

DEPARTMENT OF  
INFORMATION  
ENGINEERING  
UNIVERSITY OF PADOVA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Tesi di Laurea in  
INGEGNERIA ELETTRONICA

## **Elettronica Organica: strutture, applicazioni e sviluppi futuri**

Relatore  
Prof. Gaudenzio Meneghesso

Candidato  
Alessandro Momolo

Anno Accademico 2009/2010



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
1.1	Tipologie di Materiali . . . . .	6
1.2	Materiali Organici: Polimeri e Piccole Molecole . . . . .	8
<b>2</b>	<b>OLED - Organic Light Emitting Diode</b>	<b>11</b>
2.1	Struttura e Principio di Funzionamento . . . . .	11
2.2	Applicazioni: Display a Colori . . . . .	15
2.3	Metodi di Produzione . . . . .	18
2.4	Risultati e Prestazioni . . . . .	21
<b>3</b>	<b>OTFT - Organic Thin Film Transistor</b>	<b>23</b>
3.1	Introduzione . . . . .	23
3.2	Struttura e Principio di Funzionamento . . . . .	23
3.3	Semiconduttori, Dielettrici ed Elettrodi Organici . . . . .	25
3.4	Metodi di Produzione e Prestazioni . . . . .	28
<b>4</b>	<b>OSC - Organic Solar Cells</b>	<b>31</b>
4.1	Introduzione . . . . .	31
4.2	Struttura e Principio di Funzionamento . . . . .	31
4.3	Rendimento e Risultati . . . . .	33
4.4	Dye-Sensitized Solar Cells . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Recenti Metodi di Produzione a Basso Costo</b>	<b>37</b>
5.1	Ink-Jet Printing . . . . .	37
5.2	$\mu$ CP . . . . .	39
<b>6</b>	<b>Applicazioni Commerciali</b>	<b>41</b>
6.1	RFID e Sensori Attivi . . . . .	41
6.2	Schermi OLED sul Mercato . . . . .	43
6.3	E-Paper . . . . .	44
<b>7</b>	<b>Fonti</b>	<b>47</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

In questo documento verranno trattati in maniera generale i meccanismi basilari dell'elettronica organica, i metodi di fabbricazione di componenti basati su questa tecnologia e gli utilizzi pratici degli stessi, a partire dagli OLED, utili per svariati dispositivi di visualizzazione come schermi tv, radio, lettori digitali, fino ad arrivare alle celle solari, passando ovviamente anche per i transistor.

Recentemente alcuni componenti di elettronica organica hanno attirato molta attenzione in quanto essi si propongono come una vera e propria alternativa ai "soliti" componenti elettronici basati sul silicio (e quindi inorganici). Infatti, né passaggi ad alta temperatura, né costose attrezzature di deposizione sono necessarie per fabbricare componenti organici; al contrario, il basso costo, la luminosità, la leggerezza e la flessibilità sono alcuni dei vantaggi di questi dispositivi, che ci portano a pensare che essi avranno grande diffusione nell'elettronica, partendo dalle "smart cards" per le informazioni personali o dalle tessere d'ingresso negli edifici, fino alle tessere per il controllo dell'inventario, ma anche come alternativa agli attuali transistor o ai dispositivi emettitori di luce.

Durante gli studi di questi materiali, composti principalmente di carbonio, azoto, ossigeno ed idrogeno, ci si accorse di come, in base ai legami intermolecolari, essi sono in grado di comportarsi sia da semiconduttori, che da isolanti; la scoperta che rilanciò ulteriormente gli studi, avvenne quando si notò che alcuni possedevano addirittura proprietà fotoconduttive: questo risultato inizialmente fece sperare che, utilizzando tali sostanze, fosse possibile creare apparecchiature per celle solari o super conduttori a bassissimi prezzi. Emersero però i primi grossi problemi: uno su tutti riguarda l'instabilità dei composti, in quanto molti materiali organici vengono degradati dall'esposizione all'aria, all'acqua o alla luce. Inoltre vi sono limitazioni sia sulle modalità di utilizzo di strutture organiche come veri e propri componenti, sia sui vari passaggi e processi che possono essere utilizzati per

