



UNIVERSITÀ DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

*Studio del funzionamento e delle tecnologie di fabbricazione
di LED Organici*

Laureando:

Stefano SQUARCINI

Relatore:

Prof. Andrea CESTER

Anno Accademico 2010/2011

Indice

1	Introduzione	5
2	Struttura e Funzionamento	7
2.1	Struttura di base degli OLED	7
2.2	OLED Multilayer	11
2.2.1	Buffer Layers	11
2.3	Principio di Funzionamento	12
2.3.1	Trasporto di carica nei materiali organici	12
2.3.2	Trasporto di carica negli Oled: meccanismo di ricombinazione e emissione luminosa	14
3	Materiali e Metodi di fabbricazione	19
3.1	Dispositivi molecolari (SM-OLED)	19
3.2	Metodi di fabbricazione di dispositivi molecolari	21
3.3	Dispositivi polimerici	22
3.4	Metodi di fabbricazione di dispositivi polimerici	25
3.5	Materiali per dispositivi OLED a fosforescenza	27
4	Implementazioni e applicazioni degli OLED	29
4.1	OLED top-emitting e OLED bottom emitting	29
4.2	Efficienza e prestazioni	34
4.3	Applicazioni commerciali e mercato	38
5	Limiti e vantaggi della tecnologia OLED	41
5.1	Meccanismi di degradazione	41
5.2	Vantaggi e svantaggi della tecnologia OLED	43
5.3	Sviluppi futuri	45
	Bibliografia	47

Capitolo 1

Introduzione

In questo documento verranno trattati i principi di funzionamento basilari dei diodi organici emettitori di luce (OLED), i loro metodi e materiali di fabbricazione, con uno sguardo importante anche al mercato e alle applicazioni pratiche di questa tecnologia. Tra i dispositivi elettro-ottici basati su materiali organici la tecnologia OLED si colloca sicuramente tra le più promettenti in questo settore. C'è stata recentemente un' 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 per il funzionamento fisico di strutture così particolari. Gli OLED (Organic Light-Emitting Diode) sono infatti la tecnologia principale utilizzata nella nuova generazione di display per computer, televisioni e piccoli dispositivi tascabili. Il fascino che queste ricerche hanno suscitato fin da subito è dovuto a molti potenziali vantaggi, che permettono la produzione di display sottili, leggeri e ad alta risoluzione. Il termine OLED viene usato come termine generico per indicare tutti i tipi di LED (Light-Emitting Diode) costituiti da materiali organici, a prescindere dal materiale utilizzato. A causa della natura monopolare degli strati di materiale organico, i display OLED conducono corrente solo in una direzione, comportandosi quindi in modo analogo a un diodo; di qui il nome di O-LED, per similitudine coi LED. Gli OLED sono entrati nel mercato principalmente come sostituti degli LCD (Liquid Cristal Display) grazie a molte delle loro caratteristiche di cui parleremo nel dettaglio più avanti. La luminosità, la leggerezza e la flessibilità sono alcuni dei vantaggi di questi dispositivi, che al momento sono visti come degli "apripista" all'utilizzo di prodotti realizzati con dispositivi elettronici organici, che potrebbero gradualmente sostituire l'elettronica basata sul silicio che fino ad oggi conoscevamo.

La storia degli OLED ha inizio circa 40 anni fa grazie al lavoro pionieristico di Martin Pope e dei suoi collaboratori che scoprirono l'elettroluminescenza (EL) in semiconduttori organici. L' elettroluminescenza consiste nell'emissione di luce da parte di un materiale attraverso il quale venga fatta scorrere una corrente elettrica, e questo fenomeno venne osservato per la prima volta in singoli cristalli di antracene, posti tra due elettrodi. L'elettroluminescenza associata ad una grande corrente, e generata attraverso l'imposizione di un alto potenziale agli elettrodi, aveva energia sufficiente da eccitare otticamente l'antracene. Per registrare un'emissione però era necessario imporre un potenziale superiore a 400 V. Questa scoperta fu accolta con scarso interesse perché i prototipi dei dispositivi elettroluminescenti necessitavano di un alto voltaggio e avevano una vita breve. Per la fabbricazione di dispositivi elettroluminescenti, furo-

no scelti i materiali organici per la loro alta efficienza quantica di fluorescenza e per la loro emissione nel visibile, che li rendeva idealmente sfruttabili in display a colori. Lo sviluppo risultò difficoltoso perché l'iniezione di carica nei cristalli organici richiedeva sempre un alto voltaggio. Gli studi si concentrarono nel tentativo di abbassare il voltaggio necessario per avere una risposta luminosa. Negli anni '70 si riuscì ad ottenere per la prima volta EL imponendo un potenziale di 100 V, per avere una luce significativa era però necessario un potenziale superiore e l'efficienza di conversione era bassa (meno del 0.1%). L'argomento comunque non destò particolare interesse 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 1982 è stata riportata emissione di EL utilizzando un voltaggio inferiore a 30V, ma l'efficienza era dello 0.05 %; altri lavori successivi riportarono prestazioni simili a quella descritta. Questi svantaggi iniziali furono superati dai risultati riportati nel 1987 da Tang e VanSlyke che riuscirono a ideare un dispositivo organico a film sottile con una nuova struttura che richiedeva un basso voltaggio e da cui si otteneva un'alta luminosità. Le celle elettroluminescenti organiche costruite fino a quel momento usavano un singolo strato di materiale organico posto tra due elettrodi. I nuovi dispositivi erano costituiti da un doppio strato di film organico sottile, con uno strato con capacità solo di trasportatore monopolare. Iniziò così uno studio più assiduo per trovare migliori alla struttura complessiva del dispositivo luminescente. Da questo tipo di dispositivo, in cui la struttura era formata solo da due strati organici ci furono diversi tentativi di miglioramento. La configurazione migliore, valida tutt'oggi, prevede la separazione delle funzioni di iniezione di carica, trasporto di carica ed emissione luminosa, solo così si sono ottenuti miglioramenti notevoli dei dispositivi OLED. Per migliorare la stabilità strutturale degli strati organici, si pensò di passare da molecole a macromolecole, questo portò alla nascita dei PLED, che sono ancora oggi i dispositivi più diffusi in questo campo.

Capitolo 2

Struttura e Funzionamento

2.1 Struttura di base degli OLED

Come anticipato precedentemente i primi dispositivi OLED che sono stati costruiti usavano un singolo strato di materiale organico. Un tipico OLED single layer, consiste di un catodo metallico (ad esempio Calcio, Alluminio, Bario), uno strato organico semiconduttore che consente il trasporto di elettroni e delle lacune, e di un anodo trasparente, di solito fatto di ITO (ossido di Indio e Stagno) immobilizzati in un materiale trasparente come il vetro o un polimero flessibile. Sotto l'azione di un certo voltaggio, gli elettroni sono iniettati dal catodo verso il LUMO¹ dello strato organico adiacente, mentre l'anodo inietta delle lacune nell'HOMO² sempre del materiale organico. Gli elettroni e le lacune si muovono attraverso lo strato organico fino a ricombinarsi dando origine ad un "eccitone", il quale ha la capacità di rilassarsi dallo stato eccitato verso lo stato fondamentale con l'emissione di luce.

Per rendere possibile il funzionamento del dispositivo con un'efficienza accettabile gli strati organici degli elettrodi devono essere scelti opportunamente per favorire:

- l'iniezione di cariche alle interfacce elettrodo-organico
- il trasporto dei portatori fino alle regioni di ricombinazione e 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. Lo strato trasportatore di lacune, che è posto a contatto 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 nell'anodo. Lo stesso discorso è applicabile allo strato trasportatore di elettroni per quanto riguarda il trasporto delle cariche negative e la loro iniezione all'interfaccia con il catodo. Il contatto tra i due strati organici infine, deve essere un sito favorevole alla ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e, di conseguenza, all'elettroluminescenza. La configurazione a singolo layer quindi, per quanto sia molto più semplice presenta due svantaggi principali, rispetto a quella a doppio layer. Il primo è che con un solo materiale si hanno meno parametri su cui agire per l'ottimizzazione del dispositivo. Il materiale organico quindi dovrebbe essere adatto sia a ricevere elettroni

¹Lowest Unoccupied Molecular Orbital, orbitale molecolare a più bassa energia non occupato

²Highest Occupied Molecular Orbital, orbitale molecolare a più alta energia occupato

dal catodo che a ricevere lacune dall'anodo, e dovrebbe avere mobilità elevata per entrambi i portatori. E' immediato ipotizzare che un solo materiale difficilmente possa essere allo stesso tempo un buon trasportatore di elettroni e di lacune. Il secondo svantaggio consiste nel fatto che non si hanno giunzioni nel dispositivo, e quindi non si ha la possibilità di andare a modificare i livelli energetici HOMO e LUMO in modo da confinare i portatori lontano dagli elettrodi (Fig 2.1), a discapito dell'efficienza.

Nel dispositivo monolayer quindi, anche se i livelli dello strato organico e degli elet-

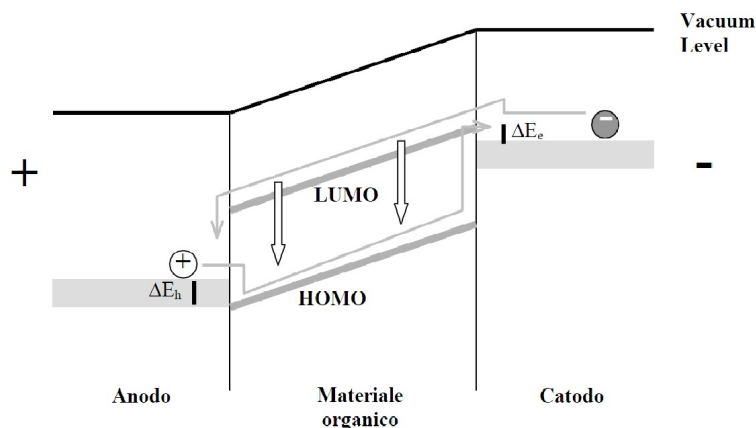


Figura 2.1: Schema energetico di un OLED monolayer

trodi permettono una buona iniezione di carica, è assente il bilanciamento della carica. In sostanza viene a mancare la zona di ricombinazione. Quello che succede è che un gran numero di portatori attraversa tutto il dispositivo da un elettrodo all'altro senza incontrare una carica di segno opposto per ricombinarsi e dare luogo all'emissione. Inoltre, in questi dispositivi, se la ricombinazione elettrone-lacuna avviene nelle vicinanze di uno degli elettrodi, si va in contro al pericolo di spegnimento (quenching) dell'eccitone. Questo significa che può scorrere molta corrente senza produrre elettroluminescenza e di conseguenza l'efficienza del dispositivo è molto ridotta. La struttura a singolo layer venne quindi velocemente abbandonata.

I nuovi dispositivi costruiti dal 1987 in poi, dopo gli studi di Tang e Van Slyke erano costituiti da un doppio strato di materiale organico, uno predisposto per ricevere lacune, l'altro per ricevere elettroni, in modo da migliorarne l'efficienza. Questi nuovi dispositivi OLED erano composti da:

- vetro trasparente, sfruttato come substrato di deposito per gli altri strati, e tale da permettere il passaggio della radiazione luminosa;
- un anodo costituito da un elettrodo di ossido di Indio e Stagno (detto ITO, Indium-Tin-Oxide);
- un primo strato organico con funzione di trasportare lacune e non elettroni (HTL);
- un secondo strato organico con funzione di emettitore e trasportatore di elettroni (ETL);
- un catodo costituito da una lega di magnesio e argento.

Nella figura successiva si può osservare uno schema basilare della sua configurazione:

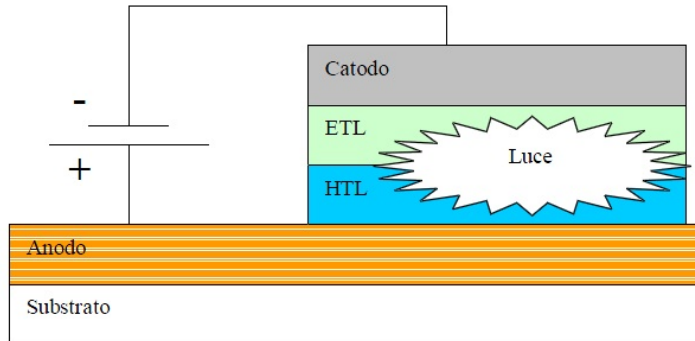


Figura 2.2: Struttura base dell'OLED bilayer

Quando tra i due elettrodi si applica una differenza di potenziale l'anodo immette lacune nel dispositivo e il catodo inietta elettroni. E' evidente quindi che i due layer organici siano costituiti da semiconduttori organici nei quali il trasporto di carica è dovuto rispettivamente a lacune e elettroni. Questi sono indicati in figura con le sigle HTL (Hole Transport Layer) ed ETL (Electron Transport Layer). I due diversi 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. Come nello schema single layer, 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. 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 (Fig 2.3).

