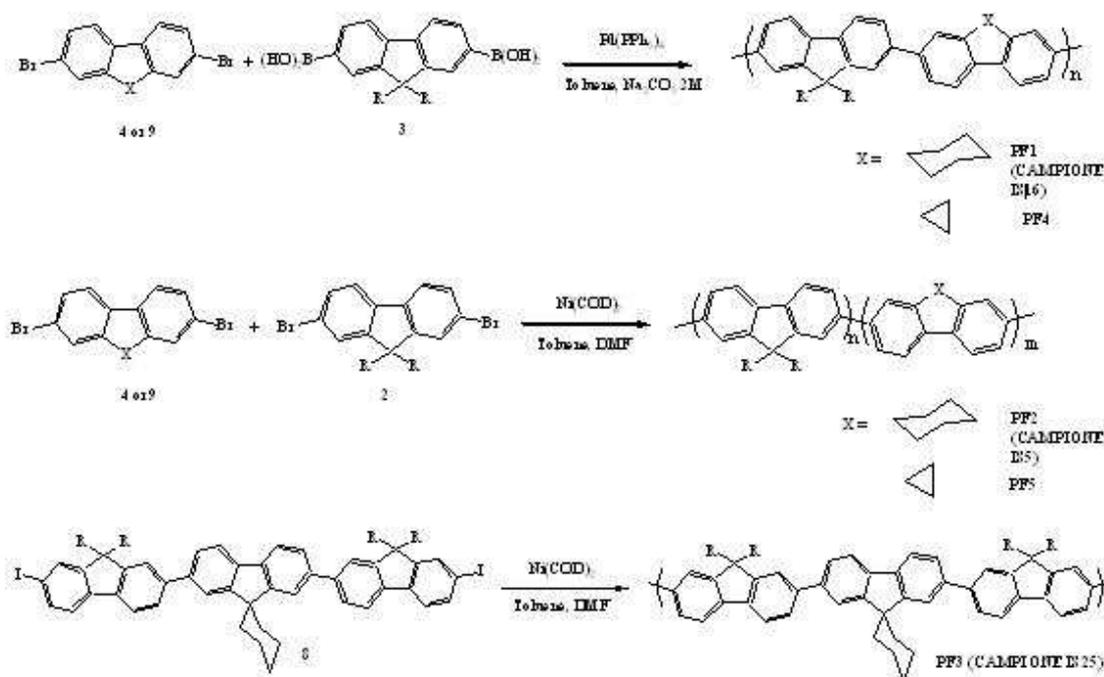


Fig. 4.50. Struttura dei nuovi polimeri fluorenici.

I polimeri fluorenici sono stati dissolti in clorobenzene al fine di ottenere soluzioni con concentrazione di 10 mg/ml. Sono state eseguite prove di deposizione per spin coating su ITO su vetro al fine di identificare le condizioni idonee alla realizzazione di dispositivi PLED a singolo strato.

I film impiegati nella realizzazione dei dispositivi hanno mostrato un'uniformità di spessore $> 95\%$ e una rugosità (RMS) < 1 nm.

Per realizzare i dispositivi, anche in questo caso, sono state definite le strutture degli anodi di ITO (200 nm) su vetro mediante un processo fotolitografico; le soluzioni dei PFs in clorobenzene sono state depositate per spinning sulle strutture di ITO e dopo la deposizione, i film polimerici, di spessore 70 nm, sono stati sottoposti ad annealing a 60°C sotto vuoto per 12 ore; i dispositivi sono stati completati con l'evaporazione di alluminio tramite l'impiego di shadow mask (200 nm). La struttura realizzata è la seguente (Fig. 4.51).



Fig. 4.51. Struttura dei dispositivi realizzati.

Le caratteristiche I-V registrate mostrano andamenti tipici con tensioni di soglia di circa 9 V e corrispondenti densità di corrente di circa 10 mA/cm^2 . Tuttavia per tutti i PLED è stata osservata un'instabilità della corrente per tensioni inferiori al valore di soglia. Tale effetto è probabilmente dovuto a disomogeneità e/o presenza di spikes all'interfaccia tra lo strato organico e gli elettrodi [38]. Riportiamo la caratteristica I-V relativa ad un dispositivo singolo strato realizzato impiegando il PF1 (Fig. 4.52).

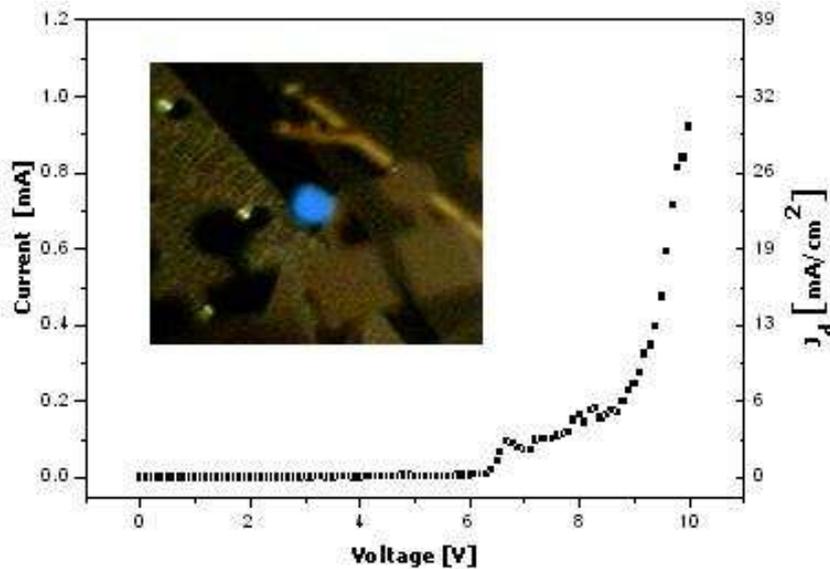


Fig. 4.52. Caratteristica I-V per un dispositivo del PF1.

I dispositivi realizzati impiegando i tre PFs hanno tutti mostrato elettroluminescenza per tensioni applicate di circa 10 V. La banda di elettroluminescenza è sempre centrata nella regione blu dello spettro ma il PF2 e il PF3 mostrano una più intensa componente verde probabilmente dovuta ad una minor concentrazione delle unità *spirocicloesamiche* il cui compito è di ostacolare le interazioni intercatena. Riportiamo gli spettri di elettroluminescenza del PF1, PF2 e PF3 insieme ai valori di tensione di soglia (V_{on}) ed alle corrispondenti densità di corrente (J_d) (Fig. 4.53).

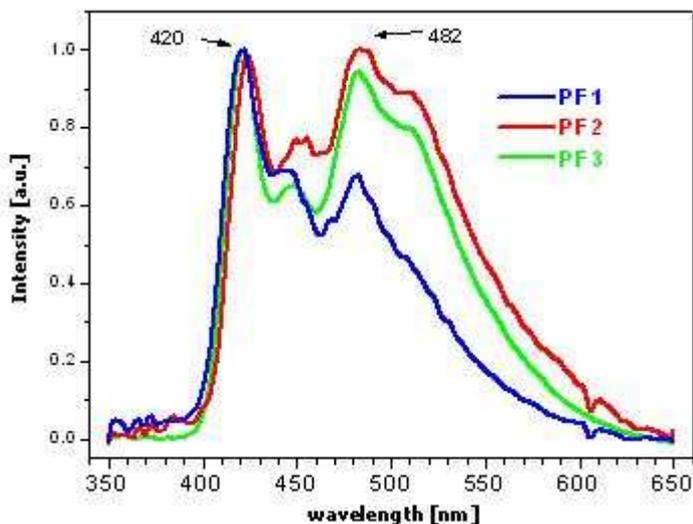


Fig. 4.53. Spettri di EL e valori di V_{on} e J_d per i tre polifluoreni sintetizzati.

PF	V_{on} (V)	J_d (mA/cm ²)
PF1	9	8
PF2	9	3.1
PF3	9	1.1

Al fine di verificare la stabilità spettrale di tali materiali, sono state eseguite acquisizioni degli spettri di elettroluminescenza per tensioni crescenti (Fig. 4.54). In tali condizioni è stato sempre possibile constatare un aumento della componente verde dello spettro di emissione all'aumentare della tensione. Questo comportamento può essere spiegato ipotizzando la formazione di eccimeri intercatena o la formazione di aggregati [39].

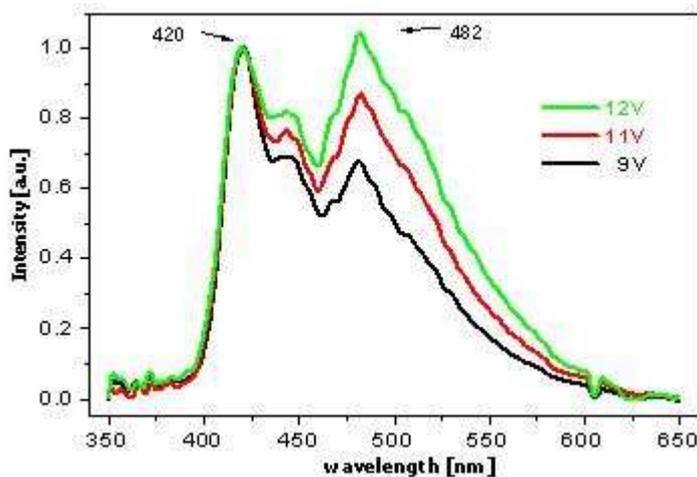


Fig. 4.54. Spettro di EL del PF1 per tensioni crescenti.

Tramite l'impiego dei polifluoreni sono stati realizzati loghi luminescenti su grandi aree (1 cm^2) che hanno riportato le stesse performance elettriche ed ottiche dei dispositivi su piccole aree ($2, 3$ e 4 mm^2).

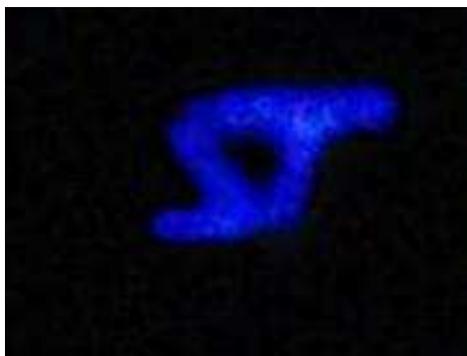


Fig. 4.55. Foto di un PLED mediante l'impiego di polifluoreni con area di circa 1 cm^2 e alimentato a 10V.

4.8. Bibliografia

- [1] J.M.Shaw et al; IBM Journal of Research & Development, 45, (2001) 3.
- [2] H.Shirakawa et al.; Journal of Chemical Society, Chemical communication, 16, (1977) 578.
- [3] Ian M.; "Introduction to Synthetic Polymers", Oxford Science Publications, 1994.
- [4] W.D.Gill; *J.Appl.Phys.* 1972, 43, 5033.
- [5] R.H. Partridge, *Polymer* 1983, 24, 755.
- [6] D.B. Mitzi et al.; IBM Journal of Research & Development; 45(2001) 29.
- [7] S.R. Forrest; *Nature*; 428,(2004) 911.
- [8] J.Safoula et al.; *European Polymer Journal*, 37(2001) 843.
- [9] M.B. Khalifa et al.; *Materials Science and Engineering*, 21, (2002) 277.
- [10] P.W.M. Blom et al.; *Physical Review B*, 55, (1997) 656.
- [11] T.D.Anthopoulos et al.; *Applied Physic Letters*; vol. 82, (2003) 4824.
- [12] Y.Zhang et al.; *Journal of Physics D:Applied Physics*; vol.36, (2003) 2006.
- [13] Z.L.Zhang; *Synthetic Metals*, 91, (1997) 131.
- [14] L.S.Hung et al.; *Materials Sciences and Engineering Reports*, 39, (2002) 143.
- [15] G.Safoula et al; *European Polymer Journal*, 37,(2001) 843.
- [16] M.Pope, C.E. Swenberg; "Electronic processes in organic crystals and polymers", II edition; Ed. Oxford University Press (1993).
- [17] D.M.Pai; *Journal of Chemical Physics*, 52, (1970) 2285.
- [18] L.S Hung et al.; *Materials Science and Engineering review*, 39, (2002) 143.
- [19] S.Ouro Djobo et al.; *Synthetic Metals*, 122, (2001) 131.
- [20] M.D.Halls et al.; *Chemical materials*; vol.13, (2001) 2632.
- [21] V.Shrotriya, Y.Yang; *Journal of Applied Physics*, 97, (2005).
- [22] E.Ettedgui et al; *Appl. Phys. Lett.*, 67, (1995) 2785.
- [23] Y. Cao, G.M. Treacy, P.Smith, A. J. Heeger, "Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes", *Appl. Phys. Lett.* (1992), Vol.60, Pg.2711.
- [24] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer", *Nature* (1992), Vol.357, Pg.477.
- [25] Y.Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith and A.J. Heeger, "Enhanced performance of polymer light-emitting diodes using high-surface area polyaniline network electrodes", *J.Appl. Phys.* (1995), Vol.77, Pg.694.
- [26] Y.Yang, and A.J. Heeger, "Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency", *Appl. Phys. Lett.* (1994), Vol.64, Pg.1245.
- [27] S. Karg, J.C. Scott, J.R. Salem, M. Angelopoulos, "Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes", *Synthetic Metals* (1996), Vol.80, Pg.111.
- [28] Alan J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymer: The Fourth Generation of Polymeric Materials", *The Journal of Physical Chemistry* (2001), Vol.105, Pg.8476.
- [29] Jayashree Anand, Srinivasan Palaniappan and D.N. Sathyanarayana, "Conducting polyaniline blends and composites", *Prog. Polym. Sci.* (1998), Vol.23, Pg.993.
- [30] L.H. Huo, L.X. Cao, D.M. Wang, H.N. Cui, G.F. Zeng, S.Q. Xi, "Preparation and characterization of doped polyaniline films"; *Thin solid films* (1999), Vol.350, Pg.5.
- [31] J.E. Pereira da Silva, M.L.A. Temperini, S.I. Cordoba de Torresi, "Secondary doping of polyaniline studies by resonance Raman spectroscopy", *Electrochimica Acta* (1999), Vol.44, Pg.1887.