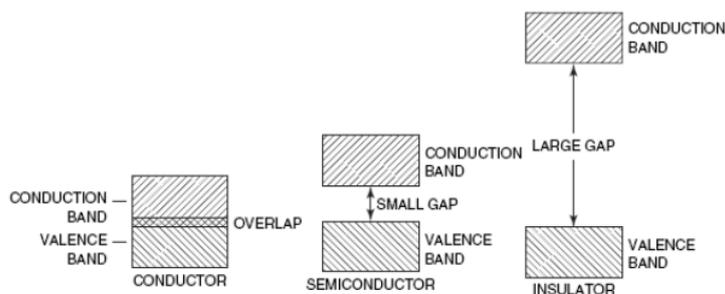
manovrarle e manipolarle (come connettere contatti metallici a materiali organici). Siccome gli elettroni sono principalmente posti in legami covalenti, la loro mobilità nei materiali organici risulta molto inferiore rispetto a quella nei semiconduttori: ciò implica che le loro applicazioni dovranno risiedere nella fascia delle *basse frequenze*; inoltre siccome le strutture organiche non sono necessariamente reticoli regolari, vi è un numero limitato di posizioni dove aggiungere impurità per aumentare la mobilità delle stesse (*drogaggio*). Infine proprio per l'instabilità dei composti, solo alcuni dei materiali e delle impurità sopportano il processo di drogaggio.

## 1.1 Tipologie di Materiali

In maniera abbastanza generica possiamo dire che i materiali solidi cristallini, in base al loro comportamento nei confronti di una corrente elettrica, possono essere suddivisi in tre categorie:

- **conduttori**
- **isolanti**
- **semiconduttori**

La differenza può essere intuitivamente spiegata attraverso le diverse strutture a bande di energia con cui essi vengono rappresentati.



**Figura 1.1:** Bande di conduzione e di valenza in conduttori semiconduttori e isolanti

Nei *conduttori* la banda superiore è parzialmente riempita, fatto che permette e spiega la loro alta conduttività elettrica. Negli *isolanti*, invece, la banda di valenza è completamente riempita, mentre quella di conduzione risulta essere completamente vuota. Inoltre la separazione fra le due bande, chiamata *Energy Gap*, risulta essere molto elevata (molti eV), motivo dell'origine del loro nome: è proprio questa alta energia fra le due bande a non permettere la conduzione in questi materiali. Nei *semiconduttori*, sebbene

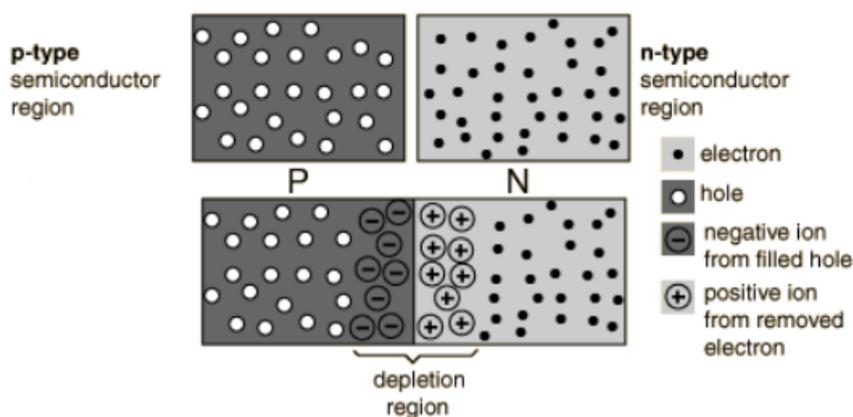
la banda di conduzione sia tipicamente vuota, l'energy gap fra le due bande è relativamente basso (circa 1 eV), permettendo una transizione “facile” agli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, anche solo in presenza di stimoli termici o ottici. Inoltre le loro proprietà elettriche possono essere facilmente modificate, attraverso il procedimento del **drogaggio**, che consiste nell'inserimento all'interno della struttura del semiconduttore di atomi con una diversa valenza. Se l'atomo inserito ha uno o più elettroni dell'atomo di cui ha preso il posto, esso funge da *donatore* di elettroni, e il semiconduttore in questione viene chiamato *di tipo n* (n-type). Solitamente gli elettroni di questi atomi vengono eccitati più facilmente verso la banda di conduzione, aumentando la conducibilità globale del mezzo. Allo stesso modo, se l'atomo inserito ha meno elettroni rispetto a quello del semiconduttore, esso diviene un *accettore*, e si parla di semiconduttore *di tipo p* (p-type).