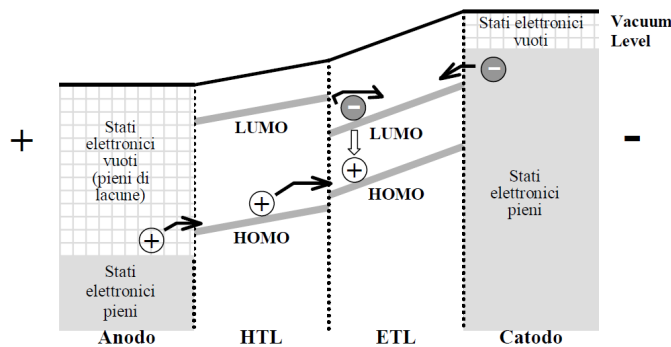


Figura 2.3: Configurazione ottimale dei livelli energetici, per favorire la ricombinazione dei portatori, la figura indica anche lo shift dei livelli dovuta all'applicazione di potenziale elettrico

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. Una situazione tipica invece è quella in cui 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 nelle varie figure 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. È da notare infine che sia la ricombinazione e l'emissione (che tratteremo meglio più avanti) avvengono nell'ETL, e non nell'HTL; si preferisce infatti 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, 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. Riassumendo le caratteristiche energetiche ottimali secondo cui bisogna scegliere gli strati organici sono:

HTL:

- livello HOMO basso (per consentire il passaggio di lacune nell'ETL)
- livello LUMO alto (per favorire il confinamento degli elettroni nell'ETL)
- elevata mobilità per le lacune

ETL:

- livello HOMO alto (per consentire il passaggio di lacune dall'HTL)
- livello LUMO basso (per favorire il confinamento degli elettroni nell'ETL)
- elevata mobilità per gli elettroni

Gli studi più importanti sono improntati quindi a trovare migliorie alla struttura complessiva e ai materiali del dispositivo luminescente. Da questo tipo di dispositivo appena descritto, in cui la struttura era formata solo da due strati organici ci furono diversi tentativi di miglioramento. Le evoluzioni successive di questo sistema furono:

- aggiungere dei dopanti fluorescenti allo strato emettitore
- inserire uno strato aggiuntivo di emettitore dopato.

Con il termine dopante in questo caso si indica l'aggiunta allo strato organico di una molecola colorante con appropriati livelli energetici per la modulazione del colore emesso. I dopanti, presenti in concentrazioni basse, intrappolano gli eccitoni e prevengono l'autoquenching dello strato luminescente. La configurazione migliore, valida tutt'oggi, prevede la separazione delle funzioni di iniezione di carica, trasporto di carica ed emissione luminosa, solo così si sono ottenuti miglioramenti notevoli dei dispositivi OLED.

2.2 OLED Multilayer

Alternativamente ai dispositivi monolayer e ai dispositivi bilayer, è possibile pensare per l'OLED anche una configurazione a tre (o più) strati. Nella struttura tri-layer lo strato luminescente non è più l'ETL, ma un terzo strato posto tra l'HTL e l'ETL. La funzione di questo nuovo terzo strato è esclusivamente quella di agire come sito per la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna. Il vantaggio di una tale realizzazione è che permette di ottimizzare separatamente le funzioni di trasporto di carica e di emissione di luce, perché sono affidate a layer diversi. Così, il materiale emettitore può essere scelto per ottimizzare l'efficienza del dispositivo o per scegliere altre caratteristiche importanti come ad esempio il colore di emissione. Gli strati HTL e ETL possono invece essere ottimizzati esclusivamente per il trasporto delle cariche, garantendo buona mobilità ai portatori di carica, e consentendo il trasporto di carica dagli elettrodi allo strato luminescente. Ovviamente tali vantaggi sono ottenuti a scapito di una maggiore complessità realizzativa.

2.2.1 Buffer Layers

Nel paragrafo precedente è stato mostrato come per lo strato HTL sia necessario trovare un compromesso tra due esigenze che richiedono caratteristiche opposte per il livello energetico HOMO. Da un lato, si vorrebbe avere un livello HOMO basso in energia, per non ostacolare il passaggio delle lacune dall'HTL all'ETL, condizione che favorirebbe l'efficienza della ricombinazione. Dall'altro lato, 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, è difficilmente conciliabile con l'esigenza di avere un grande numero di lacune iniettate dall'anodo all'HTL. La soluzione del problema risiede nella possibilità di agire sulla barriera di iniezione, essendo possibile lavorare sul materiale a contatto con l'HTL. Come già detto precedentemente il materiale generalmente usato per l'anodo degli OLED è l'Ossido di Indio e Stagno (ITO), materiale contemporaneamente conduttore e trasparente (la trasparenza del materiale è una caratteristica fondamentale per consentire alla luce prodotta di essere emessa verso l'esterno del dispositivo). Un modo per aumentare la funzione lavoro ³ dell'ITO e quindi di ridurre la barriera per l'iniezione di lacune è sottoporre la superficie a uno speciale trattamento (ossidazione in plasma, o trattamento UV in ozono), che portano la sua funzione lavoro a circa 5 eV, che però è ancora un valore troppo basso per la maggior parte dei materiali usati come HTL. Per cui, per risolvere il problema, si preferisce depositare un ulteriore strato intermedio tra anodo e HTL, uno strato iniettore di lacune (HIL, Hole Injection Layer) che abbassi la barriera di energia in questa interfaccia come mostrato in figura 2.4. Teoricamente lo stesso discorso potrebbe applicarsi anche all'altra interfaccia tra catodo ed ETL, in cui si potrebbe frapporre uno strato iniettore di elettroni per abbassare un'altra barriera. Nella pratica questa soluzione è molto meno praticata rispetto a quella dello strato iniettore di lacune. Infatti un buon ETL deve avere un livello LUMO basso, sia per l'iniezione dal catodo che per il confinamento degli elettroni al contatto con l'HTL. Queste due esigenze non sono in conflitto, e non è necessario cercare nessun compromesso. Nonostante questo la riduzione della barriera per l'iniezione di elettroni potrebbe comunque costituire un vantaggio per l'efficienza del dispositivo e per motivi economici. L'inserimento di uno strato iniettore di elettroni (EIL) permetterebbe di

³Il termine funzione lavoro riferito a elemento in fase solida è equivalente al termine "energia di ionizzazione", riservato alle specie chimiche in fase gassosa.

risparmiare ad esempio sulla scelta dei materiali per il catodo, ma essendo un'esigenza assai meno stringente dello strato iniettore di lacune, si preferisce ad evitarne l'impiego. Si tende quindi a evitare di complicare la struttura del dispositivo con uno strato in più, che potrebbe peggiorarne le prestazioni e le caratteristiche sotto altri aspetti come rugosità o riflessioni interne, oltre ad aggiungere un ulteriore step nel processo di fabbricazione.

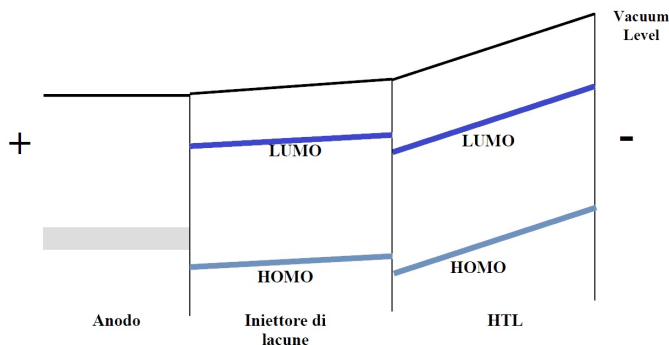


Figura 2.4: Lo strato iniettore di lacune abbassa la barriera tra HTL e anodo; l'HTL non può essere usato direttamente come HTL perché ha un livello lumo troppo basso e non bloccherebbe gli elettroni nell'ETL.

2.3 Principio di Funzionamento

2.3.1 Trasporto di carica nei materiali organici

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. Gli atomi di carbonio possono subire anche altre forme di ibridizzazione degli orbitali, ad esempio quando si forma un doppio legame C=C, un legame può essere di tipo σ e l'altro di tipo π . La cosiddetta ibridizzazione sp^2 , produce tre orbitali planari sp^2 e lascia invariato l'orbitale 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 . Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio, in cui legami singoli e doppi si alternano, si parla di sistemi coniugati⁴, 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

⁴Un sistema coniugato è un sistema costituito da coppie di legami π alternati a legami σ .

delocalizzazione degli elettroni dei legami π .

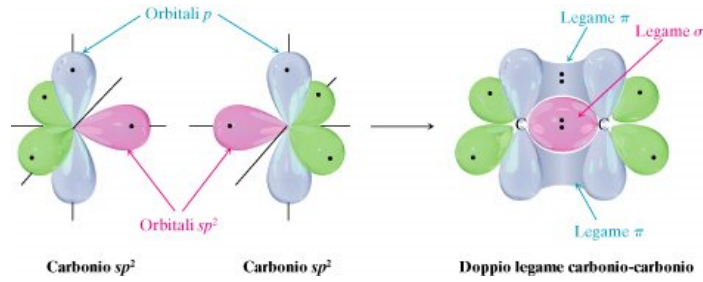


Figura 2.5: Formazione del doppio legame C=C con un legame di tipo σ e l'altro di tipo π

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” (hopping) 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. Il polarone, in analogia ai portatori di carica nei semiconduttori inorganici, può essere visto come un portatore di carica libero di muoversi all'interno della catena polimerica in cui ha avuto origine. Poiché in un semiconduttore organico sono presenti più polaroni che cariche libere, la mobilità del materiale organico, e quindi la sua conducibilità, è fortemente limitata dalla presenza di queste particelle. Nella descrizione con polaroni, il trasporto di carica avviene mediante il “salto” (hopping) della carica da una catena all'altra, seguito dalla creazione di un difetto geometrico nella catena che accetta la carica, e un corrispondente annichilimento del difetto di polarone nella catena che dona la carica. Ad esempio secondo il modello Miller-Abrahams, il rate di hopping da uno stato occupato i a uno stato non occupato j , separati da un'energia $\epsilon_j - \epsilon_i$ e da una distanza R_{ij} è descritto da:

$$W_{ij} = v_0 e^{-2\Gamma R_{ij}} \begin{cases} e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/(k_b T)} & \epsilon_i > \epsilon_j \\ 1 & \epsilon_i < \epsilon_j \end{cases} \quad (2.1)$$

in cui Γ^{-1} dipende dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda degli stati in questione, v_0 pre-fattore determinato per via sperimentale, e k_b è la costante di Boltzmann. Da questa formula si nota che a seconda del grado di disordine strutturale e energetico del sistema, i portatori possono “saltare” con maggiore facilità tra stati a distanza elevata ma con un'energia di attivazione bassa piuttosto che tra stati vicini ma con energia di attivazione elevata. La formazione di un polarone produce quindi un cambiamento dei livelli di energia del sistema coniugato. Quest'ultimo, come abbiamo visto, è normalmente caratterizzato da un “energy gap” (Eg) che separa la banda di valenza (HOMO) dalla banda di conduzione (LUMO). 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.

2.3.2 Trasporto di carica negli Oled: meccanismo di ricombinazione e emissione luminosa

L'emissione luminosa negli OLED è una conseguenza della ricombinazione tra elettroni e lacune in prossimità della regione di giunzione. Il meccanismo di ricombinazione tuttavia non è semplice come potrebbe essere nel caso di un semiconduttore inorganico. 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 questo semplice annichilimento. Nei semiconduttori organici, quando lacuna e elettrone si incontrano 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 il vero e proprio annichilimento. Successivamente lo stato eccitato decade verso lo stato fondamentale, che corrisponde alla vera e propria ricombinazione, al passaggio dell'elettrone nell'HOMO annichilendosi con la lacuna. L'emissione luminosa non avviene 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 del gap tra HOMO e LUMO, cioè è un livello discreto. Pertanto, la frequenza di emissione del materiale luminescente è sempre minore di quella che competerebbe alla pura transizione dell'elettrone da LUMO a HOMO (la cosa implica anche che l'energia del fotone emesso è sempre minore a quella della gap tra i livelli HOMO e LUMO).

Efficienza quantica. L'efficienza quantica è un parametro fondamentale degli OLED ed è determinato da diversi fattori. 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. Essendo l'efficienza quantica di un OLED intrinsecamente legata al trasporto di carica, i successivi paragrafi riguardanti il comportamento dei portatori di carica verranno trattati anche in funzione dell'efficienza.

Iniezione di carica e formazione degli eccitoni

Il primo passo nel funzionamento dell'OLED è l'iniezione di elettroni e lacune. Il fattore fondamentale che determina l'efficienza è la quantità di portatori che si ricombinano a formare l'eccitone (che chiameremo parametro γ) e possiamo vederlo come il numero di eccitoni formati diviso il numero di portatori iniettati. 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). Definendo il fattore γ come il rapporto tra il numero apparente di cariche

iniettate nel dispositivo, che è misurato sperimentalmente dalla corrente I_{totale} che scorre nel circuito, e il numero di coppie elettrone-lacuna, che è stimato attraverso la corrente I_r scomparsa nel dispositivo, si ha:

$$\gamma = \frac{I_r}{I_{totale}} \quad (2.2)$$

La quantità di lacune ed elettroni iniettati da un anodo e un catodo è indicata con I_h e I_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 I'_h e I'_e .