- [32] E. Banka and W. Luzny, "Structural properties of polyaniline protonated with camphorsulfonic acid", *Synthetic Metals* (1999), Vol.101, Pg.715.
- [33] P. Vacca, M.G. Maglione, C. Minarini, G. Salzillo, E. Amendola, D. Della Sala, A. Rubino, "PANI-CSA: an easy method to avoid ITO photolithography in PLED manufacturing", *Macromol. Symp.* (2005) Vol. 228, Pg 263-272.
- [34] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1656.
- [35] D.Acierno, E.Amendola, S.Bellone, S.Concilio, P.Iannelli, H.C.Neizert, A.Rubino, F.Villani.; *Macromolecules*, 2003, 36, 6410.
- [36] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* 2002, 14, 477.
- [37] M. R. Craig, M. M. de Kok, J. W. Hofstraat, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 2861.
- [38] V.A. Kolesnikov, V.I.Zolotarevsky, A.V. Vannikov; *Phys. Stat. Sol.* 2003, 2, 388-392.
- [39] R.Grisorio, P.Mastrorilli, C.F.Nobile, G.Romanazzi, G.P.Suranna, D.Acierno, E.Amendola; *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206, 448-455.

Capitolo 5

Incapsulamento

5.1. Introduzione

Negli OLED, tanto gli strati organici quanto gli elettrodi sono suscettibili di deterioramento a causa della presenza dell'ossigeno e del vapore acqueo atmosferici. La degradazione è attribuita a svariati meccanismi: cristallizzazione degli organici, reazioni elettrochimiche all'interfaccia elettrodo/organico, migrazione delle specie ioniche. Anche l'ossidazione del catodo e il suo distacco dallo strato sottostante sembrerebbero avere grossa rilevanza.

Ciò induce la formazione di zone non emissive ed il degrado delle caratteristiche del dispositivo [1-3]. Rispetto agli LCD, gli OLED sono fino a 10.000 volte più sensibili all'azione di tali agenti. Quindi, in mancanza di un efficace isolamento dall'atmosfera, è impensabile ipotizzare lo sfruttamento commerciale degli OLED.

È necessario quindi ovviare a questo problema, realizzando un incapsulamento protettivo dei dispositivi OLED che prevenga il deterioramento dei materiali organici e degli elettrodi.

Le caratteristiche dell'incapsulante devono essere tali da garantire la completa compatibilità con il dispositivo. La struttura del dispositivo incapsulato deve essere di facile realizzazione, affidabile ed economica.

Questo capitolo descrive l'attività sperimentale del processo di incapsulamento e delle analisi effettuate per analizzare i processi di invecchiamento dei dispositivi incapsulati e non ("aging"). Su una popolazione di circa 40 dispositivi OLED, con struttura ITO/TPD/Alq₃/Al realizzati su vetro, è stata applicata e valutata l'efficacia di una prima metodologia di incapsulamento rigido.

5.2. Fenomeni di degradazione degli OLED

Per quanto molti sforzi siano tuttora in corso per migliorare le performance e l'affidabilità degli OLED, ci sono ancora una serie di questioni ancora da chiarire per poter prevedere il comportamento di questi dispositivi.

In particolare, sono sotto indagine i meccanismi di degradazione che ne limitano la stabilità a lungo termine. Ad esempio, nonostante la formazione e la crescita di aree non emissive ("dark spot" o "black spot") nei LED organici siano ampiamente riportate in letteratura, non è ancora chiara la chimica delle reazioni che producono questo fenomeno.

Alcuni gruppi hanno focalizzato la loro attenzione sulla ricerca delle cause della formazione dei black spot, attraverso lo studio della loro struttura e l'analisi dei prodotti chimici della degradazione. Questi studi indicano che la formazione e la crescita di aree non emissive sono probabilmente causate da: degradazione dei materiali organici e/o del catodo metallico, specialmente in caso di utilizzo di calcio o litio; cristallizzazione dei materiali organici; distacco tra gli strati. Tutti gli studi concordano sul fatto che la distribuzione degli

spot sull'area attiva è casuale, le dimensioni variano in un range piuttosto ampio, e il numero varia da campione a campione.

Ovviamente tutte queste incertezze rendono estremamente complicata la comprensione del meccanismo di formazione e crescita dei black spot. L'inizio della loro formazione può essere attribuito alla sinergia di tre cause esterne: particelle di polvere depositate durante il processo di fabbricazione, contaminazione da vapore acqueo e contaminazione da ossigeno. Le particelle di polvere sarebbero la causa di imperfezioni che favorirebbero l'ingresso di acqua e ossigeno nel dispositivo; la bassa funzione lavoro dei metalli usati come catodo li rende instabili in presenza di queste specie e addirittura si può verificare il distacco del catodo dagli strati sottostanti; i materiali organici, invece, dopo esposizione all'acqua, formano specie non emmissive.

Il processo di degradazione può essere schematizzato come illustrato in Fig. 5.1, dove è mostrato l'effetto di acqua e ossigeno "catturati" in un difetto superficiale.

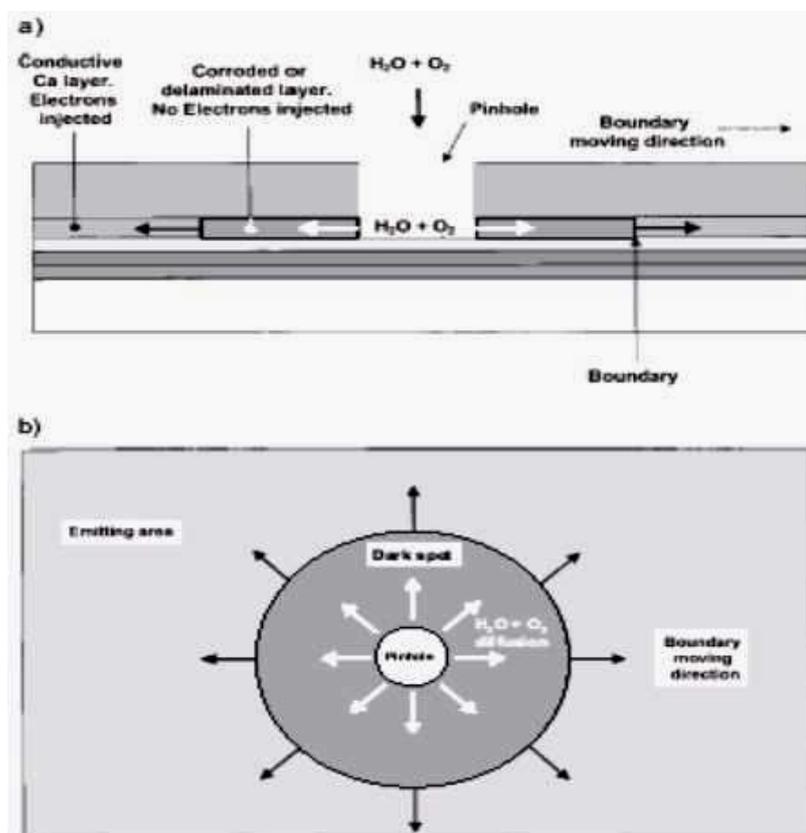


Fig. 5.1 Illustrazione schematica del processo di formazione (a) e crescita (b) dei dark spot.

5.2.1. Permeabilità ai gas per la protezione degli OLED

Per evitare che i dispositivi OLED si degradino rapidamente a contatto con gas atmosferici, in particolare umidità e ossigeno, e prolungarne così il tempo di vita, è dimostrato che l'incapsulamento è un sistema particolarmente efficace.

Il valore più accreditato di permeabilità al vapore acqueo (WVTR, water vapor transmission rate) che garantirebbe all'OLED una vita superiore alle 10.000 ore di funzionamento è 10^{-6} g/m²/day [4]. Questo valore è stato stimato calcolando la quantità di ossigeno ed acqua necessari a degradare il catodo ed è stato poi avvalorato da risultati sperimentali. L'analogo valore per l'ossigeno (OTR, oxygen transmission rate) è compreso tra 10^{-5} e 10^{-3} cm³/m²/day [5].

POLYMER	WVTR ^a (g/m ² /day) (37.8-40°C)	OTR ^c (cm ³ (STP)/m ² /day) (20-23°C)
Polyethylene	1.2-5.9	70-550
Polypropylene (PP)	1.5-5.9	93-300
Polystyrene (PS)	7.9-40	200-540
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	3.9-17	1.8-7.7
Poly(ethersulfone) (PES)	14 ^b	0.04 ^b
PEN	7.3 ^b	3.0 ^b
Polyimide	0.4-21	0.04-17
15nm Al/ PET	0.18	0.2-2.9
SiO _x /PET		0.007-0.03
ORMOCER/PET		0.07
OLED requirement (estimate)	1×10^{-6}	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$

Fig. 5.2 VTR e OTR di vari polimeri e rivestimenti:

- (a) calcolato su un film di 100µm di spessore; (b) temperatura non specificata;
(c) calcolato su un film di 100µm di spessore e gradiente di pressione di O₂ di 0.2 atm).

Attualmente i rate minimi misurabili di permeabilità sono 5×10^{-3} g/m²/day per l'acqua e 5×10^{-3} cm³/m²/day per l'ossigeno. Lo sviluppo di barriere efficaci per preservare l'OLED dalla degradazione presuppone la capacità di misurare in maniera affidabile valori dell'ordine di 10^{-6} g/m²/day.

Per questo motivo sono state sviluppate nuove tecniche tra cui il *Ca test* [6,7] che consiste nell'osservazione dei cambiamenti ottici quando un metallo reattivo opaco come il calcio si trasforma in un ossido trasparente o in idrossido. Con questa tecnica è possibile misurare rate di trasmissione di acqua di 3×10^{-7} g/m²/day. Questo test dà anche la possibilità di discriminare tra permeazione del bulk e da difetti superficiali, infatti questi ultimi appariranno come spot sul film di calcio.

5.3. Metodi di incapsulamento

La problematica dell'incapsulamento degli OLED è relativamente recente, in quanto solo da poco si è giunti ad attribuire la causa della rapida degradazione di questi dispositivi al contatto con gli agenti atmosferici.

A seconda del tipo di OLED da incapsulare si possono seguire differenti approcci:

1. incapsulamento rigido con vetro o metallo;
2. incapsulamento flessibile con un foglio di polimero;
3. incapsulamento flessibile con strato sottile di polimero.