## Giunzione PN

Giunzioni PN si formano quando un semiconduttore p-type e uno n-type vengono messi a contatto. Esse si possono dividere in due tipologie:

- giunzione **omogenea**
- giunzione **eterogenea**

La differenza sta nel fatto che la prima consiste nell'unione di due materiali con lo stesso energy gap (ossia si ottiene a partire dallo stesso materiale), mentre la seconda si presenta quando ci sono differenti materiali a contatto, e con “salti” di energia diversi.

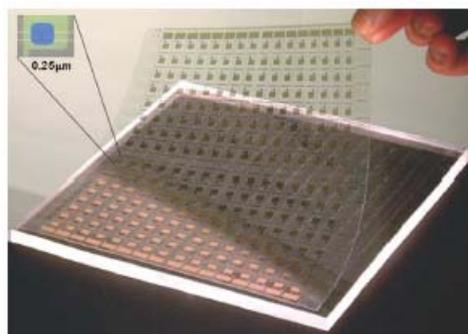


**Figura 1.2:** Rappresentazione semplificata di una giunzione pn

All'interfaccia fra i due diversi drogaggi del semiconduttore, vi è una sorta di diffusione reciproca: le lacune della zona p passano nella zona n lasciando uno spazio con carica negativa al loro posto; allo stesso modo, degli elettroni dalla zona n si spostano nella zona p, lasciando quindi una carica positiva nella regione n. Si forma così uno spazio sottoposto ad un campo elettrico, e una volta raggiunto l'equilibrio, questo campo impedisce l'ulteriore diffusione di elettroni e lacune. Questa regione di spazio nella quale è avvenuta la diffusione si definisce *regione di svuotamento* (o di ricombinazione, *depletion region*), in quanto gli effettivi portatori di carica che dovrebbero essere presenti in questa regione non lo sono. La figura fig. 1.2 rappresenta graficamente quanto appena descritto.

## 1.2 Materiali Organici: Polimeri e Piccole Molecole

Alcuni dei problemi dei materiali organici citati in precedenza sono stati superati attorno agli anni '80, quando Ching Tang e Stephen Van Slyke riuscirono a legare molte piccole molecole in un lungo e stabile intreccio: queste lunghe molecole, o monomeri, erano sufficientemente stabili da agire come un diodo a giunzione PN. Allo stesso modo, Richard Friend sviluppò una simile struttura utilizzando catene di polimeri, o lunghe catene di monomeri organici. Essi affermarono quindi che era possibile creare forti fogli in grado di resistere a torsioni e flessioni.



**Figura 1.3:** Un esempio di foglio organico flessibile

Come appena introdotto, i dispositivi organici possono classificarsi in due categorie: quelli derivati dalle *piccole molecole* o quelli basati sui *polimeri*. Gli ultimi hanno la possibilità di essere lavorati con tecniche di deposizione specifiche, sviluppate approfonditamente per i polimeri tradizionali; tuttavia, le loro prestazioni sono di qualche ordine di grandezza inferiore rispetto a quelli delle piccole molecole. Performances incoraggianti sono state ot-

tenute da dispositivi formati a partire dalle piccole molecole, sebbene essi necessitino di un elevato ordine interno: verrà accennato successivamente nel documento il motivo dell'importanza dell'ordine interno.

### **Piccole Molecole**

Solitamente la molecola di base nello sviluppo di questa tecnologia è il *Pentacene*, che ha raggiunto, con alcuni suoi derivati, mobilità dell'ordine di qualche  $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ .