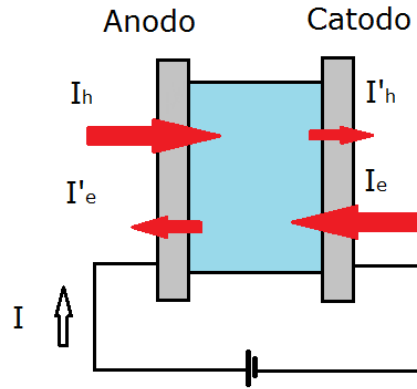


Figura 2.6: Bilancio delle correnti in un OLED, per valutazione dell'efficienza.

Dalla figura si può vedere che:

$$I_r = I_e - I'_e = I_h - I'_h \quad (2.3)$$

Non esiste una relazione per trovare I_r , ma è possibile fare alcune considerazioni sulle regioni di ricombinazione delle cariche per vedere come varia l'efficienza γ . 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 $I_{totale} = I_r$ e $\gamma = 1$. D'altra parte, se la maggior parte degli elettroni attraversa il dispositivo senza ricombinarsi mentre tutte le lacune iniettate si ricombinano $I_e \gg I_h$ e $I_r = I_h \ll I_e = I_{totale}$; quindi $\gamma \ll 1$.

Emissione del fotone

Gli stati eccitati neutri, prodotti dalla ricombinazione elettrone-lacuna, si distinguono in singoletto (Spin totale = 0) e tripletto (Spin totale = 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. Per cui 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). Al contrario gli eccitoni di tripletto 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. Pertanto, possiamo dire che gli eccitoni di tripletto sono persi per quanto riguarda l'emissione luminosa. 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; 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. In genere si definisce come η , la frazione di eccitoni di singoletto che decadono radiativamente e che quindi contribuiscono all'emissione luminosa (efficienza quantica di fluorescenza). Nonostante esistano dei materiali in cui il valore di η è prossimo a 1, in genere negli attuali OLED questo valore è compreso tra 0,15 e 0,6. Il prodotto tra η e l'efficienza di produzione degli elettroni di singoletto (che come abbiamo visto non supera lo 0,25) è detto efficienza quantica di elettroluminescenza.

Per una trattazione più precisa, bisogna aggiungere che in realtà esiste anche la possibilità di ottenere emissione luminosa per fosforescenza (da eccitoni di tripletto). Solo che l'efficienza di fosforescenza è in genere bassissima, e quindi normalmente trascurabile per la maggior parte dei dispositivi organici. Nonostante questo in alcuni sistemi organici il meccanismo di fosforescenza 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). Per aumentare l'efficienza di elettroluminescenza la scelta più logica sarebbe 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, è possibile un trasferimento di energia dal secondo al primo. Anche con questa tecnica però, dal momento che solo gli stati di singoletto inducono l'emissione di fluorescenza, 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. Una soluzione per superare il limite dello 0.25 è quello di utilizzare come emettitore dei complessi contenenti un lantanide⁵ e che sono formati essenzialmente da un legante e uno ione. Questi complessi sono caratterizzati dal fatto che, per effetto della ricombinazione elettrone-lacuna, quando si formano stati eccitati di singoletto e di tripletto del legante, lo stato di singoletto decade in quello di tripletto. Dopodiché lo ione centrale viene eccitato per effetto del trasferimento di energia intramolecolare dallo stato di tripletto eccitato più basso

⁵I lantanidi sono un gruppo di elementi chimici con numero atomico compreso tra 57 e 71, che costituiscono le cosiddette "terre rare". Una delle loro caratteristiche principali è proprio la luminescenza, sfruttata anche per la costruzione di schermi televisivi, prima dell'avvento dei display di nuova generazione.

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.

Estrazione del fotone

Con l'efficienza di elettroluminescenza siamo arrivati all'emissione di luce. 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 verso l'esterno. In altre parole, una parte della radiazione emessa dagli eccitoni che decadono potrebbe andare perduta per perdite interne al dispositivo, come le riflessioni interne. La quantità η_2 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. Le perdite per riflessioni in questi dispositivi sono proporzionali a n , indice di rifrazione dei materiali in gioco (perdite di Fresnel). Stimando $n \cong 1.6$ per molti materiali organici, si ha che queste perdite sono circa del 20% ,quindi approssimativamente in questa fase si ha un'efficienza η_2 pari a circa l'80%.

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.
4. Formazione di eccitoni di singoletto e di tripletto.
5. Decadimento radiativo degli eccitoni di singoletto allo stato fondamentale con emissione di un fotone.
6. Trasporto del fotone all'esterno del dispositivo.

I primi cinque stadi contribuiscono all'efficienza quantica interna di elettroluminescenza. 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:

$$\eta_{ext} = \eta_{int}\eta_2 \quad (2.4)$$

L'efficienza quindi risulta essere un problema chiave nei led organici, non solo perchè strettamente collegata al consumo di potenza,ma anche perchè influisce sul tempo

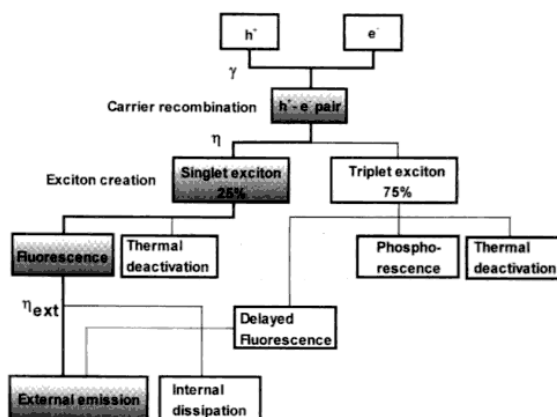


Figura 2.7: Una rappresentazione schematica dei processi elementari del trasporto e della ricombinazione di carica, della produzione di eccitoni, e dell'emissione luminosa.

di vita dei dispositivi, poiché la possibilità di far funzionare il dispositivo con una potenza di alimentazione più bassa (a parità di luminanza emessa), fa diminuire il riscaldamento ohmico e aumenta il tempo di vita dell'OLED.

Capitolo 3

Materiali e Metodi di fabbricazione

Come ricordato già nel Capitolo 2, 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 da Tang e Van Slyke per le piccole molecole e da Burroughes per i polimeri. Nella ricerca di nuovi materiali bisogna tenere conto di molti parametri a seconda degli strati che si vogliono realizzare. Negli strati utilizzati per il trasporto dei portatori ad esempio bisogna tenere conto soprattutto della mobilità che hanno i portatori all'interno del materiale in questione, e delle barriere energetiche che si formano nel contatto tra i vari layer. Al contrario per i materiali emettitori i fattori d'interesse sono soprattutto la lunghezza d'onda a cui avviene l'emissione, i tempi di vita e la resa quantica. Per gli OLED sono necessari emettitori efficienti che coprano il range di emissione dei tre colori primari: blu (450-470 nm), verde (500-550 nm) e rosso (650-700 nm). La combinazione di questi tre colori permette di riprodurre tutto lo spettro del visibile. Illustreremo in questo capitolo alcuni dei moltissimi aspetti legati ai diversi approcci tecnologici ed alle diverse configurazioni a livello di materiali per l'OLED, nell'ottica del loro utilizzo nei display .

3.1 Dispositivi molecolari (SM-OLED)

I dispositivi SM-OLED furono le prime strutture a led organici mai sviluppate. OLED di una certa efficienza utilizzando solo piccole molecole organiche furono sviluppati per la prima volta da Tang alla Eastman Kodak. Il termine SM-OLED è una sigla che sta per Small Molecules Organic Light Emitting Device. La tecnologia delle piccole molecole prevede l'uso di monomeri ed oligomeri ¹ quali strati attivi dei dispositivi, in genere per tutte le funzionalità del dispositivo. Con le considerazioni fatte nel capitolo 2, i materiali per questi tipi di led organici vengono scelti in base a considerazioni energetiche, dovendo favorire l'iniezione di lacune dall'anodo all'HTL e di elettroni dal catodo all'ETL e, in corrispondenza della giunzione, favorita l'iniezione di un portatore di carica in una direzione e ostacolato l'altro portatore di carica nella direzione opposta. I materiali che vengono riportati come quelli solitamente utilizzati

¹Un monomero è un atomo o una piccola molecola che può legarsi chimicamente ad altri monomeri per formare un polimero. Un oligomero è una molecola che consiste in alcuni monomeri uniti.

nella realizzazione di OLED mostrano che le barriere in corrispondenza delle giunzioni metallo/organico e organico/organico sono sempre bloccanti. Tuttavia l'asimmetria delle barriere determina la diffusione di un portatore nella regione dove 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. Per l'anodo viene scelto quasi sempre l'ITO (Indium Tin Oxide), che realizza un buon contatto iniettando 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. Inoltre l'ossido di indio e stagno per le sue proprietà di conduzione (resistività circa $10^{-4} \Omega \text{ cm}$) e trasparenza (oltre il 90% di trasmittanza nel visibile), proprietà fondamentale per OLED in configurazione bottom-emitting di cui parleremo più avanti; per la sua funzione lavoro piuttosto alta (4.7 eV) permette un buon accordo con le bande energetiche dell'HTL per l'iniezione di lacune. Per lo strato HTL invece il materiale più utilizzato è la TPD², un composto organico ad ampio gap energetico (circa 3.2 eV). La mobilità delle lacune in tale strato risulta nell'intervallo $10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Come strato ETL generalmente viene individuato l' Alq_3 ³. Si tratta del materiale più usato come trasportatore di elettroni e strato emettitore. Questo perché l' Alq_3 è termicamente e morfologicamente stabile, facilmente sintetizzato, ha buone proprietà di emissione ed è un buon trasportatore di elettroni con mobilità dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$; il suo gap energetico è di 2.7 eV. Eventualmente, lo strato di Alq_3 emettitore può essere drogato, sia per aumentarne l'efficienza sia per cercare di ottenere emissioni a diversi colori. Per il catodo, per semplificare il processo, spesso viene utilizzato l'alluminio, metallo facilmente lavorabile e con funzione di lavoro non troppo alta, 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. La TPD e l' Alq_3 sono materiali organici costituiti da singole molecole, la cui struttura molecolare è descritta nella figura sottostante (Fig. 3.1 e 3.2). L' Alq_3 risulta ancora uno dei migliori composti utilizzati come trasportatori di carica ma anche come emettitori. I suoi principali pregi tecnologici sono:

- notevole stabilità termica;
- facilità di sintesi e di purificazione;
- elevata stabilità morfologica che consente di poterlo evaporare in maniera sicura all'interno del layer;
- forma chimica tale da evitare la formazione di "eccimeri".

Tutte queste caratteristiche confermano come questa molecola sia considerata ancora un valido trasportatore di elettroni, con caratteristiche di rinforzo per lo strato di emissione. Inoltre, dopandolo con litio e altri metalli alcalini, impiegati come assistenti nell'iniezione di elettroni, si è in grado di abbassare sensibilmente il voltaggio di funzionamento dei dispositivi. Non va però dimenticato che Alq_3 e derivati possono mostrare anche alcuni difetti tra cui scarsa efficienza quantica, bassa mobilità, band gap medio-alto, possibilità di incenerimento e sublimazione dopo alcuni cicli di lavoro. Per ovviare a questi inconvenienti sono in corso degli studi per ottenere prodotti simili all' Alq_3 , con maggiore efficienza e stabilità.

²[N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine]

³[Tris(8-hydroxyquinolinolato)aluminium]

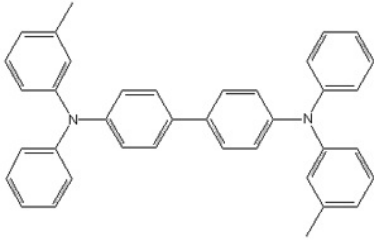


Figura 3.1: Struttura molecolare della TPD

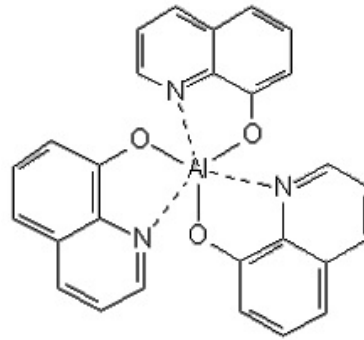


Figura 3.2: Struttura molecolare dell' Alq_3

Ragionando sulle energie dei livelli, nella stessa figura sottostante (Fig 3.3) sono mostrate anche le altezze delle barriere di potenziale che si creano nelle zone di giunzione. Come si vede, all'interfaccia TPD/ Alq_3 si ha, effettivamente, una barriera per le lacune che devono passare dalla TPD all' Alq_3 , 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' Alq_3 .

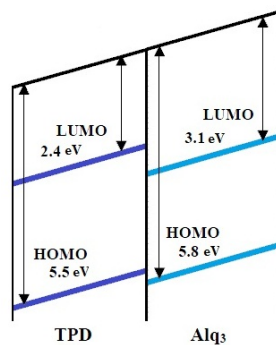


Figura 3.3: Gap energetici nella giunzione tra TPD e Alq_3

Questa struttura rappresenta il dispositivo SM-OLED più semplice realizzabile. 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.