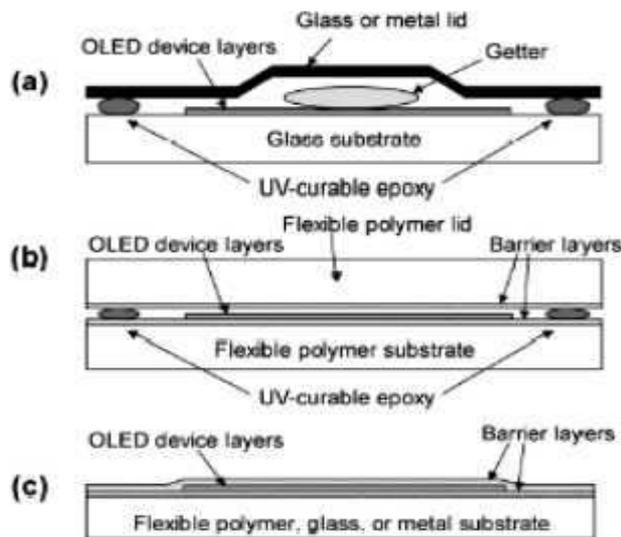


Fig. 5.3 Disegno schematico di strutture OLED incapsulate con diverse tecniche: (a) tradizionale (rigida), (b) barriera flessibile a contatto, (c) a film sottile.

5.3.1. Incapsulamento rigido

Poiché la maggior parte degli studi sugli OLED è stata eseguita su substrati di vetro, il sistema più testato per l'incapsulamento è stato realizzato sigillando i dispositivi mediante una copertura di vetro o di metallo fissata mediante resina epossidica, lavorando in atmosfera inerte (azoto o argon), ed inserendo tra la copertura e il dispositivo un agente disidratante, come silice o ossido di calcio, per eliminare ogni traccia residua di umidità e per intrappolare eventuali sottoprodotti del curing della resina.

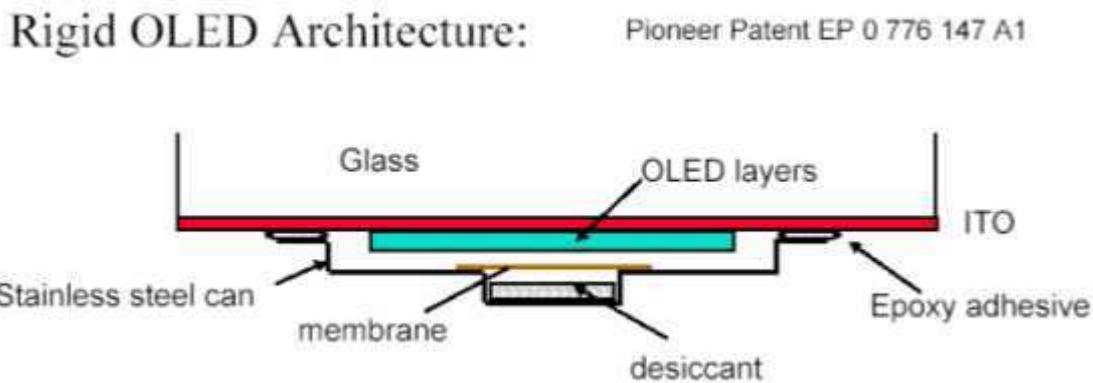


Fig. 5.4 OLED incapsulato con una copertura in metallo (brevetto Pioneer).

Questo sistema assicura rapidità di realizzazione ed efficacia ed è stato ampiamente testato, come si evince dall'ampia trattazione reperibile in letteratura [7]. Gli svantaggi sono però legati alla presenza di un ulteriore strato di vetro che aumenta notevolmente il peso del dispositivo. Inoltre l'applicazione di questa tecnica è limitata ai dispositivi su vetro.

Per i display flessibili questa tecnica è ovviamente inadeguata e la ricerca è volta a studiare efficaci sistemi di incapsulamento flessibili.

5.3.2. Incapsulamento flessibile

L'applicazione dell'incapsulante, in forma di film sottile, ai dispositivi OLED si presenta particolarmente impegnativa perché deve rispettare i seguenti requisiti:

- il processo di deposizione deve essere compatibile con il dispositivo, ovvero non deve danneggiare gli strati attivi;
- la permeazione attraverso la barriera deve essere inferiore a 10^{-6} g/m²/day per l'acqua e tra 10^{-5} e 10^{-3} cm³/m²/day per l'ossigeno;
- la barriera deve essere sufficientemente robusta da permettere di maneggiare l'OLED senza provocare danni;
- la barriera deve essere stabile per il tempo di vita del display e deve avere un coefficiente di espansione termica simile a quello degli strati sottostanti;
- la barriera deve essere flessibile.

Per OLED flessibili l'approccio più usato per soddisfare tutte queste esigenze è stato fino ad ora quello di usare un Polymer Multi Layer (PML), costituito da una successione di strati organici ed inorganici, per abbinare la flessibilità dei primi con la bassa permeabilità dei secondi, sia sul substrato che sul display.

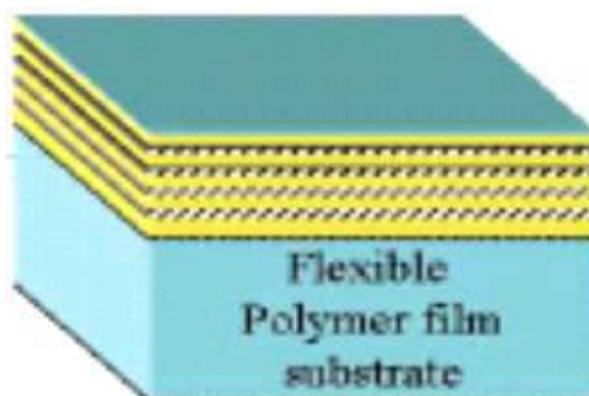


Fig. 5.5 Sezione schematica di un PML; in giallo gli strati di materiale organico, in nero quelli di materiale inorganico

5.4. Il nostro processo di incapsulamento rigido

5.4.1. Resine epossidiche per incapsulamento rigido

Per provare sperimentalmente l'incapsulamento rigido dei dispositivi, si è deciso di utilizzare delle resine epossidiche commerciali prodotte dalla Epoxy Technologies (approvate dalla NASA), società leader nella produzione di tali polimeri. Le loro proprietà sono riassunte in Tavola 5.1.

Epotek resin	Spectral transmission (range nm)	Viscosity (cPs)	Cure schedule	Glass transition temperature (°C)	Degradation Temperature (°C)
OG 302-3M	375-900 > 96%	800-1600	RT-overnight	> 65	342
OG 142-13	400-500 = 80% 500-900 = 96%	368	100 mW/cm ² for 1-2 minutes thick 300-400 nm	> 110	368
OG 146	350-900 = 100%	< 40	100 mW/cm ² for 1-2 minutes thick 300-400nm	90	363
OG 112-4	350-900 = 100%	800	100 mW/cm ² for 1-2 minutes Thick 300-400nm	> 95	360

Table 5.1 Proprietà delle resine Epotek.

Per il nostro processo abbiamo utilizzato, in particolare, la resina Epotek OG 302-3. È una resina bicomponente, specifica per applicazioni elettroniche in particolare come sigillante, curabile sia a temperatura ambiente sia a temperature elevate, che presenta un notevole effetto barriera nei confronti di umidità e ossigeno. La resina viene preparata mescolando accuratamente i due componenti prima dell'utilizzo. La viscosità di questo materiale è bassa ed il ritiro, quando curata a temperatura ambiente, minimo.

5.4.2. Layout dei dispositivi incapsulati

Per realizzare il tipo di incapsulamento rigido scelto, si è avvertita la necessità di attuare una leggera modifica del processo di costruzione dei nostri OLED, prevedendo che i layer dei materiali organici rimangano confinati all'interno dello strato di incapsulante, onde evitare che ossigeno ed acqua possano penetrare lateralmente inficiandone l'efficacia. Ciò ha condotto a disegnare delle nuove maschere per evaporazione, che permettono di realizzare contemporaneamente sullo stesso substrato sei dispositivi, dei quali solo tre vengono incapsulati mentre gli altri rimangono a contatto con l'aria, così da confrontarne il diverso comportamento nel tempo.

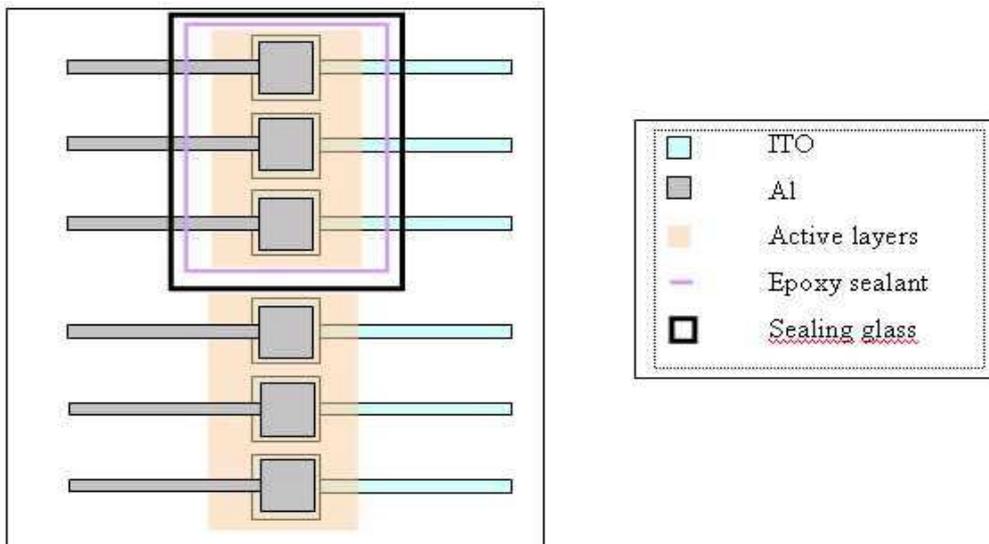


Fig. 5.6 Layout schematico delle strutture realizzate utilizzando le maschere disegnate per l'incapsulamento.

Gli OLED che generalmente realizziamo hanno struttura vetro-ITO-TPD-Alq₃-Al; gli strati organici sono solitamente evaporati senza essere patternati, ricoprendo quindi l'intero substrato, per semplificare il processo. Ciò non costituisce un problema elettrico, per la bassissima conducibilità trasversale dei materiali impiegati, né un problema meccanico per la connessione degli elettrodi di ITO, dato che il piccolissimo spessore di tali strati è facilmente rimosso nelle zone di contatto. Sopra gli organici si deposita il catodo metallico, interponendo una shadow mask tra il substrato e la sorgente di evaporazione del metallo. L'area elettroluminescente è quindi definita dall'area di ricopertura del catodo sull'anodo.



Fig. 5.7 Schema dei dispositivi OLED da noi realizzati.

Sono stati effettuati vari tentativi di depositare direttamente su tali OLED alcuni materiali incapsulanti ma, per difficoltà di processo nel loro utilizzo, i risultati non sono stati soddisfacenti.

È nata così la necessità di definire un approccio diverso per l'incapsulamento definendo un layout opportuno del dispositivo stesso, senza però alterare eccessivamente il processo che ha portato alle buone caratteristiche degli OLED.

Si è quindi deciso di:

- utilizzare l'incapsulamento di tipo rigido, tramite una lastra di materiale rigido (vetro) sigillata sopra i dispositivi tramite una resina;
- evaporare i materiali organici soltanto nelle zone dei dispositivi.
- racchiudere completamente i dispositivi sotto la lastra incapsulante, in particolare l'intera zona di deposizione dei materiali organici.

Partendo dalle suddette ipotesi, è stato ideato il nuovo layout per le maschere da evaporazione dei dispositivi.

Si sono distinte nettamente le zone di evaporazione degli strati organici dei dispositivi da incapsulare e di quelli da non incapsulare, in modo da evitare influenze tra i due gruppi attraverso i materiali organici. Infatti, in precedenti tentativi di incapsulamento, gli agenti atmosferici fluivano attraverso gli strati organici non confinati lateralmente sotto lo strato incapsulante, e quindi i dispositivi non erano perfettamente isolati (Fig. 5.8).



Fig. 5.8 Infiltrazione laterale degli agenti degradanti gli strati organici di un OLED.

Di seguito è mostrato un dettaglio del layout utilizzato nella realizzazione dei dispositivi, con indicate in trasparenza le strutture:

- in blu, le zone di ITO
- in verde, gli strati organici
- in rosso, i catodi metallici
- in grigio, la zona incapsulata dal vetro

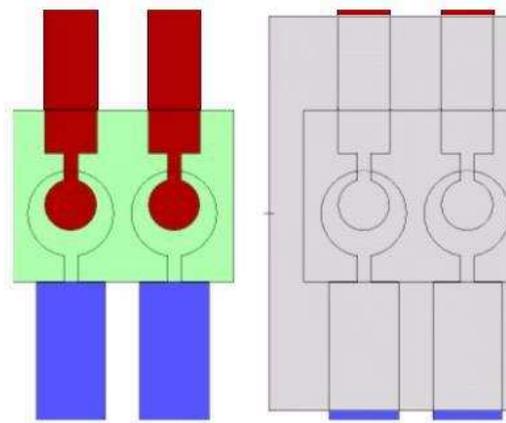


Fig. 5.9 Layout dei dispositivi realizzati.