Se consideriamo un diodo organico, esso viene ottenuto basandosi sulla generica teoria dei diodi PN inorganici. Per piccoli dispositivi, questi diodi hanno uno strato ricco di elettroni, il *p-layer*, il quale è evaporato su un substrato di contatto (Indium Tin Oxide, ITO). Successivamente, le molecole organiche vengono fatte evaporare anche sull'*n-layer* (l'evaporazione è uno dei metodi che possono essere utilizzati per applicare i materiali organici ai metalli).

In questi passaggi la temperatura deve essere in grado di vaporizzare il composto organico senza però danneggiarlo o degradarlo. Inoltre, siccome talvolta i reagenti si combinano con le sostanze organiche, l'unico metodo per creare un'immagine, *pattern*, di un dispositivo, consiste nell'utilizzare maschere a bassa risoluzione. Per migliorare le prestazioni del dispositivo, sono state studiate e sono tuttora studiate varie tecniche: una consiste ad esempio nel riscaldare il substrato e procedere alla deposizione in maniera molto lenta. In tutti i casi, lo scopo di queste tecniche è quello di migliorare l'ordinamento delle molecole dopo la deposizione.

### **Polimeri**

La costruzione di lunghe catene polimeriche è relativamente semplice: siccome i polimeri infatti sono più stabili e hanno molteplici siti di legame rispetto ai composti ottenuti con le piccole molecole organiche, essi possono essere convertiti in un loro *precursore*, applicati al substrato (o allo strato ricco di elettroni), e poi sottoposti ad un trattamento (solitamente ad un semplice riscaldamento) per tornare al materiale organico iniziale. In questo modo vi è un maggior controllo su come il precursore viene applicato, sia perché esso stesso è più stabile, sia in quanto può essere solubile e può in questo modo essere applicato sul substrato in soluzione. Ciò nonostante, i contatti metallici devono essere comunque evaporati sul dispositivo, e, come verrà approfondito in seguito, unire metalli a materiali organici è un procedimento complicato.



## Capitolo 2

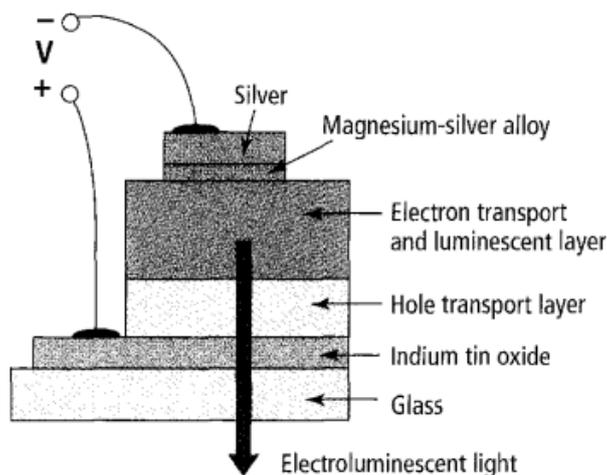
# OLED - Organic Light Emitting Diode

Come accennato in precedenza, attorno agli anni '80 e '90 vi furono importanti scoperte, relative sia alla formazione di molecole con comportamenti simili alla giunzione PN e sia ai polimeri (lunghe catene di monomeri), i quali tendevano ad essere flessibili e più resistenti alle condizioni ambientali, sebbene anch'essi potevano velocemente degradare se esposti ad ossigeno o acqua. Sono stati studiati materiali in grado di emettere luce, di condurre corrente, di avere comportamenti tipici dei semiconduttori. La capacità di trasportare le cariche (elettroni e lacune), ad esempio, è dovuta alla sovrapposizione degli orbitali (solitamente quelli di tipo p) di molecole vicine: questa caratteristica è infatti responsabile delle proprietà conduttive dei composti organici che si ottengono. La posizione reciproca dei singoli materiali modifica questa sovrapposizione, e questo risulta essere un punto di partenza per sviluppare e crescere la mobilità di un materiale.

### 2.1 Struttura e Principio di Funzionamento

Sia gli **OLED** polimerici che quelli molecolari, si basano su un principio di funzionamento simile a quello dei diodi al silicio: queste molecole accettano particelle di carica opposta, *elettroni* e *lacune*, rispettivamente dai contatti dell'anodo e del catodo che, attraverso un generatore di tensione esterno, vengono spostate nella *regione di ricombinazione*, dove esse formano uno stato di legame neutro, chiamato anche *eccitone*.