3.2 Metodi di fabbricazione di dispositivi molecolari

Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti i materiali più utilizzati per gli strati organici degli SM-OLED sono la TPD e l' Alq_3 . 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 e potendo depositare anche più sostanze contemporaneamente (coevapora-

zione) 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 crogiolo resistivo (Tungsteno, Molibdeno, e altri) 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 crogiolo, formando un film sottile. La distanza tra il crogiolo ed il substrato dipende da due diverse esigenze: l'uniformità del film e il rate di crescita. I materiali organici hanno basse temperature di fusione o sublimazione e quindi necessitano per la loro evaporazione di operare a potenze di lavoro basse. 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. I rate di crescita dipendono dal materiale evaporato. Nei materiali organici, essendo appunto "delicati", si richiedono rate di crescita molto bassi, dell'ordine generalmente di 1-2 Å/s. 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 di dimensioni adatte per contenerli. Un problema di queste sostanze è una certa instabilità termodinamica, dovuta alla bassa temperatura di transizione vetrosa⁴ 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. 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 kV, viene indirizzato da un campo magnetico sul materiale da evaporare posto in un crogiolo. La tecnica e-beam è troppo invasiva perché possa essere utilizzata nel caso degli organici, generalmente la si adoperava per i metalli. Lo svantaggio principale del processo di produzione della tecnologia SM-OLED consiste negli alti costi di processo legati all'uso di strumentazione da alto vuoto (10^{-7} - 10^{-8} mbar), che rende svantaggiosa la produzione su larga scala di questi dispositivi.

3.3 Dispositivi polimerici

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 e in polimeri coniugati. 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 a basso peso molecolare tendono però a ricristal-

⁴La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è un valore che rappresenta la temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso

lizzare 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 rivestimento per rotazione (spin coating) da soluzioni organiche, al fine di ottenere film di alta qualità e di spessore controllato. Per questi motivi si realizzano i dispositivi OLED anche tramite impiego di materiali polimerici (detti PLED-Polymer Light Emitting Diode) o comunque combinando layer polimerici con layer a basso peso molecolare. Per quanto riguarda anodo e catodo i materiali utilizzati sono più o meno gli stessi che si usano per gli SM-OLED, di cui si è parlato prima. Al contrario per la realizzazione dei layer organici sono diversi. Per lo strato emettitore di lacune (HTL) il polimero più comune utilizzato è il poli (N,vinilcarbazolo) detto PVK. Il PVK storicamente uno dei primi semiconduttori polimerici organici ed è di sicuro uno dei primi materiali polimerici per il quale è stata osservata sia la fotoconduttività che l'elettroluminescenza. Grazie a queste due proprietà il PVK può essere usato sia come strato trasportatore di lacune, sia come strato emettitore. Il PVK si presenta trasparente alla luce e solido a temperatura ambiente. 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). In genere i dispositivi a singolo strato (ITO/PVK/Catodo) presentano delle efficienze di emissione inferiori rispetto ai multistrato, e quindi si cerca di migliorare l'interfaccia ITO-PVK tramite l'inserimento di uno strato iniettore di lacune (HIL), utilizzando il PVK non come strato luminescente ma come strato trasportatore di lacune (HTL) ed inserendo uno strato di Alq_3 come strato luminescente ad alta efficienza (ITO/PVK/ Alq_3 /Catodo). Come si vede in figura nel dispositivo PVK/ Alq_3 per le lacune che devono passare dal PVK all' Alq_3 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' Alq_3 , la ricombinazione e l'emissione luminosa nel verde.

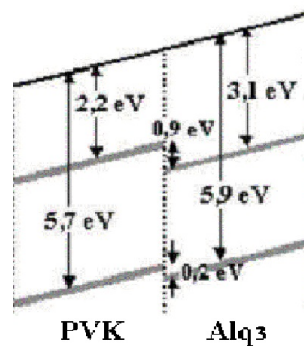


Figura 3.4: Gap energetici nella giunzione tra PVK e Alq_3

Un altro polimero da sempre molto utilizzato negli Oled è il poli(p-fenilenevinilene) (PPV). Nelle prime applicazioni di questo polimero nell'ambito degli OLED, emetteva luce giallo-verde ad un potenziale di 14 V con un'efficienza di 0,05%. Poiché questo

polimero non è solubile, viene steso da soluzione un suo precursore solubile che, con trattamento ad alta temperatura in atmosfera reattiva, forma il PPV. Questo polimero ed i suoi derivati sono tutt'ora tra i più studiati ed efficaci, nel campo delle macromolecole, come materiali per Oled. I moltissimi derivati sono stati sintetizzati allo scopo di modificarne le proprietà elettroniche (spettro di emissione, affinità elettronica e potenziale di ionizzazione), ed aumentarne la solubilità. Altre classi di polimeri coniugati interessanti sono i polifluoreni (PF), omo e copolimeri, che hanno buona stabilità chimica e termica ed emettono nella zona spettrale del blu. Anche i politiofeni sono estremamente stabili e, in particolare i polialchiltiofeni (PAT), hanno buone proprietà di conduzione delle cariche.

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 per l'HIL che descriveremo in questa relazione sono principalmente due (che sono anche i più usati): la polianilina, denominata PANI, ed il poli(3,4)etilendioossitiofene/polistirenesulfonato (PEDOT/PSS), usualmente chiamato PEDOT. Tra i polimeri conduttori, la polianilina ha avuto molta attenzione grazie alla sua facile preparazione, alla sua buona stabilità ambientale e all'alta conducibilità. 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. Poiché la funzione lavoro della polianilina è più alta di quella dell'ITO (5.2 eV dell'ITO contro i 4.8 eV del PANI), 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. E' stato identificato, infatti, che l'ossigeno rilasciato dall'ITO determina un meccanismo di degradazione del dispositivo, causato dall'ossidazione del polimero coniugato a contatto. Questa degradazione dello strato attivo è parzialmente mitigata dalla presenza della polianilina che funge da "buffer". La polianilina si presenta in varie forme che differiscono per il livello di ossidazione e per le grosse differenze di conduzione. La polianilina in questo tipo di utilizzo viene opportunamente drogata attraverso acidi protonici, come l'acido camphor sulfonico. Il drogaggio oltre a convertire la PANI nella forma metallica, rende la polianilina solubile in comuni solventi organici. In questo modo la polianilina può essere depositata da soluzione mediante spin-coating.

Il poli(3,4)etilendioossitiofene/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

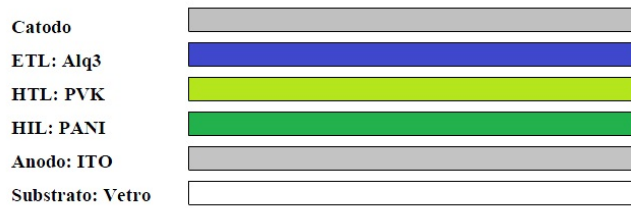


Figura 3.5: Schema dei vari strati costituenti un PLED con polianilina come HIL

proprietà fisiche delle interfacce. Infatti, come detto in precedenza nel caso della polianilina, l'instabilità composizionale dell'ITO può provocare una possibile diffusione di ossigeno nel polimero, causandone la degradazione del tempo di vita.

3.4 Metodi di fabbricazione di dispositivi polimerici

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).

Lo spin-coating 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. Il processo di spinning può infatti essere ricondotto a due fasi fondamentali; nella prima le forze viscoso influenzano il comportamento della soluzione, nella seconda la tensione di vapore del solvente determina la formazione del film organico.

Deposizione del PVK mediante spin-coating. Il PVK è un polimero dall'elevata stabilità termodinamica, che si presta molto bene alla deposizione mediante tecniche di spin-coating per la produzione di film sottili (in ambito OLED e non solo). Questo processo garantisce al film buone caratteristiche elettro-conduttive senza provocare alterazioni della struttura e del peso molecolare del polimero. Per cominciare si pone lo spinner in una camera pulita. Viene poi testata la solubilità del PVK a differenti concentrazioni in diversi solventi organici adatti al processo di spin coating (ad esempio tetracloroetano, diclorometano, clorobenzene, cloroformio ecc.). Dopo aver identificato le migliori condizioni per la realizzazione di film di elevata qualità, è vengono eseguite una serie di prove di spinning al fine di ottenere una curva di calibrazione, per regolare il rapporto velocità di spinning/spessore del film che vogliamo ottenere. Le prove in genere vengono effettuate variando la velocità di rotazione e mantenendo invariate accelerazione e tempo. Dopo aver ottenuto i film, questi ultimi vengono analizzati per valutarne spessore e rugosità (con un microscopio a forza atomica). I film vengono poi sottoposti 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 (nell'ordine di decine di nanometri) il processo dura qualche ora, mentre per film aventi

spessore variabile nell'ordine di qualche micrometro il processo può durare anche più di 12 ore. Per questioni di ottimizzazione dell'efficienza negli OLED, i film possono essere successivamente analizzati per determinare le loro caratteristiche ottiche e elettriche. Ad esempio possono essere eseguiti degli spettri di assorbimento per individuare la lunghezza d'onda di eccitazione del PVK, prove di fotoluminescenza e misure di resistività. A seconda del dispositivo che si vuole realizzare, a singolo strato (ITO/PVK/Catodo) o multistrato (ITO/PVK/ Alq_3 /Catodo), il processo di lavorazione non cambia 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 del materiale che fungerà da catodo, mentre nella struttura a doppio strato, sul PVK si deposita per evaporazione termica l' Alq_3 e poi l'elettrodo di catodo. I contatti metallici giocano un ruolo fondamentale per la determinazione del trasporto intrinseco di ogni materiale organico. Vengono in genere provati molti materiali (ad esempio Oro, Argento, Alluminio), e si sceglie quello che meglio accorda il valore della sua funzione lavoro con il livello HOMO del PVK, e quindi favorisce l'iniezione delle lacune. Le barriere alle interfacce tra layer e elettrodi possono essere anche di una certa rilevanza (nell'ordine dell'elettronvolt) ma possono in ogni caso essere ridotte mediante alcuni accorgimenti consistenti nell'utilizzo di speciali contatti costituiti da leghe o da multistrati. Un problema della tecnica dello spin coating 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.

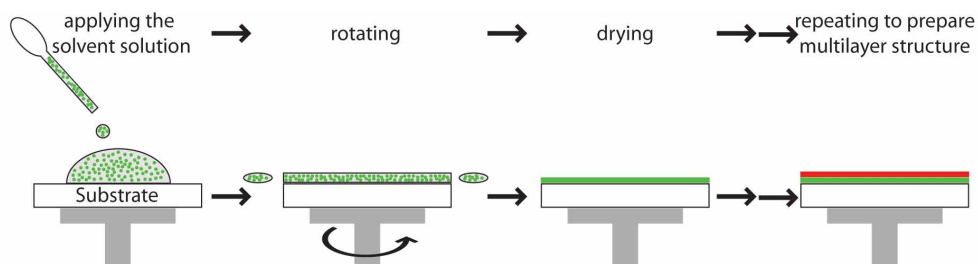


Figura 3.6: Schema che illustra i vari step dello spin-coating

Deposizione con tecnica Ink-jet. Un'altra tecnica molto utilizzata per la deposizione di materiali polimerici è la tecnica ink-jet. 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, depositando nei punti desiderati il layer organico di trasporto e il layer emettitore. 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). Vi sono due principali metodi di deposizione per inkjet printing: il tipo piezoelettrico e il tipo acustico. Esiste anche un metodo termico di stampa, ma non viene utilizzato nel campo organico perché il calore degrada molto facilmente gran parte dei materiali coinvolti. Una stampante a getto permette di creare un pattern sul materiale desiderato attraverso l'espulsione di minuscole gocce di "inchiostro" (ink), una alla volta, da un foro, ed è in grado di muoversi in due dimensioni a circa 1 mm dal substrato. Nel metodo

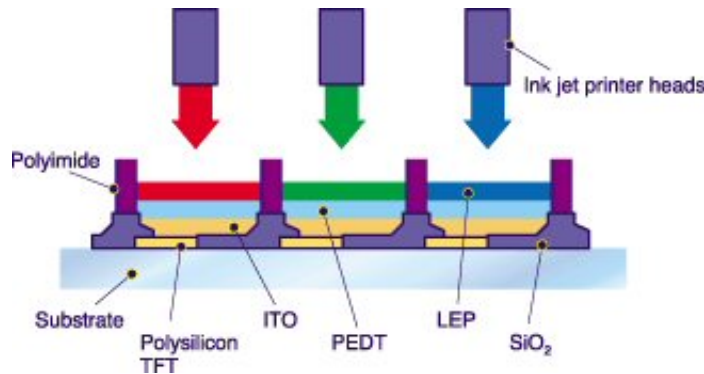


Figura 3.7: Schema che illustra il processo di deposizione a getto di "inchiostro"

di deposizione piezoelettrico, ogni goccia viene depositata sul substrato attraverso il comando di un impulso di pressione, spesso ottenuto da un cristallo piezoelettrico deformabile dall'interno di una piccola camera collegata all'ugello (un cristallo piezoelettrico si espande o si contrae se a due delle sue facce viene applicata una differenza di potenziale). La deflessione del trasduttore piezoelettrico genera un'onda acustica nella cavità della testina di stampa che causa la caduta di una goccia dall'ugello. Questo metodo di stampa permette di ottenere in maniera abbastanza semplice il pattern desiderato sul substrato. Un altro metodo di stampa è quello a onde acustiche. Questa tecnologia sfrutta un trasduttore ad alta frequenza posto dietro ad una lente acustica: il trasduttore lancia un'onda acustica attraverso la lente, la quale concentra l'energia formando un'onda di pressione, che supera la tensione superficiale del liquido sottostante e permette di espellerne una goccia. L'assenza di un ugello evita problemi di intasamento dello stesso, svantaggio riscontrato con il sistema precedente. Con questo metodo abbiamo una formazione di gocce molto simili tra loro, tutte di circa 5 micron di diametro, rispetto alle gocce con diametro di 12 micron ottenute con il metodo precedente. Queste tecniche di stampa sono molto promettenti nella produzione di OLED su larga scala perché permetterebbe di abbassare di molto i costi di produzione. Il principale problema di queste tecniche 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, come abbiamo detto, sono di alcuni micron e per il controllo si adottano tecniche di osservazione tramite telecamera della deposizione con riadattamento automatico delle condizioni, che permette di depositare anche quantità piccolissime di materiale.