La lastra rigida incapsulante ricopre completamente tutta la deposizione degli strati organici, come mostrato in trasparenza in Fig. 5.9 ed esemplificato nella sezione seguente (Fig. 5.10), per evitare l'infiltrazione laterale attraverso gli strati organici o la non perfetta aderenza della resina al metallo.

Inoltre non sono state utilizzate sostanze che, all'interno del volume incapsulato, assorbano residui atmosferici, preservando ulteriormente gli strati organici dal deterioramento.

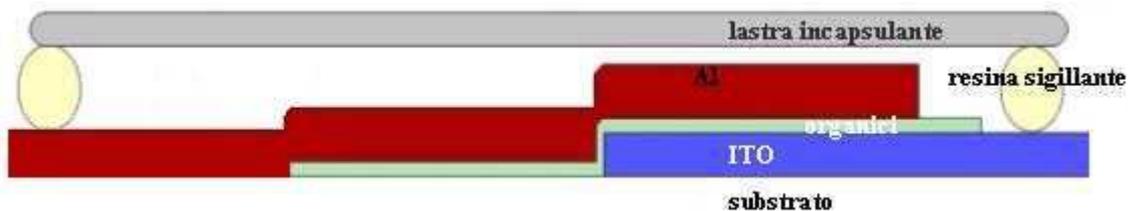


Fig. 5.10 Sezione di un OLED incapsulato.

Le principali motivazioni per la configurazione di incapsulamento presentata sono:

- evitare che gli strati organici degradino per effetto dell'ossigeno e del vapore acqueo atmosferici impedendo l'accesso di questi ultimi anche lateralmente nella struttura del dispositivo e avendo comunque accessibilità ai contatti;
- effettuare confronti tra dispositivi incapsulati e non, realizzati con lo stesso processo;
- preservare quanto più possibile il processo che ha già permesso risultati positivi per i dispositivi non incapsulati.

5.4.3. Processo di incapsulamento

I dispositivi devono essere estratti dal sistema di evaporazione evitando il contatto con l'atmosfera. Attualmente non è disponibile una glove box collegata all'evaporatore che ci consenta di effettuare il processo di incapsulamento in atmosfera inerte; è stata quindi adoperata una "glove bag" montata sull'evaporatore grazie alla quale è possibile limitare il

contatto con l'aria operando in flusso di azoto (Fig. 5.11a). I dispositivi sono inseriti in un essiccatore in atmosfera controllata e trasportati in glove box (Fig. 5.11b).



Fig. 5.11 Glove bag applicata all'evaporatore del C.R. Enea Portici (a); glove box utilizzata per contenere i dispositivi durante il processo di l'incapsulamento (b).

Substrati di vetro sono stati tagliati in quadrati di $2 \times 2 \text{ cm}^2$ per ottenere le coperture per gli OLED; le dimensioni sono state scelte per coprire tutta l'area dei dispositivi. Le coperture, gli OLED e la resina sono stati inseriti all'interno della glove box per svolgere l'intero processo di incapsulamento in sovrappressione di azoto secco.

I due componenti della resina epossidica OG 302-3M, la parte base "A" (diglycidyl ether di bisphenol-A (DGEBA)), e l'indurente "B" (amina alifatica multi-funzionale, poly(oxypropyl)-diamine (POPD)), sono state mescolate nella proporzione di 10:4.5. Il grado di polimerizzazione aumenta di 25 volte in breve tempo [8] ed anche la viscosità del sistema aumenta velocemente subito dopo la miscelazione, per questo motivo la resina ottenuta è stata utilizzata entro due ore. Una sottile striscia di resina è stata applicata sui quattro lati delle coperture di vetro, lasciando riposare la resina per due ore a temperatura ambiente.

Il vetro è poi stato incollato sul substrato, facendo attenzione a non toccare gli strati organici con la resina; quindi si è lasciato agire l'adesione della resina per almeno 12 ore. È noto che il tempo di processo diminuisce con l'aumentare della temperatura, ma l'intero processo è stato svolto a temperatura ambiente per evitare la cristallizzazione degli strati organici dell'OLED, in particolare lo strato trasportatore di lacune, cosa che può essere accelerata dalla temperatura.

Poiché non c'è produzione di materiale residuo volatile durante la completa polimerizzazione della resina, non è stato necessario l'uso di alcun materiale "getter" all'interno dell'incapsulamento (Fig. 5.12).

La caratterizzazione elettro-ottica dei dispositivi così incapsulati è stata effettuata senza ulteriori protezioni verso gli agenti degradanti.



Fig. 5.12 Fotografia di un substrato di vetro con 3 OLED incapsulati e 3 non incapsulati.

5.4.4. Caratterizzazione dei dispositivi incapsulati

Le grandezze necessarie a caratterizzare il processo di invecchiamento sono le stesse che vengono misurate normalmente nei dispositivi, cioè la corrente in risposta ad un opportuno stimolo di tensione e la potenza ottica emessa al passaggio di tale corrente.

Si è perciò utilizzata la stessa strumentazione presentata nel capitolo 3 (par. 3.6).

Lo scopo delle misure è la valutazione dei fenomeni di degrado dovuti all'interazione dei dispositivi con l'ambiente esterno, di cui si cerca di limitare l'entità con la procedura di incapsulamento. Si deve quindi identificare quanto e come l'ambiente agisca nel tempo (*aging temporale*) ma anche l'effetto delle sollecitazioni elettriche (*aging elettrico*) su dispositivi incapsulati e non. Per riuscire a separare i vari effetti responsabili della degradazione, è stato necessario programmare adeguatamente le misure, sia per quanto attiene alla loro successione temporale che ai range di tensione d'alimentazione.

I primi campioni prodotti sono stati misurati al tempo 0 (zero) per verificare le prestazioni iniziali dei dispositivi e individuare i range di tensione in cui sollecitarli. A causa di inattesi problemi del sistema di evaporazione con cui sono realizzati i dispositivi, non è stato possibile replicare le condizioni di processo ottimizzate (vedi capitolo 3, par. 3.6) e quindi i campioni in esame mostrano performance peggiori, in particolare una tensione di accensione più alta dello standard di 4 V. E' stato quindi necessario, in alcuni casi, aumentare il valore massimo di alimentazione fino a 20 V.

I dispositivi sono stati sottoposti a misure a 0, 12, 24, 48 ore e poi approssimativamente a 5, 7, 15, 30, 60 giorni dalla data di realizzazione. La tabella seguente (Tabella 5.2) riassume per i diversi campioni i tempi ed i range di tensione utilizzati; si è adottata una scala temporale in ore. In particolare, la scala assoluta (Tass.) fa riferimento al tempo trascorso dall'estrazione dei campioni dalla camera di processo e quindi l'inizio della interazione con gli agenti ambientali, mentre quella relativa (Trel.) attiene al tempo che trascorre tra le diverse misure dalla prima.

Campione	Dati Misure			
	Ore		# Misure	Range [V]
Tass.	Trel.			
A	0	0	3	0-8
				0-8
				0-8
	12	12	2	0-8
				0-8
	24	24	2	0-8
				0-12
360	360	1	0-16	
624	624	1	0-16	
B	0	0	3	0-8
				0-8
				0-8
	48	48	2	0-8
				0-8
	360	360	1	0-16
624	624	1	0-20	
1320	1320	1	0-20	
C	36	0	3	0-8
				0-8
				0-8
	204	168	3	0-8
				0-12
				0-16
	372	336	1	0-16
636	600	1	0-20	
1356	1320	1	0-20	
D	168	0	3	0-8
				0-8
				0-12
	360	192	1	0-16
	624	456	1	0-20
1344	1176	1	0-20	

Tabella 5.2 Progressione delle operazioni di misura sui campioni.

Utilizzando la sequenza di misure descritta si è potuto evidenziare l'andamento temporale per le curve corrente-tensione ed elettroluminescenza-tensione che è risultato essere differente per dispositivi incapsulati e non.

Appare evidente come una prima scansione in tensione debba essere eseguita sui dispositivi come pre-condizione per l'esecuzione di misure significative. Tutti i dispositivi, durante la prima scansione, hanno evidenziato un andamento in corrente caratterizzato da forti picchi a basse tensioni (Fig. 5.13). Questo comportamento non si è ripetuto in misure

immediatamente successive ed è ipotizzabile che sia dovuto all'accumulo di carica nel tempo all'interno della struttura. Tale fenomeno è riscontrato in letteratura [9][10].

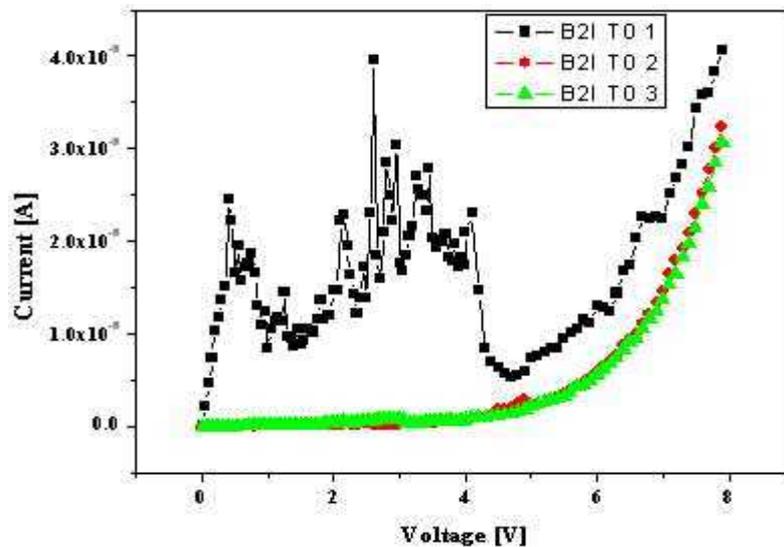


Fig. 5.13 Tre scansioni successive tra 0 e 8 V: è evidente il progressivo miglioramento dell'andamento dei valori misurati.

La vita dei dispositivi è intesa come il tempo che intercorre tra la prima accensione del dispositivo, con conseguente valutazione del valore di elettroluminescenza raggiunto, e l'istante in cui il dispositivo presenti, alla stessa tensione, valore di elettroluminescenza dimezzato [20]. Questo tipo di definizione è applicato generalmente per un esame del degrado dovuto alla corrente che attraversa l'OLED.

Si può però procedere fissando il valore "convenzionale" di elettroluminescenza cui corrisponda l'accensione ottica, oppure il valore "convenzionale" di corrente cui corrisponda l'accensione elettrica. In questo modo, la tensione di accensione risulta essere quella necessaria a ottenere la luminescenza o la conduzione in valori uguali o superiori a quelli scelti. In particolare, documenti di letteratura [11], individuano il valore di 100 cd/m² come standard di elettroluminescenza media che deve avere un display. Tale valore può essere considerato un valore medio di lavoro. È auspicabile, in questo senso, operare in modo che la tensione di pilotaggio possa portare il dispositivo a valori di elettroluminescenza comparabili. Tuttavia, per valutare il fenomeno di aging, ci si può riferire anche a valori diversi, ma validi nel contesto. In tal senso è utile procedere ad un successivo allargamento del range di tensioni di alimentazione, cercando però di non raggiungere valori tali da provocare la rottura del dispositivo.

Individuato l'intervallo di interesse, può essere conveniente registrare più campioni nella zona delle basse tensioni e intorno all'accensione, per cercare di trarre maggiori informazioni su queste zone particolarmente significative.

In Fig. 5.14 sono mostrati gli andamenti delle caratteristiche I-V e di EL-V di un dispositivo, misurate in momenti successivi ($T_3 > T_2 > T_1$). Incrementando la tensione

massima di alimentazione è stato possibile apprezzare l'effetto di invecchiamento come variazione della tensione di accensione.