Più precisamente, se consideriamo una semplice giunzione pn senza alcun campo elettrico esterno, le due zone drogate n e p risultano essere separate dalla regione di svuotamento. Se invece viene applicato un adeguato campo elettrico, ossia la giunzione viene polarizzata, la regione di svuotamento si restringe e i portatori di carica vengono spostati da una parte all'altra,



**Figura 2.1:** Generica struttura di un OLED

permettendo la loro ricombinazione e la conseguente formazione di eccitoni ed emissione di fotoni (come verrà descritto brevemente).

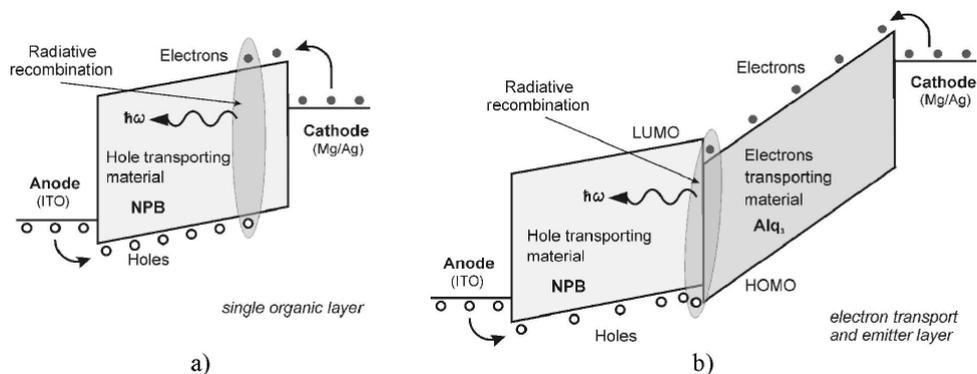
Nel nostro caso però, siccome non consideriamo solidi cristallini ma semplici molecole e atomi, non si parla di banda di valenza e di conduzione, ma si parla piuttosto di HOMO (ossia l'orbitale molecolare occupato più alto) e LUMO (orbitale molecolare non occupato più basso). Inoltre anche il trasporto di carica nei materiali organici è differente dal modello inorganico, ma la trattazione generale e semplificata che ne faremo non risentirà di tale discordanza.

Generalmente ci sono due tipi di eccitone che si possono formare dalla ricombinazione dei portatori di carica, chiamati *singoletti* e *tripletti* (in media si formano in rapporto 1:3). Come i principi di meccanica quantistica possono spiegare, dopo qualche nanosecondo dalla formazione dei singoletti, avviene la loro dis-eccitazione, che comporta un'emissione di fotoni, chiamata *luminescenza*. I tripletti formati, invece, hanno una durata di vita dell'ordine di alcuni millisecondi, fino ad arrivare addirittura a qualche secondo, ma la loro dis-eccitazione comporta un riscaldamento piuttosto che l'emissione luminosa. Se invece un atomo di un metallo pesante, come iridio o platino, è posto in una qualsiasi molecola organica, gli andamenti di singoletti e tripletti si mescolano, formando emissioni luminose con durate dell'ordine di 100ns - 100 $\mu$ s: questo tipo di emissione è definito *fosforescenza*.

Scedendo nel dettaglio, gli elettroni vengono iniettati dal catodo, tipicamente *calcio* o *magnesio* (quest'ultimo scelto per motivi di stabilità); come anodo invece, per l'iniezione delle lacune, viene utilizzato un sottile film trasparente di ITO (*Indium Tin Oxide*). L'efficienza della ricombinazione,

che come già detto porta alla creazione di un singoletto, è principalmente influenzata dalla sovrapposizione delle densità di elettroni e lacune, che si originano fra l'iniezione delle cariche e lo strato di emissione.