3.5 Materiali per dispositivi OLED a fosforescenza

Negli ultimi anni, la ricerca di nuovi materiali luminescenti, da utilizzare all'interno dello strato emittente, è volta soprattutto allo studio di nuove molecole fosforescenti. Quando si parla di molecole fosforescenti a temperatura ambiente, sia in soluzione che allo stato solido, si fa riferimento ai complessi dei metalli di transizione della seconda e terza riga (MLC Metal-Ligand Complex), soprattutto con metalli con una configurazione elettronica che occupa gli orbitali $d(d^6, d^8, o d^{10})$. Queste specie sono molto interessanti per le loro proprietà uniche, rispetto alle molecole organiche. Lo studio approfondito di questa classe di composti nasce da una buona stabilità termica,

chimica e fotofisica e dai loro lunghi tempi di vita dello stato eccitato (dai 10 ns ai 10 μ s). Questi complessi sono caratterizzati da stati mescolati di singoletto e tripletto e garantiscono un efficiente processo di transizione da uno stato di singoletto verso uno stato di tripletto (tramite un processo chiamato “intersystem crossing”): I complessi fosforescenti riescono quindi a sfruttare tutti gli eccitoni prodotti, sia quelli nello stato di singoletto, sia nello stato di tripletto, collocandosi potenzialmente nella classe di sistemi in grado di arrivare ad un’efficienza interna limite del 100%. Gli emettitori fosforescenti meglio conosciuti sono i complessi di platino e di iridio, ma questa proprietà si ritrova anche in altri complessi a base di osmio, renio e rutenio. Questi complessi, in particolare quelli a base di iridio (che tipicamente emettono tra i 500 e i 600 nm, ma di cui è possibile modulare la lunghezza d’onda di emissione con opportuni leganti), mostrano un’alta efficienza di fosforescenza, che ha portato a risultati sorprendenti. Questo permettere di avere un’alta resa quantica di fosforescenza, quindi un’alta efficienza quantica interna del dispositivo OLED. Inoltre questi sistemi possono essere usati come dopanti in qualsiasi materiale ospitante utilizzato per lo strato emettitore: sia per OLED a piccole molecole (SMOLED), che per OLED a materiale polimerico (PLED). Lo studio di specie che emettono nel range spettrale del rosso e del verde è stato veloce. Sono stati identificati molti composti e l’implementazione delle loro proprietà è stata rapida. A tutt’oggi sono in commercio complessi che soddisfano sia i parametri di emissione che quelli di stabilità. Per gli emettitori blu il discorso è differente. Lo sviluppo di questi sistemi si è rilevato complicato, a causa del grande intervallo energetico necessario tra lo stato eccitato di tripletto e quello fondamentale per avere un’emissione alle lunghezze d’onda desiderate. Sono stati riscontrati due problemi principali. Il primo riguarda il profilo di emissione: le molecole ottenute non emettono solo nella regione del blu, ma le bande risultano cadere anche parzialmente nelle regioni limitrofe; in questo modo non si ottiene un’emissione pura. Il secondo problema riguarda la stabilità di questi complessi, che risulta molto inferiore rispetto agli emettitori rossi e verdi già in commercio.

Capitolo 4

Implementazioni e applicazioni degli OLED

Come detto, nei precedenti capitoli sono stati mostrati 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, 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.

4.1 OLED top-emitting e OLED bottom emitting

Tra le varie “forme” in cui si possono trovare i led organici si distinguono le configurazioni “bottom-emitting” oppure “top-emitting”, a seconda se la luce attraversa o meno il substrato per uscire dal dispositivo. 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). 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 (ITO), per le sue proprietà di conduzione e trasparenza di cui si è discusso prima. Anche 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 vogliono utilizzare substrati plastici e flessibili, l’industria ha messo a punto la deposizione di ITO di buona qualità anche su plastica trasparente (polietilentereftalato, 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 emittenti di ciascuno, si possono utilizzare varie tecniche (in figura): tre OLED affiancati nei tre colori (1), tre OLED trasparenti

sovrapposti (2), tre OLED bianchi con filtri del colore adatto(3). 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 in questo caso generano solo luce bianca) possono essere depositati senza maschere. Ciascun metodo presenta proprie difficoltà di processo. In ogni caso, accanto a ciascun

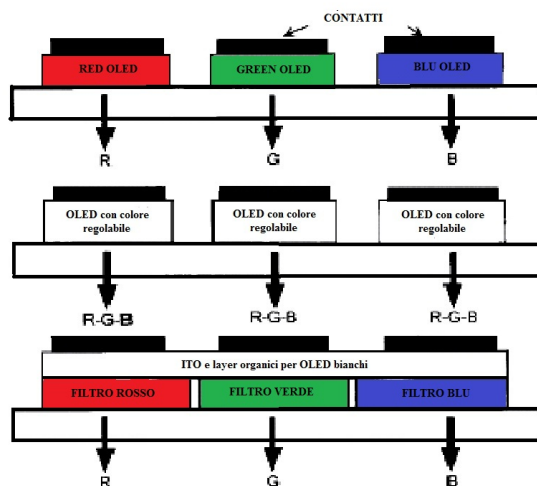


Figura 4.1: I vari approcci per la realizzazione di pixel bottom emitting.

OLED deve essere lasciato dello spazio per le connessioni e l'elettronica di pilotaggio. Grossa parte del display è quindi costituita da area non luminescente. 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, che può arrivare anche ad oltre l'80% di luce persa, e abbassa 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.

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". 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.

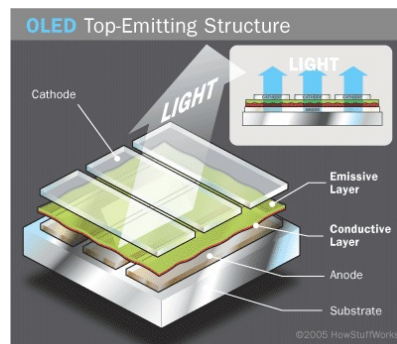


Figura 4.2: Schema di un OLED top-emitting

OLED a matrice attiva e passiva. 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 (PMOLED - Passive Matrix OLED), 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) (b) l'uso di matrici attive (AMOLED Active Matrix OLED), 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. 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 un tempo di accensione così piccolo ed ottenere una luminosità media del display sufficiente. Se il display ha "N" righe e "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 " l_m " (100 cd/m^2), un tempo di scansione dell'immagine "T", la luminosità istantanea del singolo pixel sarà $L = N M l_m / r$. Ad esempio, con 768 righe e 1024 colonne ed un rapporto di apertura $r = 1$, risulta $L \approx 8 \cdot 10^5 * l_m$; dato che la luminosità è generalmente proporzionale alla corrente, è evidente il limite sul numero di pixel che si possono utilizzare in questa configurazione.

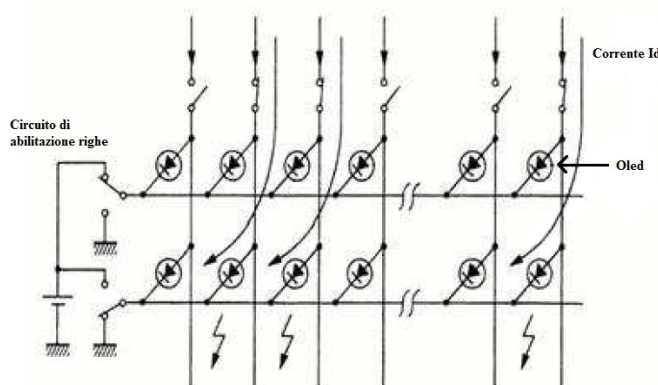


Figura 4.3: Struttura a matrice passiva per display OLED.

La tecnologia a matrici passive risulta sicuramente meno costosa rispetto a quella a matrici attive, di cui parleremo nel prossimo paragrafo. Ma in questa configurazione si possono costruire solo schermi a colori molto piccoli, in genere sotto i due pollici. In genere schermi standard per la produzione industriale sono quelli da 0,95 pollici (96X64 pixels) e da un 1,5 pollici (128X128 pixels). Nel caso di matrice attiva il display è ancora diviso in una serie di linee di riga e di colonna, all'intersezione di ogni riga e di ogni colonna è presente un pixel, come nei display a matrice passiva. Ogni circuito di controllo del pixel è formato da un OLED in serie con un thin-film transistor (TFT). Il TFT funziona come uno switch che può controllare l'intensità di corrente che scorre attraverso l'OLED. Negli AMOLED, l'informazione è mandata al transistor di ogni pixel, imponendo così la luminosità del pixel. I dispositivi di memoria (condensatori) si occupano di fare in modo che la corrente non si annulli mai. In questo modo nell'OLED scorre corrente continuamente, evitando l'impiego di correnti molto alte necessarie a mantenere la luminosità nei display a 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 nel condensatore 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. Quindi negli

AMOLED, 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.

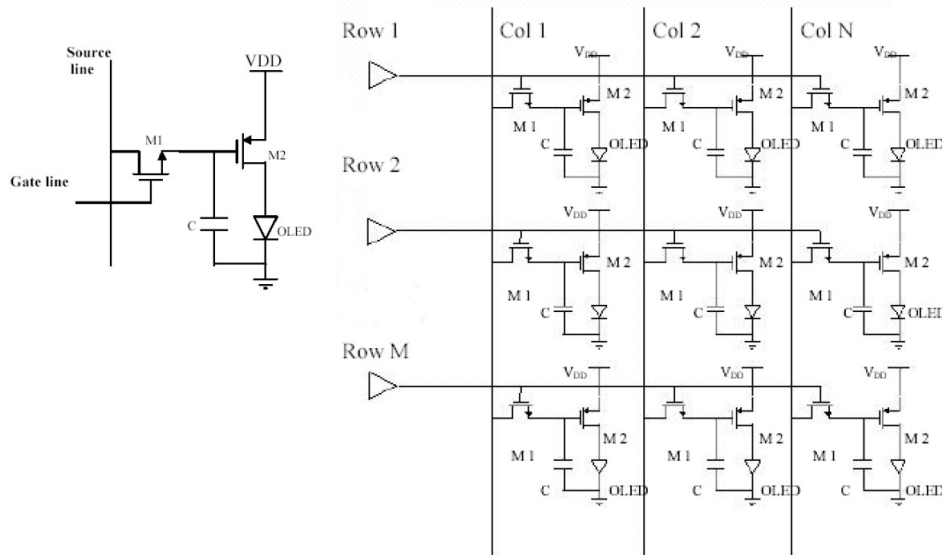


Figura 4.4: Struttura a matrice attiva per display OLED. A sinistra si vede in dettaglio il circuito per un singolo pixel

Le tecnologie previste per i circuiti dei pixel sono le più 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; 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. Come detto prima, questo limita l'uso di tali matrici solo per display piccoli ed a bassa risoluzione.

Flexible OLED. I Flexible OLED (FOLED) sono una tipologia di OLED costruiti su substrati flessibili composti di materiali plastici o metallici. Questi materiali permettono al dispositivo di funzionare anche se piegato o addirittura arrotolato. Mentre gli OLED standard sono in genere fabbricati su un substrato di vetro, i FOLED invece vengono depositati su un substrato costituito (generalmente) da Polietilene tereftalato (PET) che rende l'OLED piegabile e leggero. Inoltre i FOLED possono essere prodotti deponendo un layer organico su un substrato tramite inkjet printing, riducendo di molto i costi di produzione. Gli svantaggi della tecnologia sono dovuti al fatto che i ripetuti processi di curvatura del substrato inducono stress ai materiali, che potrebbero abbassare l'efficienza e la brillantezza dello schermo o causare un vero e proprio breakdown dei componenti. Gli stress potrebbero provocare una frattura dell'anodo (l'ITO è un

materiale abbastanza fragile) che potrebbe aumentarne la resistività, o distruggere la struttura a layer dell'OLED. Per questo si stanno ricercando materiali alternativi che potrebbero portare miglioramenti alle applicazioni flessibili compresi i nanotubi di carbonio. L'incapsulamento è un altro fattore di rischio per gli OLED flessibili. Mentre il comune metodo di incapsulamento prevede che l'OLED venga sigillato nel vetro, per i FOLED vengono utilizzati altri metodi e materiali di incapsulamento, che non forniscono una barriera altrettanto efficace all'umidità esterna, portando gli OLED flessibili a essere più soggetti a fenomeni di degradazione e quenching degli stati eccitati.