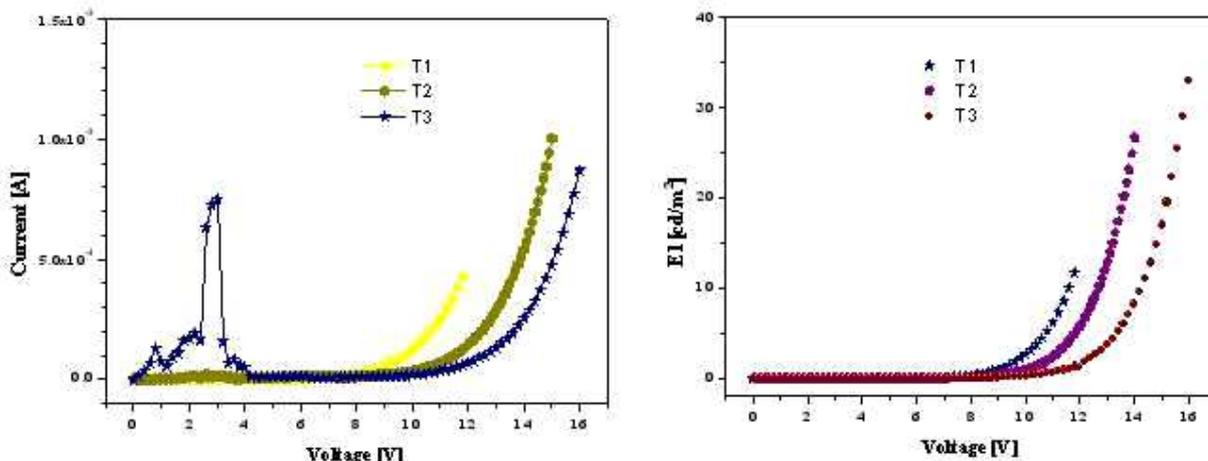


Fig. 5.14 Aumento delle tensioni di accensione nel tempo.

Un'importante informazione tecnologica è stata la constatazione che l'interazione della resina, utilizzata per l'incapsulamento, con l'alluminio del catodo o con il materiale organico presente nell'area attiva del dispositivo, genera delle condizioni anomale di funzionamento per lo stesso. I dispositivi incapsulati con resina sull'alluminio hanno, infatti, tutti esibito un comportamento nettamente resistivo (Fig. 5.15) per ogni valore di tensione e un successivo overflow di corrente negli strumenti di misura (> 10 mA), anche per tensioni di 7-8 V. In questo caso, inoltre non si è registrata alcuna elettroluminescenza. È ipotizzabile che questo effetto sia dovuto a uno stress meccanico che la resina opera sul catodo, causando la formazione di cortocircuiti con l'anodo. Inoltre si può considerare l'effetto dipendente da reazioni chimiche, avvenute tra la resina e i materiali costituenti il dispositivo, formando dei percorsi a bassa resistenza.

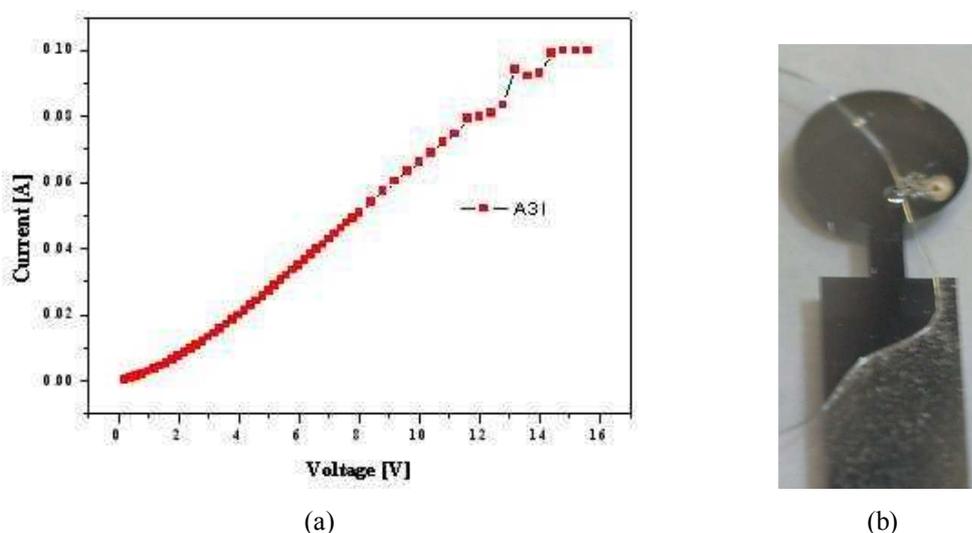


Fig. 5.15 Curva I-V (a) ad andamento resistivo e fotografia (b) di un dispositivo ricoperto dalla resina.

Ai dispositivi sono assegnati nomi univoci; ad es. per un dispositivo denominato **A1N**: “A” indica il substrato o campione, “1” indica il dispositivo, “N” la condizione di non incapsulamento (“I” per gli incapsulati).

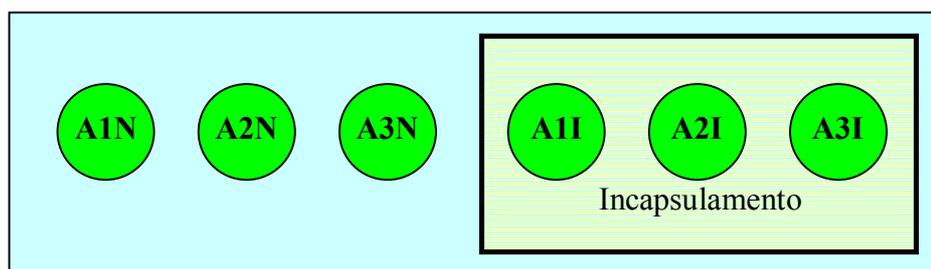


Fig. 5.16 Schema di un campione visto dal lato dell'incapsulamento.

Per ogni dispositivo si sono confrontate le curve I-V ed EL registrate in tempi diversi, in particolare si è valutato l'aumento della tensione di accensione nel tempo (Fig. 5.14).

Come detto, si è identificata una scala assoluta (Tass.) ed una relativa (Trel.). Questo ha consentito di graficare alcuni punti significativi al variare del tempo, ovviamente riferendosi al tempo assoluto per poter confrontare il comportamento dei diversi campioni.

Per la valutazione del comportamento dei dispositivi, sono state rappresentate:

- la variazione nel tempo del valore di elettroluminescenza valutato a 8V;
- la stessa variazione valutata a 12 V;
- la tensione che permette di ottenere un fissato valore di elettroluminescenza; per effettuare tale analisi in modo prolungato nel tempo, si è fissata la soglia a 1 cd/m² raggiungibile a basse tensioni o con dispositivi già invecchiati.

5.4.5. Risultati sperimentali

Di seguito sono presentati i dati di quattro set di campioni, A-B-C-D, di cui vengono riportati gli andamenti temporali dei parametri scelti come indicatori dell'aging (EL misurata a 8V; EL misurata a 12 V; tensione che genera una EL di 1 cd/m²).

Nel dettaglio, i dispositivi analizzati, per i suddetti campioni, sono:

Serie A: A1N, A2N, A3N, A2I.

Serie B: B1N, B2N, B3N, B2I, B3I.

Serie C: C1N, C2N, C3N, C2I.

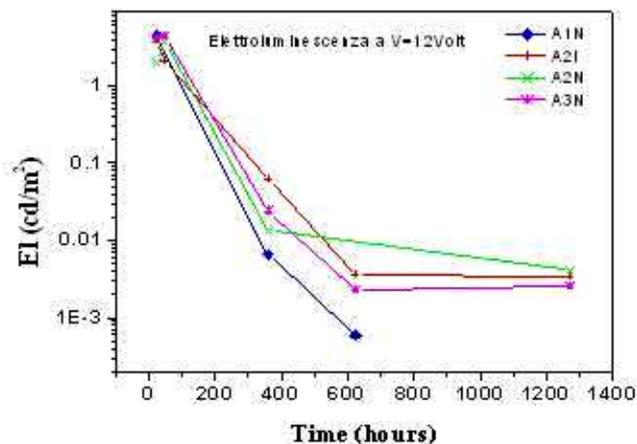
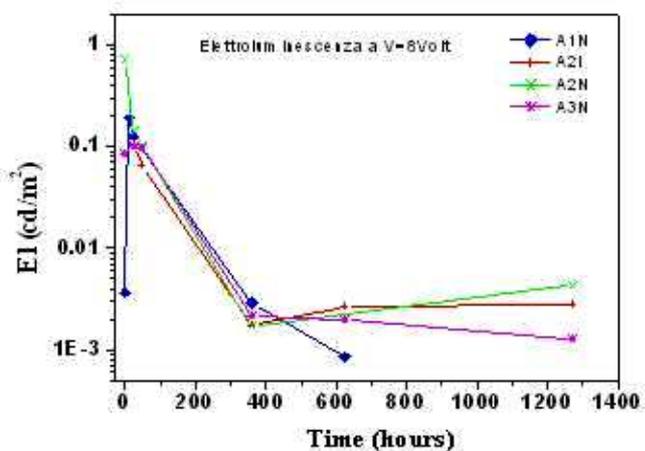
Serie D: D1N, D2N, D3N, D2I.

Sono esclusi i dispositivi ricoperti dalla resina epossidica sigillante di incapsulamento, che non hanno presentato elettroluminescenza.

Nella seguente tabella sono riportati gli spessori dei materiali utilizzati per i dispositivi.

ITO (nm)	TPD (nm)	Alq ₃ (nm)	Al (nm)
160	75	50	200

Serie A



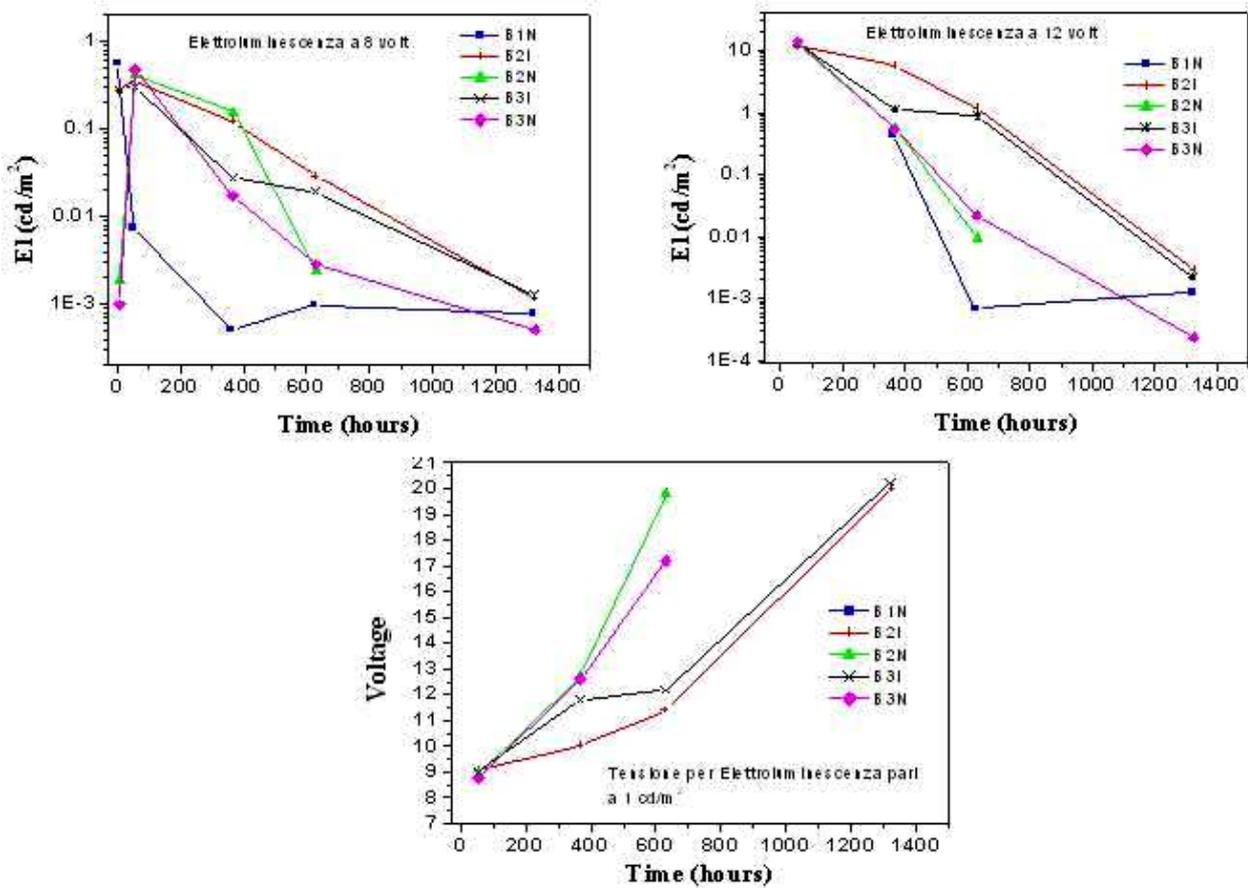
DATI ULTERIORI

Ore	A2I (cd/m ²)	A1N (cd/m ²)	A2N (cd/m ²)	A3N (cd/m ²)
350 (a 16V)	1.5	0.006	0.26	0.61

Per una tensione pari a 8 V, l'andamento dell'intensità luminosa in funzione del tempo non mostra differenze apprezzabili tra i dispositivi incapsulati e non incapsulati. Per valori superiori di tensione, ed in particolare pari a 12 V, si notano delle prestazioni nettamente migliori nei valori di elettroluminescenza del dispositivo incapsulato fino alle 400 ore.