TOLED e SOLED. Realizzati recentemente per la prima volta alla Princeton University, nel New Jersey, gli OLED Trasparenti (TOLED), sono in grado di emettere in due direzioni (verso l'alto e verso il basso). Lo strato organico viene depositato su un supporto plastico trasparente, arrivando a livelli di trasparenza compresi tra il 70 e l'85%. Questo permette possibili applicazioni nell'architettura, dalle finestre domestiche a sistemi di teleconferenza, in campo industriale e persino in ambito medico-sanitario, ma soprattutto possono avere un importante ruolo negli schermi ad alta risoluzione. Essi infatti, oltre ad essere sorgenti di luce trasparenti, possono essere utilizzati in una struttura a pila: lo strato di ITO di un TOLED può servire da elettrodo per l'iniezione di lacune per un secondo TOLED costruito sopra al primo. Ogni singolo dispositivo della pila può essere lavorato e pilotato in maniera specifica, per emettere un preciso colore con una definita intensità, che verrà propagata verso l'adiacente strato organico trasparente, il contatto a sua volta trasparente e il substrato di vetro. E' così possibile che l'intera area del pixel sottostante alla pila verticale emetta una qualsiasi combinazione dei tre colori primari. Recentemente è stato costruito un OLED con questo tipo di struttura chiamato SOLED (Stacked OLED): siccome ogni singolo elemento della pila è indipendente, questa struttura permette di controllare la luminosità, il colore e la scala di grigi per ogni singolo pixel dello schermo. Sebbene siano necessari complessi schemi per ottenere gli strati adatti per questa funzione, questa struttura è più compatta di quella con i tre elementi uno affianco all'altro attualmente utilizzate, e permette quindi una risoluzione maggiore nella visualizzazione delle immagini. I SOLED sfruttano un diverso tipo di architettura basata sul posizionamento dei sub-pixel rossi, verdi e blu uno sopra l'altro, invece che accanto come avviene normalmente. Questo permette di migliorare del 300% la risoluzione e incrementare notevolmente anche la qualità cromatica finale. Un problema incontrato nella struttura "a pila" appena descritta è la formazione di cavità ottiche indesiderate fra i vari strati, nelle quali si presentano fenomeni di risonanza che alterano gli spettri di emissione degli OLED. Queste caratteristiche permettono la costruzione e la realizzazione di nuove architetture per i display, che fra i vantaggi presentano un basso costo, una altissima risoluzione e un modesto dispendio energetico.

4.2 Efficienza e prestazioni

Negli ultimi anni vi è stato un incremento enorme nelle prestazioni degli OLED, sia per quanto riguarda quelli polimerici, sia per quelli molecolari, anche in confronto ai tipici LED al silicio. I miglioramenti ottenuti nell'aumentare l'efficienza dell'emissione luminosa degli OLED hanno infatti aperto la possibilità del loro utilizzo sia in molte applicazioni alimentate a batteria, quali ad esempio telefoni cellulari e altri piccoli apparecchi digitali, sia come validi sostituti degli attuali LCD, come ad esempio nei

monitor, che forniscono una risoluzione minore e che necessitano di una illuminazione posteriore, dispendiosa dal punto di vista dei consumi. L'efficienza luminosa di una sorgente di luce è definita come il rapporto tra il flusso luminoso e la potenza in ingresso e dimensionalmente è espressa in lumen/watt. Tipicamente, l'efficienza di un OLED, utilizzando un solo materiale fluorescente è dell'ordine dell'1%; utilizzando alcuni dei materiali e delle tecnologie descritte precedentemente l'efficienza può sostanzialmente aumentare fino al 20% per i led a fosforescenza o a circa il 5% per la fluorescenza. Come abbiamo detto all'inizio, una difficoltà che inizialmente venne incontrata nell'utilizzo degli OLED, era l'alta tensione necessaria a garantire il funzionamento del dispositivo: le tensioni in gioco erano dell'ordine delle centinaia di Volt, e quindi troppo elevate per applicazioni da distribuire su larga scala. Attraverso le numerose innovazioni nelle tecnologie, che hanno portato ad un generale miglioramento nei metodi di produzione di questi dispositivi, è stato possibile ottenere dispositivi con film molto più sottili dei precedenti, in grado di funzionare con tensioni di circa 10 V, sicuramente meno problematiche delle precedenti. Inoltre grandi passi avanti sono stati effettuati nell'incremento della durata di vita e della stabilità di questi strumenti. Si può notare dal grafico che alcuni anni fa, l'efficienza del miglior OLED

EFFICIENCY IMPROVEMENT

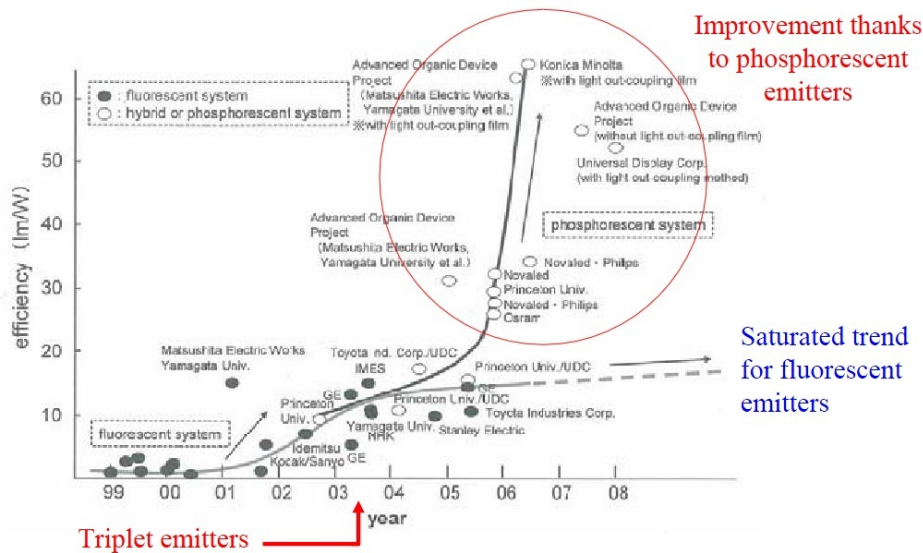


Figura 4.5: Efficienza degli OLED negli anni. Nel grafico si nota la saturazione della curva riguardante l'efficienza degli OLED a fluorescenza, al contrario degli OLED a fosforescenza che rappresentano la tecnologia più promettente in questo ambito.

superava quella delle lampade ad incandescenza (che va tra i 13 e i 20 lm/W): dispositivi polimerici raggiungevano 20lm/W (con emissioni gialle o verdi), più avanti OLED molecolari a fosforescenza hanno raggiunto picchi di 70lm/W, con il PHOLED (OLED a fosforescenza) verde, mentre le tipiche lampade ad incandescenza hanno una luminosità inferiore ai 20lm/W. Quindi è ragionevole pensare che presto anche valori ben più alti (come gli 80lm/W delle lampade a fluorescenza verranno raggiunti dagli OLEDs molecolari a fosforescenza.

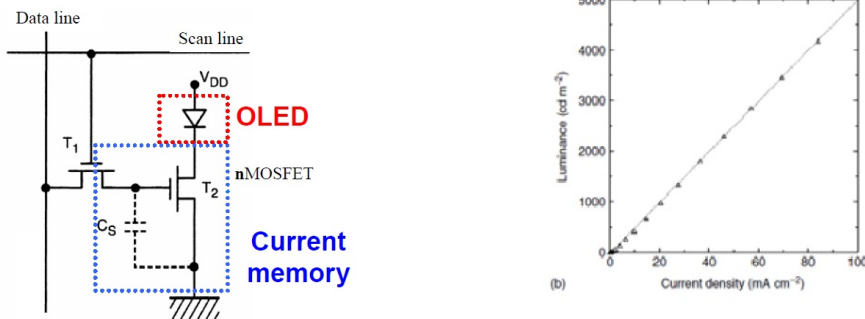
Longevità. Dovendo essere applicati sia nell'ambito dell'illuminazione che nell'ambito dei display, per la nuova generazione di OLED ci si aspetta che gli OLED raggiungano un tempo di vita almeno pari a quello delle lampade a fluorescenza (attualmente usate nell'illuminazione) e almeno pari a quello dei display LCD. Le lampade a incandescenza hanno un tempo di vita compreso tra le 750 e le 2500 ore, mentre le lampade a fluorescenza riescono a superare le 20000 ore. La diffusione commerciale degli OLED è quindi rallentata dal relativamente breve tempo di vita, in confronto ai dispositivi a semiconduttori inorganici attualmente in uso. I dispositivi OLED basati su polimeri hanno un tempo di vita inferiore rispetto ai dispositivi a piccole molecole. I fattori che influenzano il tempo di vita degli OLED possono essere principalmente classificati in due gruppi: intrinseci e estrinseci. I fattori intrinseci sono quelli che nel tempo fanno diminuire l'efficienza quantica del materiale. Questo è dovuto soprattutto a reazioni chimiche che avvengono attraverso la catena polimerica, migrazione di ioni nel layer emittente o la formazione di aggregati. I fattori estrinseci invece derivano dal deterioramento del dispositivo dovuto all'uso normale. Uno dei principali effetti del deterioramento estrinseco, di cui parleremo meglio nel prossimo capitolo sui meccanismi di degradazione, consiste nel fatto che spesso si osservano dei punti non emissivi (dark-spot) che appaiono nell'area del dispositivo. I dark-spots crescono nel tempo, riducendo l'area emissiva dell'OLED e conseguentemente la luminosità totale. Se inizialmente le massime prestazioni decadevano dopo il migliaio di ore di funzionamento, gli attuali dispositivi garantiscono più di 20 mila ore di funzionamento ad elevata luminosità¹. Dato che ogni colore RGB ha un differente tempo di vita, questo limite è dovuto soprattutto ai composti che emettono luce blu: le migliori prestazioni degli OLED blu, derivati dal fosforo, sono nell'ordine di 12 mila ore di funzionamento, dopodichè problemi di instabilità e di degradazione risultano essere troppo pesanti. Al contrario, vi sono numerosi composti stabili che emettono nella gamma dei rossi e dei verdi che forniscono durate rispettivamente nell'ordine delle 25 mila ore e delle 40 mila ore. Per questi motivi, ad esempio, a livello di progettazione di interfacce grafiche con schermi OLED, se si deve avere un'immagine che rimane ferma per lungo periodo si cerca di evitare l'utilizzo del blu, ma si preferisce il verde. Sempre in quest'ambito, si evita inoltre di utilizzare sfondi bianchi, per minimizzare il consumo di potenza. I ricercatori del campo sono ancora all'opera per capire fino in fondo i motivi per cui vi sono queste differenze di comportamento, e soprattutto per trovare una soluzione da impiegare nella produzione di massa.

Consumo di potenza. Il consumo di potenza nei display OLED è determinato da moltissimi fattori:

- metodo di pilotaggio dello schermo (AMOLED,PMOLED)
- luminosità
- efficienza del materiale
- frame rate dello schermo
- metodo utilizzato per realizzare i tre colori RGB
- dall'immagine visualizzata

¹Le ore di funzionamento di solito vengono calcolate fino al "time to half intensity", cioè misurano quanto tempo lo schermo OLED impiega a dimezzare la sua luminosità

Visto che alcuni di questi temi sono già stati discussi precedentemente, in questo paragrafo ci soffermeremo principalmente sulle differenze tra i vari metodi di pilotaggio e sulle differenze di consumo in base all'immagine visualizzata. Poichè la luminanza



(figura sopra) di un OLED è direttamente proporzionale alla corrente che lo attraversa, l'OLED deve essere pilotato in corrente. Se un OLED è inserito in un circuito di matrice attiva come quello della figura affianco, la I_{OLED} , scorre solo tra VDD e la massa, passando per il transistor T2 che resta acceso per tutto il frame rate. La potenza dissipata è quindi proporzionale alla corrente che si fa passare per l'OLED e alla resistenza del transistor, che viene appositamente tenuta il più bassa possibile. Negli OLED a matrice passiva (si richiama alla figura 4.3, di questo capitolo) la corrente scorre nelle righe e nelle colonne della matrice, per cui si ha una più alta dissipazione resistiva, e generalmente un maggior consumo di potenza come mostra la figura sottostante.

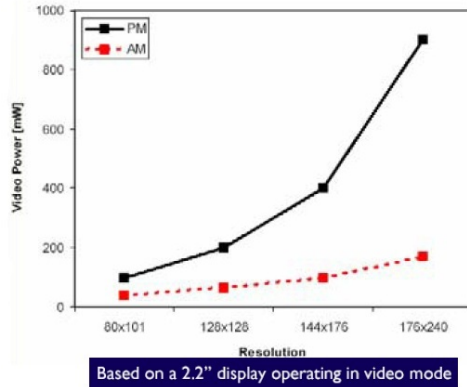













Figura 4.6: Confronto tra il consumo di potenza di uno schermo OLED da 2.2 pollici in tecnologia a matrice passiva (PM) e a matrice attiva (AM). Si nota che in questo caso la matrice passiva dissipa sempre più potenza rispetto alla matrice attiva. La differenza diventa molto rilevante all'aumentare della risoluzione video.

Oltre al sistema di pilotaggio, una delle variabili più importanti per determinare il consumo di un display OLED in diverse situazioni, è costituita dall'immagine da visualizzare. Infatti, il colore più "oneroso" da riprodurre è il bianco, che generalmente consiste in tutte e tre i led verde, rosso e blu accesi contemporaneamente. Per questo motivo, quando si progettano le interfacce grafiche per gli utenti, ad esempio nei

telefoni cellulari con schermo a led organici, si cerca sempre di evitare di avere uno sfondo bianco o di colore chiaro, per limitare i consumi. Spesso, infatti si usano sfondi neri con parole scritte in bianco o colorate. Nelle immagini successive si può notare quanto detto. Nell'immagine a sinistra si ha un esempio della corrente assorbita in mA da un particolare schermo (Sanyo-Kodak da 5,5 pollici, con risoluzione 521x218), a destra invece si vede la potenza consumata da uno schermo AMOLED da 2,4 pollici confrontata con quella di un LCD di pari dimensioni.

Immagine	Corrente OLED [mA]
	0,00
	49,5
	34,23
	39,6
	102,3
	39,8
	16,65

Pattern				
Power Con.				
AMOLED	738.00mW	90.75mW	146.25mW	126.75mW
LCD	224.17mW	224.23mW	224.24mW	224.25mW
% (AMOLED/LCD)	330%	40.27%	65.22%	56.52%

A seconda della percentuale di bianco presente nell'immagine la potenza consumata cambia di molto nello schermo OLED, raggiungendo il picco del 330% di consumo in più rispetto all'LCD. Il consumo dello schermo LCD invece resta praticamente costante per ogni immagine, dato che la maggior parte del consumo di potenza è dato dalla retroilluminazione, che è sempre accesa. Al contrario, l'OLED in una schermata completamente nera non assorbe nessuna corrente (tutti i pixel sono spenti), mentre nell'LCD la retroilluminazione rimane accesa.

4.3 Applicazioni commerciali e mercato

Tutti i maggiori produttori di elettronica del mondo, sia di consumo sia industriale, 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 e LED prima per tutte le applicazioni portatili e poi per quelle fisse. Gli OLED inoltre potrebbero fare da "apripista" all'utilizzo di prodotti realizzati con dispositivi elettronici organici, il cui mercato è ancora agli inizi.

Attualmente gli OLED sono impiegati in applicazioni commerciali che vanno dai display per i telefoni cellulari, lettori multimediali portatili e fotocamere digitali. L'impiego dei led organici in dispositivi portatili sta diventando sempre più vasto, perchè garantisce agli schermi un'ottima leggibilità anche in condizioni di forte luce esterna, e una buona durata delle batterie, grazie allo scarso consumo di potenza. Spesso questi display sono usati in modalità intermittente, per aumentare il tempo di vita dei dispositivi. Sono stati anche realizzati prototipi di display flessibili. Un' altro

campo di applicazione che sta ricevendo sempre maggiore importanza è quello dell'illuminazione. Già nel 2008 la OSRAM aveva creato la prima lampada a OLED che emetteva luce bianca e anche la Philips sta dimostrando interesse in questo ambito di ricerca. Attualmente però la massima efficienza degli WOLEDs (White-OLEDs) si attesta intorno ai 100 lm/W mentre quella dei normali LED (che sono anche meno costosi e durano di più) supera i 150 lm/W. Per quanto riguarda i telefoni cellulari gli OLED sono attualmente utilizzati da quasi tutte le case produttrici. Recentemente la Nokia ha lanciato due modelli di telefoni che sfruttano un display AMOLED. Nel febbraio 2010 la Samsung ha lanciato il primo telefono cellulare con display a tecnologia "Super-AMOLED", un display touch screen che offre una maggiore densità di sub-pixel, maggiore luminosità, meno riflessione dei raggi solari, e un tempo di risposta di soli 0,01 ms. Piccoli schermi a tecnologia OLED sono già presenti in molti prodotti di elettronica di consumo. Ad esempio, nel 2003 la Kodak aveva già presentato sul mercato la prima fotocamera digitale con schermo OLED, e dall'anno dopo in alcuni telefoni cellulari della Samsung. Ormai tre anni fa Sony ha aperto l'era dei televisori e degli schermi ad OLED: è stato infatti nel 2008 che la casa giapponese ha lanciato sul mercato giapponese uno schermo 11 pollici, spesso solo 3mm che sfruttava questa tecnologia innovativa. Sebbene la Sony abbia iniziato a produrre in grande volume OLED per display dal 2004, applicando i risultati a piccoli schermi, adatti a cellulari o a lettori mp3, questo è il primo tentativo in assoluto di ottenere un display di queste misure. Il prezzo di lancio del prodotto però, che è stato di circa 2500 dollari, ne ha determinato lo scarso successo sebbene la casa produttrice abbia dichiarato che all'epoca i costi di produzione oscillavano attorno ai 5000 dollari per pezzo. Negli ultimi tempi, però, vi sono state delle mosse contrastanti di due importanti case produttrici di schermi e display: da una parte, la Sony stessa ha deciso di sospendere momentaneamente la produzione di schermi OLED. Secondo quanto dichiarato infatti, la domanda degli schermi OLED (almeno per il momento) non è abbastanza forte da giustificare la produzione. Di conseguenza, il gigante dell'elettronica ha deciso di abbandonare il mercato OLED giapponese ed interromperne dunque la vendita. Dall'altra, la LG ha investito nella ricerca e nello sviluppo per ottenere uno schermo da 31 pollici, che secondo le previsioni sarebbe lanciato sul mercato nel 2013. Recentemente il colosso della chimica americano DuPont ha dichiarato di essere in grado di produrre display OLED da 50 pollici in meno di due minuti, grazie a una nuova tecnica di stampa ink-jet, e che i display prodotti con questa tecnica possono durare circa 15 anni, considerando un utilizzo giornaliero di 8 ore. Nuove tecnologie come questa potrebbero abbassare notevolmente i costi di produzione, e quindi i prezzi di vendita, e permettere la diffusione di massa di display OLED.

Capitolo 5

Limiti e vantaggi della tecnologia OLED

5.1 Meccanismi di degradazione

Negli OLED, sia gli strati organici che 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. Per quanto molti sforzi siano tutt'ora 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.

Dark - Spots. 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") nei LED organici siano ampiamente riportate in molti studi, 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 dark 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 dark spot. L'inizio della loro formazione potrebbe essere attribuito alla somma 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 emissive. 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. 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 avviare a questo problema, realizzando un incapsulamento protettivo dei dispositivi OLED per prevenire il deterioramento dei materiali organici e degli elettrodi. Le caratteristiche del materiale incapsulante devono essere tali da garantire la completa compatibilità con il dispositivo. La struttura del dispositivo incapsulato deve essere facilmente realizzabile, affidabile ed economica. A seconda del tipo di OLED da incapsulare si possono seguire differenti approcci:

1. incapsulamento rigido con vetro o metallo;
2. incapsulamento flessibile tramite polimeri;

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. Questo sistema assicura rapidità di realizzazione ed efficacia ed è stato ampiamente testato, come si evince dall'ampia trattazione reperibile sull'argomento. 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.

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 sufficientemente piccola (10^{-6} g/m² al giorno per l'acqua e tra 10^{-5} e 10^{-3} cm³/m² al giorno 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 attualmente 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 combinare la flessibilità dei primi con la bassa permeabilità dei secondi.

Foto-Ossidazione. La foto-ossidazione è l'ossidazione di una superficie del polimero in presenza di ossigeno o di ozono. Questo processo è spesso la componente più significativa della degradazione nel tempo dei polimeri. La foto-ossidazione provoca

cambiamenti chimici che normalmente portano a una riduzione del peso molecolare del polimero. Di conseguenza, il materiale si trasforma, diventando più fragile con una riduzione della resistenza alla trazione. La temperatura elevata e l'esposizione alla luce sono due dei fattori più significativi per aumentare il tasso di reazione della foto-ossidazione. Per risolvere questo problema, che porta a una graduale degradazione del polimero, si cerca ovviamente di scegliere materiali meno sensibili alla foto-ossidazione. Ad esempio alcuni dei derivati del PPV (di cui parlavamo nel terzo capitolo) sono molto vulnerabili alla foto-ossidazione, mentre lo stesso PPV sembra non risentire di questo problema.

Ricristallizzazione. Questo processo è uno dei principali meccanismi di degradazione dei layer organici degli OLED. Dal momento che ogni layer si ricristallizza lentamente una volta raggiunta la sua temperatura di transizione vetrosa T_g , si stanno facendo grandi sforzi per sintetizzare materiali con alta temperatura di transizione vetrosa. Ad esempio la TPD di cui parlavamo nel paragrafo degli OLED molecolari ha una T_g di circa 63°C , che è relativamente bassa, e causa instabilità nei led organici a giunzione TPD/ Alq_3 . Gli sforzi per aumentare la T_g dei vari materiali comprendono soprattutto alcune nuove tecnologie di fabbricazione, per inibire la ricristallizzazione dei materiali e aumentare considerevolmente il tempo di vita dei dispositivi.

Processi di degradazione propri di alcuni materiali. Alcuni processi di degradazione sono propri dei materiali e delle molecole utilizzate nella costruzione degli OLED. Ad esempio molti studi hanno dimostrato che, mentre la migrazione di atomi metallici dal catodo non sia problematica, la migrazione dell'indio dall'anodo di ITO nei layer organici sia un problema che concorre alla degradazione dei layer. Nei dispositivi basati sul PPV inoltre il processo di iniezione di lacune degrada l'interfaccia ITO/PPV. Altre degradazioni importanti sono quelle che riguardano l' Alq_3 . Si è dimostrato ad esempio che l' Alq_3 , ampiamente usato sia in dispositivi molecolari che in dispositivi polimerici, diventi instabile allo stato di ossidazione "+1". Per cui la migrazione di lacune dall'HTL all' Alq_3 aiuta la degradazione di questo materiale, a meno che un elettrone precedentemente iniettato abbia caricato negativamente l' Alq_3 .

5.2 Vantaggi e svantaggi della tecnologia OLED

La tecnologia OLED è considerata una delle tecnologie più promettenti, soprattutto per la sua flessibilità d'uso. Il processo di produzione radicalmente diverso dei televisori OLED conferisce esso stesso molti vantaggi rispetto ai display piatti fatti con la tecnologia LCD. Visto che gli OLED possono essere stampati su qualsiasi substrato adattabile, usando una stampante ad inchiostro o anche tecnologie di serigrafia, in teoria possono avere un costo significativamente inferiore rispetto agli schermi LCD o al plasma. Stampare OLED su substrati flessibili apre le porte a nuove applicazioni come display pieghevoli e display inseriti nel tessuto o negli abiti. Gli OLED consentono una più ampia gamma di colori, luminosità e angolo visuale maggiore rispetto agli LCD, perchè i pixel OLED emettono direttamente la luce. I colori dei pixel OLED appaiono corretti e fissi, anche se l'angolo di visuale si avvicina ai 90° dalla normale. Gli LCD usano una luce retroilluminante e non sono mai realmente spenti, mentre un elemento OLED "spento" non produce luce e non consuma energia. L'energia viene ulteriormente sprecata negli LCD perchè richiedono polarizzazione, la quale filtra circa metà della luce emessa dalla luce retroilluminante. In più, i filtri

colore nella maggior parte degli LCD a colori filtrano due terzi della luce. Insomma, alla fine un pannello LCD di qualità emette solo il 16% della luce prodotta, e la tecnologia per separare i colori della luce retroilluminante con la diffrazione non è stata ancora adottata da tutti. Gli OLED hanno inoltre un tempo di risposta più veloce degli schermi standard LCD. Mentre un LCD standard attualmente ha una media di tempo di risposta di 4-8 millisecondi, un OLED può averne uno di meno di 0.01 ms. Il beneficio principale dei display OLED rispetto ai tradizionali LCD è che gli OLED non richiedono la funzione di retroilluminazione, e consumano meno energia durante le operazioni. Altro fattore determinante è lo spessore dello schermo TV, che in alcuni casi raggiunge i 3 millimetri, il fattore di contrasto, che nei migliori televisori al plasma può raggiungere il rapporto di 10.000:1 nei televisori OLED raggiunge l'incredibile risultato di 1.000.000:1, consentendo una visione sempre ottimale, anche in condizioni di luce ambientale avversa. I vecchi problemi di scia degli LCD, non si possono verificare sugli schermi OLED, dotati di una capacità di refresh del video notevolmente superiore. Infine, gli OLED possono anche funzionare in un range di temperature più alto rispetto agli LCD. Sembra infatti, che i led organici riescano a essere perfettamente operativi tra i -80°C e gli 80°C , mentre gli LCD partivano a un minimo di -20°C , per arrivare a un massimo di 70°C , con una notevole decremento delle prestazioni agli estremi del range (per temperature troppo basse i cristalli liquidi aumentano il loro tempo di risposta e diventano lenti, per temperature troppo alte i cristalli liquidi non sono più controllabili tramite campo elettrico).