Tutto questo viene avvalorato dalla tabella dei "dati ulteriori" dove il dispositivo incapsulato è stato l'unico a superare la soglia di 1 cd/m² a 16 V anche dopo 350 ore.

Serie B

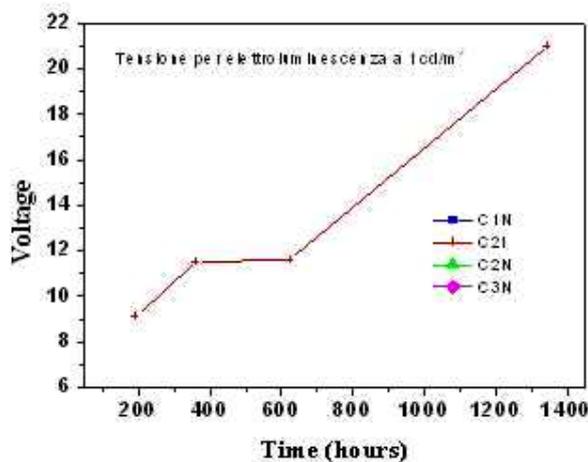
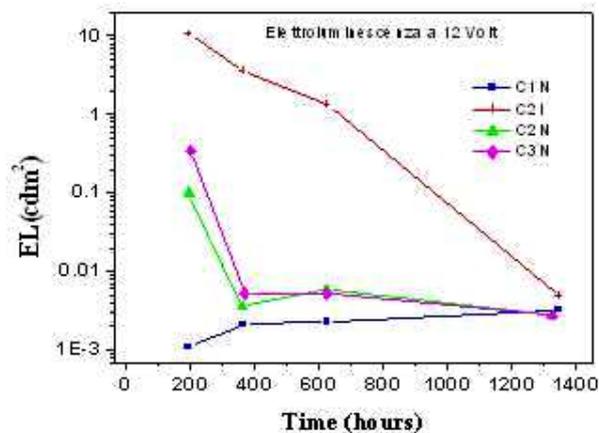
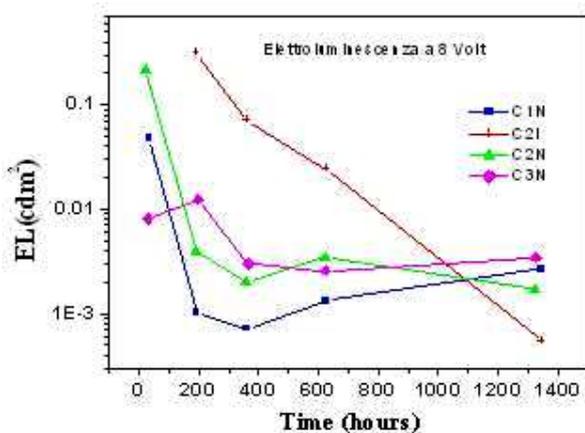


DATI ULTERIORI

Ore	B2I (cd/m ²)	B3I (cd/m ²)	B1N (cd/m ²)	B2N (cd/m ²)	B3N (cd/m ²)
360 (a 16 V)	90	25	0.45	10	10
1400 (a 20V)	0.982	0.85	0.0044	-	0.010

In questa serie, i dispositivi incapsulati hanno un andamento nelle prestazioni mediamente superiore. E' stato aggiunto un ulteriore grafico di tipo Tensione-Tempo, utilizzando la soglia di 1 cd/m² come riferimento, dove si nota un valore di tensione sempre più alto nei dispositivi non incapsulati. Dalla tabella, inoltre, si nota come anche dopo 1400 ore i dispositivi incapsulati sono gli unici che raggiungono valori molto prossimi ad 1 cd/m².

Serie C

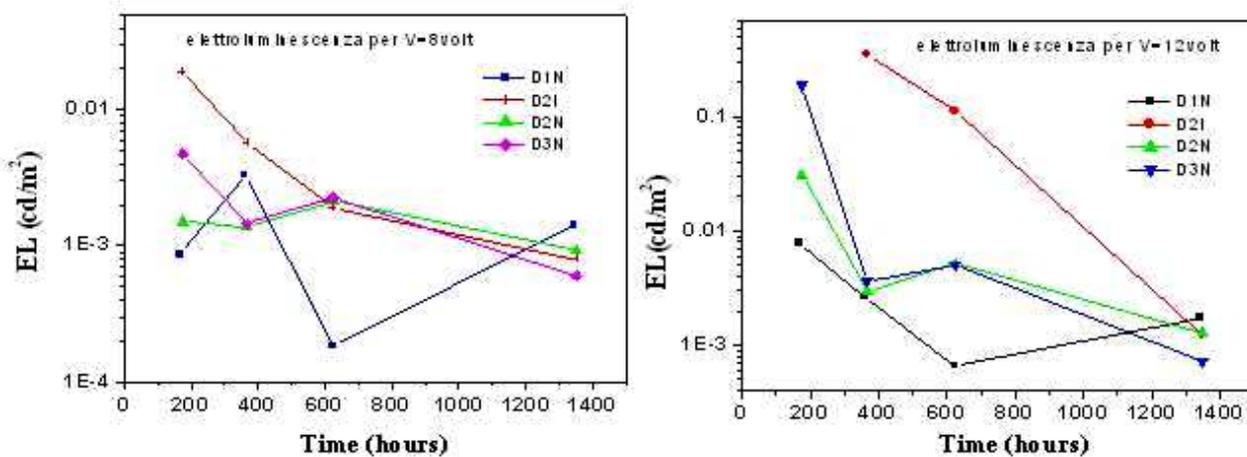


DATI ULTERIORI

Ore	C2I (cd/m ²)	C1N (cd/m ²)	C2N (cd/m ²)	C3N (cd/m ²)
360 (a 16 V)	57.66	0.00331	0.0046	0.00817
1350 (a 20V)	0.8326	0.00618	0.01514	0.02553

Così come per la serie B, si può constatare che, applicando anche una tensione pari ad 8V, i dispositivi incapsulati hanno prestazioni nettamente superiori. Nel grafico Tensione-Tempo e nella tabella si nota che l'unico dispositivo a superare la soglia di 1 cd/m² è il dispositivo incapsulato.

Serie D



DATI ULTERIORI

Ore	D2I (cd/m ²)	D1N (cd/m ²)	D2N (cd/m ²)	D3N (cd/m ²)
360 (a 16 V)	7.4	0.00503	0.00572	0.02992
1350 (a 20V)	0.01463	0.00175	0.00215	0.00191

In questo caso, l'andamento nelle prestazioni è molto simile a quello dei dispositivi della serie A. Infatti, vi è una sostanziale differenza nelle prestazioni solo ad una tensione pari a 12 V. Si nota dalla tabella che dopo 360 ore l'unico dispositivo a superare il valore di 1 cd/m² è ancora una volta quello incapsulato.

5.4.6. Analisi dei risultati

Come già anticipato, gli andamenti sopra riportati confermano che, probabilmente a causa di problemi legati alle prestazioni dell'evaporatore, l'ipotesi d'identità dei dispositivi realizzati non è completamente aderente alla realtà. Come si può notare anche i campioni ABCD, fabbricati all'interno dello stesso ciclo di evaporazione, hanno prestazioni differenti.

Ciò rende più complessa una comparazione generalizzata delle curve di aging. Tuttavia, appaiono evidenti alcuni andamenti generali.

In particolare abbiamo focalizzato l'attenzione sui campioni B2I, B3N, C2I. dei quali sono riportati i grafici che mostrano:

- a. valore di elettroluminescenza ottenuto alla tensione di 12 V;
- b. valore di tensione per cui si ottiene un'elettroluminescenza di 1 cd/m².

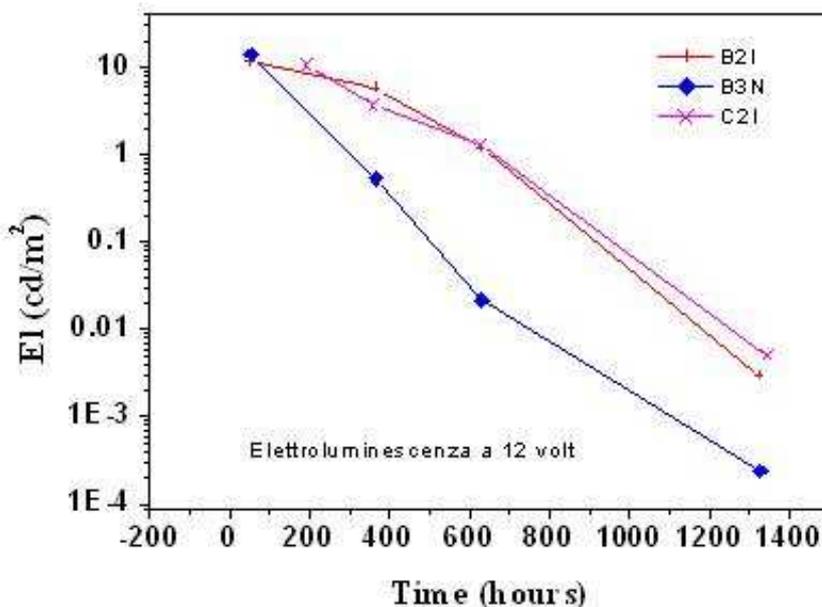


Fig. 5.17 Elettroluminescenza nel tempo per i tre dispositivi selezionati.

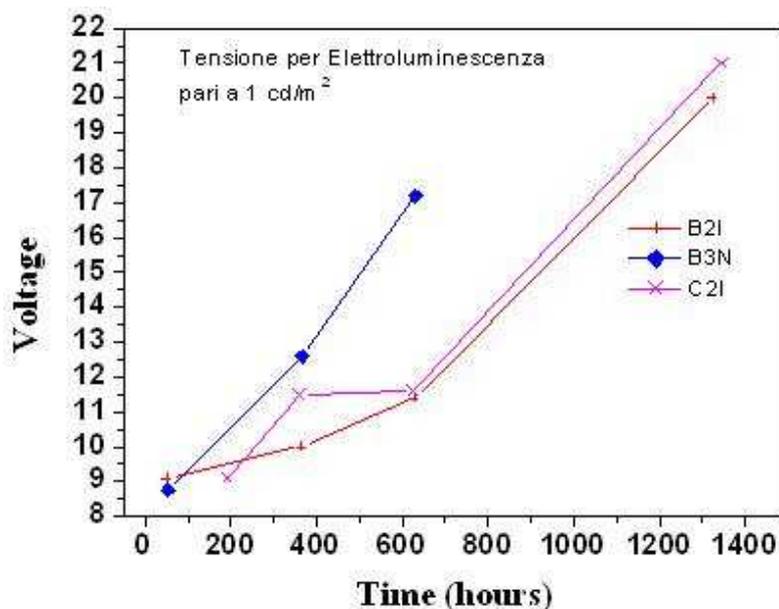


Fig. 5.18 Andamento nel tempo della tensione necessaria a generare una luminescenza di 1 cd/m².

Dai grafici presentati è evidente il peggioramento nel tempo delle prestazioni di tutti i dispositivi, ma anche la netta differenza di comportamento dei due dispositivi incapsulati rispetto al non incapsulato, il quale già dopo poche ore di esposizione all'atmosfera ha perso quasi completamente la propria luminescenza.

5.5. Effetti dell'aging: formazione di dark spot

Numerose indagini realizzate negli ultimi anni su OLED di diversa struttura, hanno posto in evidenza come la degradazione di questi dispositivi, quando si possano escludere effetti di riscaldamento locale in regimi di elevati campi applicati, sia sempre accompagnata dalla formazione e progressiva espansione di zone prive di elettroluminescenza dette “dark spot”. Lo sviluppo dei dark spot può arrivare a coprire la quasi totalità della superficie del dispositivo e l'elettroluminescenza si riduce a valori in pratica trascurabili (vedi capitolo 3, par. 3.3).

Molte sono le cause che sono state indicate per spiegare il fenomeno, ed ancora oggi non vi è unanime consenso intorno alla loro reale origine fisica. Tra le altre: difetti di fabbricazione con la presenza di pin-holes più sensibili agli effetti ambientali quali l'umidità [13][14][15] o la rugosità pronunciata dell'ITO usato come anodo, che dà luogo a reazioni chimiche altamente invasive all'interfaccia tra catodo e organico [16][17][18] e favorisce la successiva diffusione degli agenti degradanti nei materiali organici.

Tale fenomeno si manifesta sempre con la formazione di “bolle” sulla superficie del catodo, con la successiva “delaminazione” del metallo che non aderisce più all'organico sottostante. Esso è stato ampiamente osservato anche nei nostri dispositivi, come mostrato nelle seguenti immagini della superficie del catodo per dispositivi incapsulati e non (Fig. 5.19). Nel caso non incapsulato, la presenza di “bolle” sul catodo risulta molto maggiore del caso incapsulato, a conferma del diverso livello di degradazione che le due tipologie di dispositivi subiscono, dovuta alla diversa interazione che essi hanno con l'ambiente esterno.

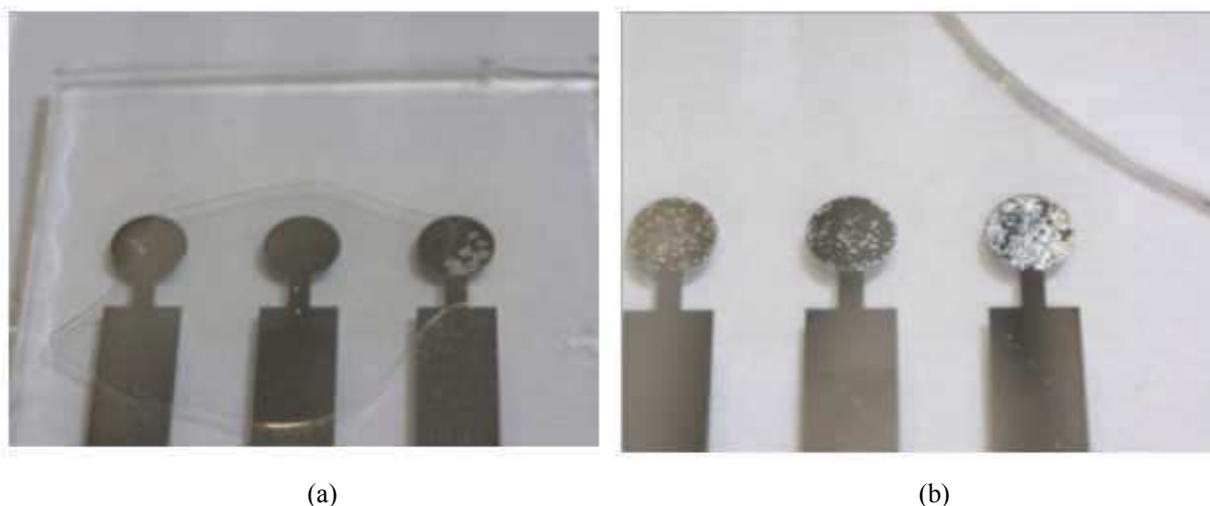


Fig. 5.19 Foto di dispositivi Incapsulati (a) e Non Incapsulati (b)

L'aspetto di queste bolle e le loro dimensioni, da alcuni micron a decine di micron, è stata valutata anche attraverso ingrandimenti ottici (Fig. 5.20) e foto SEM (Fig. 5.21). Questi

risultati confermano che per realizzare dispositivi con vita media lunga, è necessario isolarli dagli agenti ambientali.

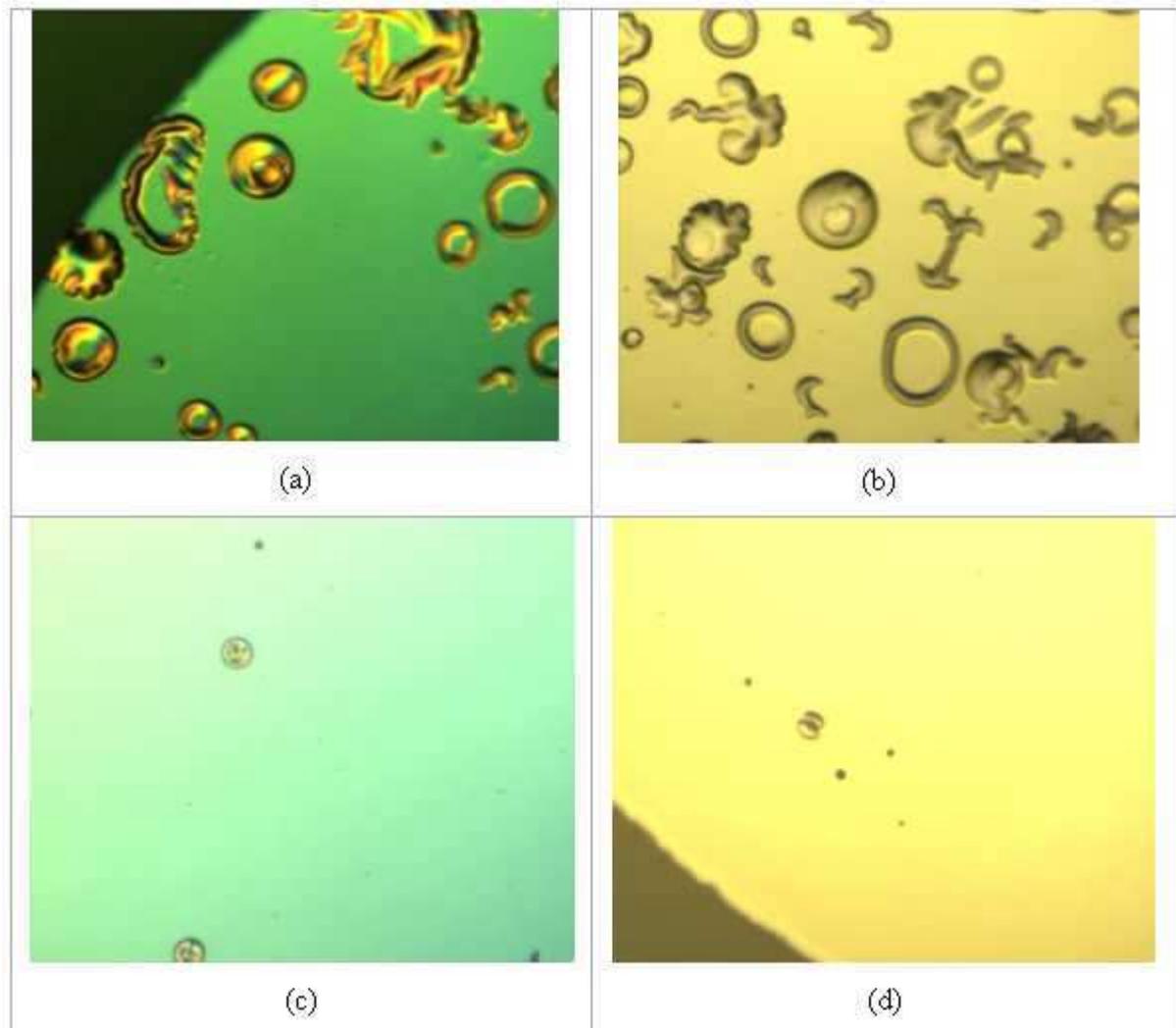


Fig. 5.20 Foto Ottiche: superficie del catodo in alluminio per dispositivi non incapsulati (a, b) ed incapsulati (c, d).

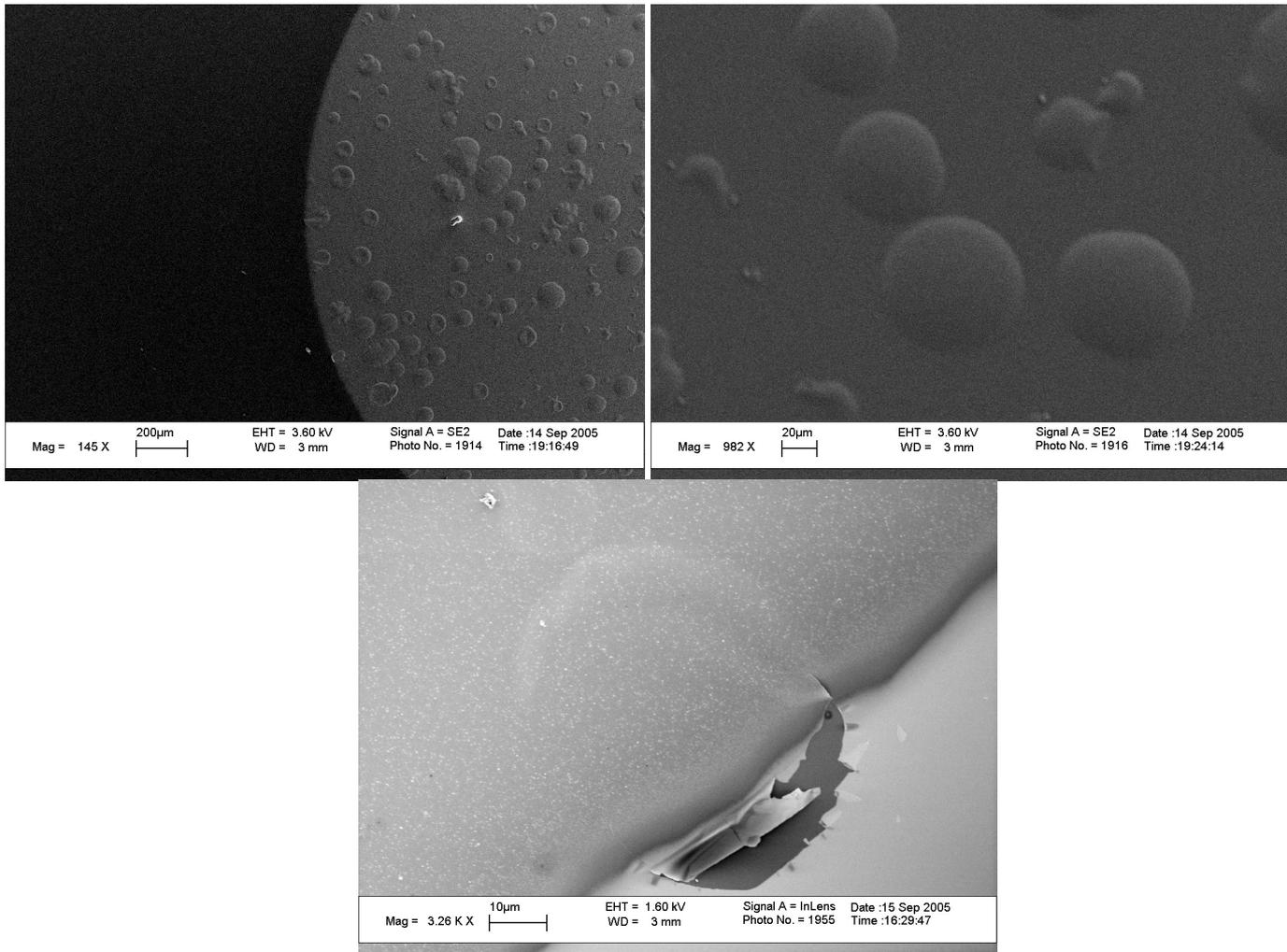


Fig. 5.21 Delaminazioni del catodo all'indagine SEM per dispositivi non incapsulati.

In conclusione, con la strumentazione attualmente a disposizione per il processo di incapsulamento, siamo riusciti ad aumentare il tempo di vita dei nostri dispositivi.

Le curve delle seguenti figure testimoniano come l'incapsulamento rallenti la degradazione soprattutto nella fase iniziale laddove essa sembra essere molto rapida. Il decadimento rapido delle prestazioni nelle prime ore di vita dei dispositivi è rilevato anche in letteratura [19]

Si possono notare le diverse pendenze delle curve di elettroluminescenza nel tempo (Fig. 5.22b) che, in scala logaritmica, sono circa lineari per i dispositivi incapsulati (curva nera) e presentano un rapido decadimento per i non incapsulati (curva rossa).