Summary of OLED characteristics

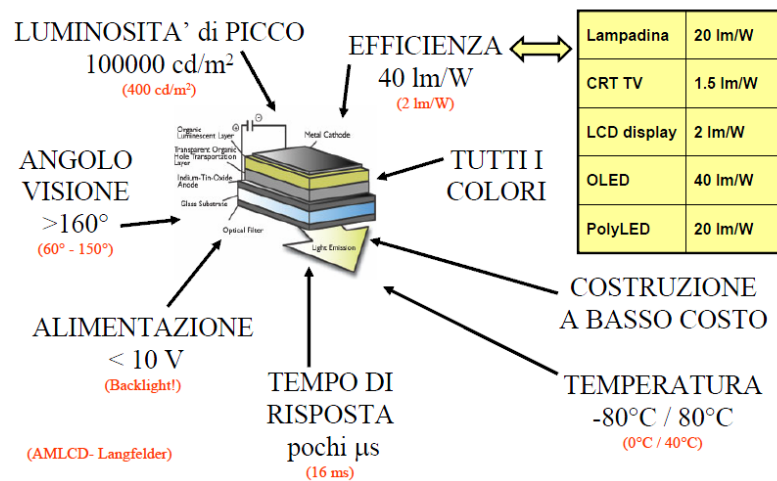


Figura 5.1: Riassunto dei vantaggi della tecnologia OLED, confrontati con le caratteristiche tipiche degli LCD riportati in rosso tra parentesi

Il più grande problema tecnico dei televisori OLED è la durata limitata dei materiali organici. In particolare, gli OLED blu storicamente hanno una durata di circa 14.000 ore (5 anni ad 8 ore al giorno) quando vengono usati per display sottili, che è più bassa della durata tipica di LCD e LED ognuna delle quali attualmente valutata in 60.000 ore circa, a seconda del produttore e del modello. L'ingresso di acqua nei

display può danneggiare o distruggere i materiali organici, perciò per la produzione pratica sono importanti i processi di miglioramento di impermeabilizzazione, ma possono limitare la longevità dei display più flessibili. Inoltre processi avanzati di sigillamento, se da una parte sono in grado di risolvere parzialmente il problema, dall'altra riducono fortemente le caratteristiche di flessibilità. Le ultime sperimentazioni hanno però confermato che con alcuni componenti chimici e alcuni accorgimenti è possibile superare le 20 mila ore di operatività. Nello specifico il risultato è stato ottenuto con i più avanzati PHOLED. L'ultimo "problema" che affligge la tecnologia OLED è che i brevetti correlati sono in mano a Eastman Kodak e pochissime altre aziende che ovviamente richiedono ingenti investimenti per l'utilizzo delle eventuali licenze.

5.3 Sviluppo futuri

La tecnologia OLED sta cominciando ad emergere come una promettente novità in una situazione di mercato dell'elettronica non facilissima a causa della crisi economica. Il mercato nel 2008 ha registrato un incremento del 110% con utili che passeranno dai circa 600 milioni dell'anno scorso fino a 6 miliardi di dollari nel 2015. Se nel 2008 gli OLED hanno venduto per circa l'1% del totale del mercato degli schermi, si stima che i ricavi cresceranno del 40% l'anno rispetto al 3% dei prodotti di riferimento cioè LCD e plasma. La sfida per la tecnologia OLED sarà creare una nicchia in cui per gli LCD non sia possibile competere, come negli schermi flessibili, in quelli trasparenti e nell'illuminazione, e dovrebbe combinarsi con innovazioni come i touchscreen. Secondo la DisplaySearch gli OLED a matrice attiva (AMOLED) hanno già sorpassato quelli a matrice passiva nella seconda metà del 2009; un'altro campo di applicazione fondamentale sarà l'illuminazione in cui i LED organici avranno pochi rivali visto il risparmio che permettono anche se si devono ancora ridurre gli alti costi di produzione per arrivare a una produzione di massa. Intanto stanno uscendo diversi nuovi

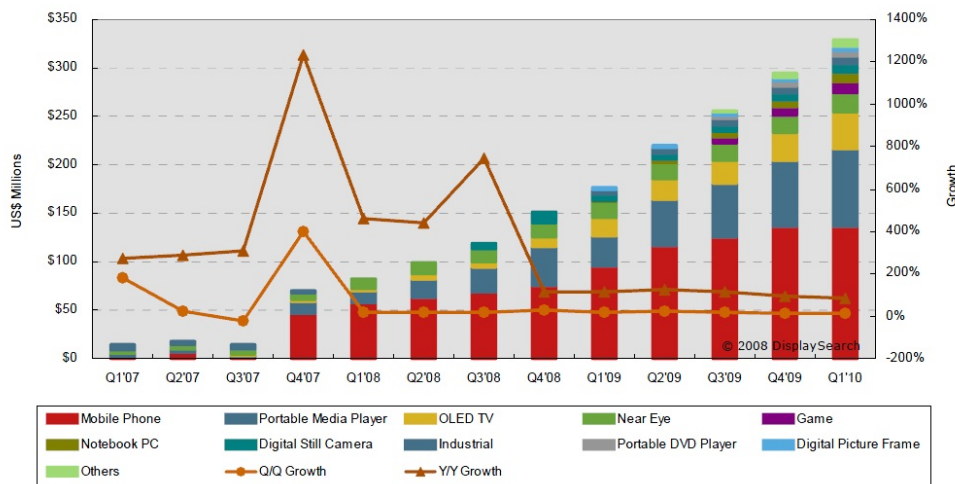


Figura 5.2: Il mercato degli amoled in continua evoluzione. Si nota che le applicazioni amoled per dispositivi portatili come telefoni cellulari e lettori multimediali rappresentano da sempre la più grande fetta di mercato.

rapporti sullo stato e le previsioni della tecnologia OLED negli Stati Uniti da qui al

2013, gli aspetti analizzati comprendono la domanda di energia, l'impatto ambientale, la predisposizione dei consumatori e i diritti di proprietà e i brevetti.

La società NanoMarkets è stata la prima a fare un'analisi del settore e a fornire una previsione di come potrebbe evolversi il mercato degli OLED da qui a cinque anni. Il rapporto che hanno presentato parla di un vasto campo di applicazione, in considerazione anche degli annunci fatti da molte aziende che si stanno preparando per poter avere una maggior produzione e quindi distribuzione di OLED, dove si investono già moltissimi soldi. Il mercato prenderebbe in considerazione l'illuminazione residenziale, commerciale e industriale, la retroilluminazione, l'illuminazione veicolare, quella da esterni e non solo. La previsione che è stata fatta è di un giro di affari che arriverà ai sei miliardi di dollari entro il 2015.

Tecnologie rivali. Esiste un'altra tecnologia, modernissima e per il momento ancora in fase iniziale, che potrebbe essere ancora migliore di quella applicata agli OLED e dare risultati più promettenti; si tratta di quella che utilizza i transistor organici emettitori di luce (OLET), fonti di luce che associano un dispositivo elettroluminescente con un meccanismo di commutazione a transistor a film molto sottile. Questa tecnologia aprirebbe le porte ad una nuova era per quanto riguarda l'optoelettronica. Questa luce prodotta dal nuovo sistema potrebbe essere integrata in moltissimi supporti quali substrati di silicio, carta, plastica, vetro eccetera con le tecniche di microelettronica standard. Sono composti di tre strati organici di spessore totale di 62 nm. Alcuni ricercatori hanno dimostrato quali sono i vantaggi dell'uso degli OLET rispetto agli OLED. Secondo questi ricercatori sarebbe infatti possibile incorporare gli OLET in chip bio-sensing e in display ad alta tecnologia con risoluzione embedded. Per quanto riguarda l'efficienza i dispositivi OLET sono 100 volte più efficienti agli OLED, e sono in atto ulteriori ricerca per migliorare ancora di più il prodotto e la tecnologia applicata. Il parametro critico sembrerebbe la tensione a cui funziona il dispositivo. Deve essere garantita l'efficienza a determinate potenze, ma questi OLET potrebbero dare risultati incredibili e di gran lunga superiori a tutti i prodotti e tecnologie precedenti.

Infine, è di qualche giorno fa la notizia che un gruppo di ricercatori di Samsung ha sviluppato un metodo per la produzione di "quantum dot display", schermi a punti quantici, che potrebbe essere adottato per la realizzazione di display per prodotti di piccole dimensioni, come ad esempio i telefonini. L'obiettivo è quello di rendere la tecnologia a punti quantici la base delle TV del futuro. Grazie ai punti quantici, teoricamente, si riuscirebbe a ottenere immagini ad altissima risoluzione e più nitide. I quantum dot sono nanocristalli semiconduttori che emettono luce quando sono esposti a corrente o luce. Emettono diversi colori a seconda della dimensione e del materiale di cui sono fatti. I colori, luminosi e puri, oltre che il basso consumo, li rendono appetibili per la creazione dei display del futuro. Teoricamente gli schermi a punti quantici dovrebbero consumare da un quinto a un decimo delle soluzioni LCD ed essere più luminosi e duraturi degli OLED. L'elemento più importante è che potrebbero essere realizzati per meno della metà del costo di uno schermo LCD e OLED. Gli scienziati sono anche riusciti a piegare lo schermo senza intaccare le prestazioni e questo dovrebbe ampliare il campo applicativo della tecnologia. Si pensa che si avranno piccoli schermi per telefoni cellulari basati su questa tecnologia all'incirca entro tre anni, mentre per altre applicazioni ci sarà da attendere ancora abbastanza, a causa di alcuni importanti problemi: i display a punti quantici non sono ancora efficienti quanto gli OLED e al momento iniziano a perdere luminosità dopo circa 10 mila ore.

Bibliografia

- [1] Tang, C. W.; Vanslyke; S. A. Appl. Phys. Lett., 1987
- [2] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. Chem. Phys., 1963
- [3] Joseph Shinar; Organic light-emitting devices:a survey, SPRINGER VERLAG, 2004
- [4] Ruth Shinar, Joseph Shinar; Organic electronics in sensors and biotechnology - da pag 184 - 186
- [5] H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, B. Ruhstaller, and W. Rieß; Applied Physics Letters volume 82, number 3, 20 JANUARY 2003
- [6] J. M. Shaw, P. F. Seidler; Organic electronics Introduction, IBM J. RES. AND DEV. VOL. 45 NO.1, January 2001
- [7] Elisa Cipriani; Proprietà fotofisiche e fotochimiche di complessi fluorescenti a base di iridio, Università di Torino, AA. 2007-2008
- [8] Joseph Shinar and Ruth Shinar; Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, 12 June 2008
- [9] Benoît Racine, Christophe Féry, Armand Bettinelli, Henri Doyeux and Salvatore Ciná; OLED degradation described by using a time-dependent local relaxation model, Materials Research Society Symp. Proc. Vol. 871E, 2005
- [10] Junior Jader Framarin; Characterization and reliability of NPD/Alq3 OLEDs, submitted to thermal and electrical ageing, Università di Padova, AA. 2009-2010
- [11] Michael Kroger; Device and Process Technology for Full-Color Active-Matrix OLED Displays, Universitat Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2005
- [12] Maria Grazia Maglione; Dispositivi elettroluminescenti organici:tecnologie di fabbricazione e metodi di caratterizzazione, Università di Napoli “Federico II”, 2005
- [13] Aaron R. Johnson; White-Light Generation and OLED Lifetime Issues, University of Michigan, 2008
- [14] Chiara Botta; ISMAC, Slides corso “Elettronica a semiconduttori organici”, Politecnico di Milano 2007

- [15] Marco Sampietro; Slides corso “Elettronica a semiconduttori organici”, ORGANIC Ligth Emitting Diodes (I), Politecnico di Milano 2007
- [16] Marco Sampietro; Slides corso “Elettronica a semiconduttori organici”, Display Organici, Politecnico di Milano 2007
- [17] Luca Fumagalli; Slides corso “Elettronica a semiconduttori organici”, Deposition and patterning techniques for Organic Semiconductors, Politecnico di Milano 2007
- [18] Marco Caironi; Tecnologie di Fabbricazione: Inkjet Printing, Univerisity Of Cambridge, 2009
- [19] Stefano Tominetti; Incapsulamento di OLED, Saes Getters S.p.a.,2009
- [20] Mariacecilia Pasini; ISMAC, Conferenza “Polimeri per Illuminatori”, 15 Luglio 2009,Milano
- [21] Antonio Cassinese; Slides “(Semi)conduttori organici per l’(opto)elettronica”, Università di Napoli “Federico II”, 2010
- [22] Piero Cosseddu Ph. D.; Slides “La conduzione nei polimeri organici”, University of Cagliari,AA. 2009-2010