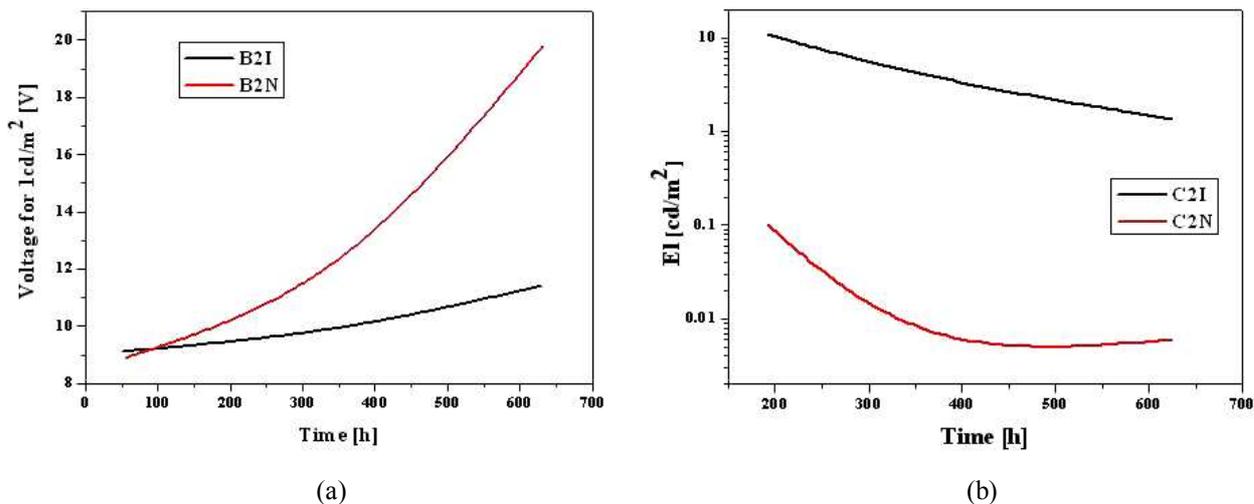


Fig. 5.22 Andamenti temporali della tensione per ottenere 1 cd/m² e dell'elettroluminescenza per due coppie di dispositivi incapsulato e non.

I dispositivi realizzati hanno prestazioni di elettroluminescenza iniziali comparabili con i dati presenti in letteratura per dispositivi analoghi.

I limiti delle attuali attrezzature disponibili, responsabili di una residua esposizione all'aria dei campioni, riducono comunque la vita dei dispositivi che dopo circa 1500 ore presentano valori di elettroluminescenza praticamente trascurabili.

Ciò indica la necessità di esplorare anche nuove strategie di incapsulamento nell'ottica di una industrializzazione del processo produttivo degli OLED e della loro integrazione con una matrice attiva di pilotaggio.

5.6. Bibliografia

- [1] Ling S. F. et al., “Understanding dark spot formation and growth in organic Light-emitting devices by controlling pinhole size and shape”, *Adv. Funct. Mat.* (2002), Vol.12, Pg.513.
- [2] Kim J. et al., “Nature of non emissive black spots in polymer light-emitting diodes by in-situ micro-Raman spectroscopy”, *Adv. Funct. Mat.* (2002), Vol.14, Pg.206.
- [3] Ke L. et al., “Degradation and failure of Organic light-emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* (2002), Vol. 12, Pg. 2195.
- [4] Burrows P. E. et al., “Reliability and degradation of organic light emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* (1994), Vol. 65 Pg. 2922.
- [5] Lewis J. S., Weaver M. S., “Thin-film Permeation-barrier Technology for flexible organic light-emitting devices”, *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics* (2004), Vol. 10, Pg. 45.
- [6] Paetzold R. et al., “Permeation rate measurement by electrical analysis of calcium corrosion”, *Rev. Sci. Instrum.* (2003), Vol. 74, Pg.5148.
- [7] McDonald W. A., “Engineered films for display technologies”, *J. Mater. Chem.* (2004), Vol. 14, Pg. 4.
- [8] S A.Wilson, G. M. Maistros and R W Whatmore, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 175–182.
- [9] *Synthetic metals*, 102 (1991) pp.1034-1037.
- [10] *Phys. stat. sol. (a)* 200, No. 2, (2003) 388–392.
- [11] G. Gu and S. Forrest; “Design of Flat-Panel Displays Based on Organic Light-Emitting Devices”, *IEEE J. Sel. Top. Quant. El.* 4 (1), 83 (1998).
- [12] *Advanced Functional Materials* (2001), 11, 116.
- [13] *Thin Solid Films* 325 (1998) 175.
- [14] *Solid State Electronics* 48 (2004) 2085.
- [15] *Synthetic Metals* 122 (2001), 49.
- [16] Aziz et al, *Applied Physics Letters*, vol. 72 pp 2642-2644, 1998.
- [17] P. E: Burrows et al, *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 2922 – 2924, 1994.
- [18] D. Kolosov et al, *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 3242 – 3247, 2001.
- [19] *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 2922.
- [20] Zoran D. Popovic and Hany Aziz “Reliability and Degradation of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs)”, *IEEE J. Sel. Top. Quant. El.* 8 (2), 362-371 (2002).

Conclusioni

L'attività di ricerca svolta ha avuto come obiettivo la realizzazione e caratterizzazione di dispositivi elettroluminescenti organici (OLED) e quindi l'ottimizzazione dei processi di deposizione di film sottili di materiali organici e metallici di cui sono composti.

Partendo dai risultati presenti in letteratura, sono state affrontate le problematiche legate alle tecnologie di fabbricazione dei dispositivi elettroluminescenti proponendo in molti casi soluzioni innovative.

Sono state realizzate varie tipologie di OLED su vetro utilizzando differenti materiali, geometrie, dimensioni, configurazioni. La bontà dei processi è stata testata anche su substrati polimerici e su aree fino a 4 cm². Le performance dei dispositivi sono rimaste invariate in termini di tensione di accensione ed efficienza di luminescenza.

Per quanto riguarda i dispositivi basati su materiali a basso peso molecolare, è stata condotta un'analisi sui singoli materiali per testare l'efficacia dei processi di deposizione dei singoli strati. Si sono realizzate diverse configurazioni per i dispositivi luminescenti, al variare della geometria, del processo di fabbricazione, dei materiali usati. In particolare, si è verificata con successo la possibilità di ottenere dispositivi organici luminescenti in diverse regioni dello spettro visibile (verde e rosso), che è requisito indispensabile per realizzare dei display a colori.

Per i dispositivi OLED polimerici, uno dei polimeri maggiormente studiati è stato il PVK di cui si sono state analizzate tecniche e condizioni di deposizione, caratterizzazioni del materiale, proprietà di trasporto elettrico. Un risultato notevole è stato quello di ottenere, utilizzando questo materiale, un dispositivo luminescente nel blu, laddove si sono realizzati dispositivi a basso peso molecolare luminescenti nel verde e nel rosso. In tal modo risulta disponibile la terna di pixel per la fabbricazione di un display full color RGB.

I dispositivi sono stati migliorati, in termini di efficienza e tensione di accensione, grazie all'inserimento di strati iniettori di lacune, precisamente PEDOT e PANI. Questi strati facilitano l'iniezione di lacune dall'anodo allo strato trasportatore di lacune. I risultati ottenuti confermano la bontà della scelta e sono incoraggianti per quanto riguarda la possibilità di ulteriori miglioramenti.

I processi ottenuti costituiscono anche un'innovazione di tipo tecnologico, dato che con il patterning della polianilina, descritto nel lavoro, è possibile evitare la fotolitografia dell'ITO sottostante. Nel quadro di scelte innovative si inserisce anche lo studio di dispositivi luminescenti nel blu realizzati con polimeri di nuova sintesi e con miscele di polimeri.

Sono inoltre stati implementati diversi modelli di letteratura allo scopo di analizzare le caratteristiche corrente-tensione ed elettroluminescenza-tensione dei nostri dispositivi e individuare in tal modo possibili tecniche di ottimizzazione di processo.

Una particolare menzione meritano i progressi realizzati per quello che riguarda l'aumento del tempo di vita dei dispositivi stessi. Di fatto, la commercializzazione degli OLED al momento ha come maggiore ostacolo la velocità con cui tali dispositivi si degradano se esposti all'aria.

Gli sforzi spesi per un efficace incapsulamento hanno consentito di rallentare il processo di degradazione soprattutto nella fase iniziale, dove esso sembra essere più rapido.

La durata del dispositivo può essere migliorata non solo con la sua passivazione ma, in tal senso, anche agire sugli elettrodi può essere efficace. L'ottimizzazione dello strato di ITO permette di ottenere un miglioramento di circa un ordine di grandezza, mentre la sostituzione del catodo di alluminio è condizione necessaria per ulteriori progressi.

Al momento i risultati sembrano essere limitati dalle capacità delle attrezzature disponibili, che non permettono di evitare un'esposizione residua all'aria dei campioni ottenuti. Nonostante ciò, si sono ottenuti dispositivi con una vita media di circa 1500 ore. È evidente che un miglioramento delle condizioni di esposizione all'aria durante il processo di fabbricazione può condurre a risultati assolutamente competitivi; è, quindi, necessario esplorare nuove strategie di incapsulamento nell'ottica di una industrializzazione del processo produttivo degli OLED e della loro integrazione con una matrice attiva di pilotaggio.

In sintesi, si può sicuramente affermare che sia stata messa a punto una tecnologia di fabbricazione di dispositivi elettroluminescenti a base organica, come testimoniano i risultati ottenuti che si inseriscono nel panorama internazionale della ricerca sui display organici soprattutto per quanto riguarda la bassa tensione di accensione dei dispositivi, l'innovazione dei processi di patterning (definizione) dei materiali organici e del processo di incapsulamento.

L'attività svolta si inserisce in un contesto molto più ampio finalizzato alla realizzazione di un minidisplay organico completo, con circuiti di pilotaggio in silicio policristallino e potenzialmente industrializzabile.

Gli sviluppi dell'attività nell'immediato futuro riguardano principalmente la sintesi di materiali innovativi con migliori efficienze di luminescenza e con possibilità di variare la lunghezza d'onda di emissione, nuovi metodi di incapsulamento per OLED su substrato flessibile, una migliore comprensione dei meccanismi di trasporto tramite modelli teorico-analitici più completi che tengano conto delle interfacce metallo-organico ed infine l'integrazione dei dispositivi OLED con l'elettronica di pilotaggio realizzata in tecnologia Thin Film Transistor (TFT) in silicio policristallino.

RINGRAZIAMENTI

Non sarebbe stato possibile affrontare il lavoro di dottorato senza il sostegno delle persone che ho avuto accanto.

Ringrazio Ruggero Vaglio per quanto ha fatto dalla mia tesi di laurea ad oggi, per essere stato presente sempre, nelle piccole e nelle grandi difficoltà, per gli insegnamenti scientifici e per i consigli che non ha mai mancato di elargirmi.

Carla Minarini che con professionalità ha seguito la mia attività in ENEA, supportandomi sempre nelle difficoltà. La sua presenza mi ha permesso di svolgere il lavoro con serenità.

Alfredo Rubino, che mi ha guidata durante in lavoro in ENEA. Grazie per le discussioni tecniche, l'affetto ed i rimproveri che mi hanno fatto riflettere e migliorare.

Grazie a Paolo Tassini per l'infinita disponibilità, l'integrità, la professionalità e la competenza tecnica; grazie per l'amicizia, per avere risolto problemi di ogni tipo, per aver trovato i lati positivi nei momenti difficili, per avere letto e rivisto tutta la tesi!

Grazie a Mario Barra, che, soprattutto nell'ultimo anno, con grande competenza, mi ha aiutata nelle misure, nell'interpretazione dei dati, nella stesura della tesi.

Grazie a Dario della Sala per avermi permesso di svolgere in piena autonomia l'attività sperimentale in ENEA.

Grazie ad Antonio Cassinese, per avere messo a disposizione competenze, laboratori e strumentazioni del dipartimento di fisica ogni volta che ce n'è stato bisogno.

Un ringraziamento particolare va alle persone che lavorano con me: Emma Romanelli (*Emmuzzza*), Giovanna Salzillo (*neomamma*), e Andrea Basco (*Andrew, vicepresidente*).

Grazie per avere svolto con me l'attività sperimentale, per avere scritto insieme non so più quanti report, per aver messo a disposizione le vostre competenze. Grazie per il supporto e l'affetto mostratomi!

Grazie a Paolo Vacca, inventore con Mario Barra del "*maglione*" da 15", per avere spinnato non so più quanti campioni; a Domenico Palumbo per l'aiuto sulle misure e sui modelli di trasporto; a Pasquale D'Angelo per le misure sul PVK in ENEA ed al Dipartimento di Fisica; un grazie particolare va a Giuseppe Nenna per le misure ottiche ed elettriche, i grafici e per avere risolto i problemi dell'ultimo momento.

Grazie a Maria Viviana Volpe per l'affetto, la disponibilità e le discussioni di chimica.

Grazie a Maria Fortuna Bevilacqua per aver condiviso tutti i momenti di questa fantastica avventura.

Il ringraziamento maggiore va ai miei genitori e a mia sorella, che da sempre mi sostengono e mi aiutano con mille premure.