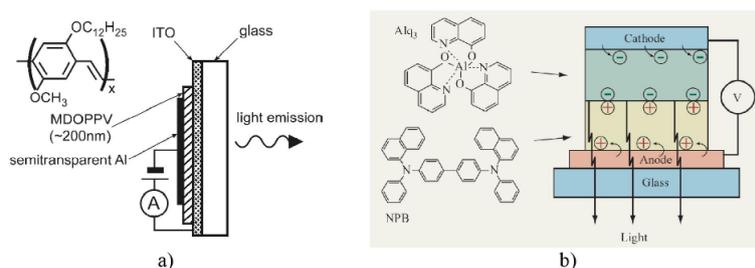
Già con un semplice dispositivo a un singolo strato si può ottenere l'elettro-



**Figura 2.2:** Diagramma delle energie per OLED con:(a) un singolo strato; (b) due strati

luminescenza, tuttavia le sue prestazioni sono povere, in quanto elettroni e lacune raggiungono contatti opposti e quindi gli eccitoni risultano in questo modo smorzati agli elettrodi.

I dispositivi a due strati o a “eterostruttura singola” introducono un distinto strato di trasporto delle lacune. Esse sono iniettate sia nell'emettitore combinato sia nello strato di trasporto degli elettroni: in questo modo si ricombinano con gli elettroni in prossimità dell'interfaccia aumentando la quantità di radiazione emessa.



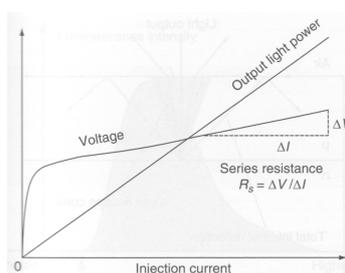
**Figura 2.3:** Schemi di OLED: (a) singolo strato; (b) eterostruttura singola

Proprio questo meccanismo ci fa capire come i buoni risultati che si possono ottenere da questa tecnologia non siano dovuti esclusivamente ai singoli materiali utilizzati, ma anzi, esso sottolinea come invece sia necessario conoscere in maniera approfondita i comportamenti sia ottici che elettronici

di questi materiali, per poter così progettare una struttura che ne massimizzi i rendimenti.

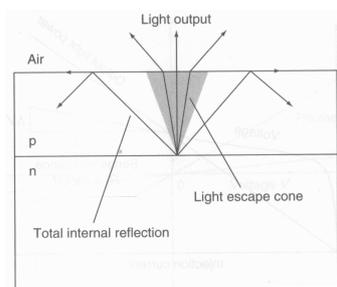
La **potenza luminosa** di un dispositivo varia in relazione a vari fattori, fra cui citiamo i più importanti:

- il numero di *elettroni* (e lacune) *iniettati* agli elettrodi: un incremento di essi comporta una maggiore potenza luminosa emessa;
- l'*efficienza quantica esterna*: essa è definita come il rapporto fra fotoni emessi e elettroni (o lacune) iniettati.



**Figura 2.4:** Caratteristica VI

Come possiamo vedere, all'aumentare della corrente nel dispositivo, aumenta anche l'effetto resistivo del diodo, che porta alla perdita di parte della potenza disponibile per effetti dissipativi, tipicamente sotto forma di calore.



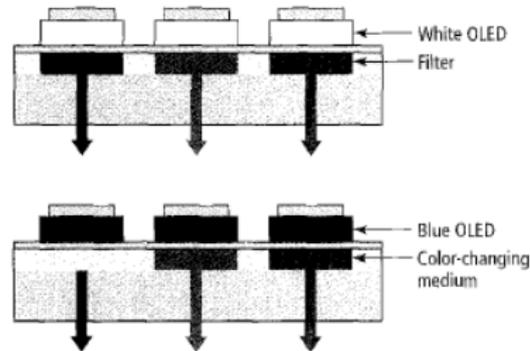
**Figura 2.5:** Riflessione della luce generata

Per meglio spiegare i processi coinvolti nell'emissione di luce, l'efficienza esterna si può scindere in due componenti: efficienza *interna* ed *ottica*. L'efficienza interna rappresenta il rapporto fra i fotoni generati dentro al LED e gli elettroni iniettati. Siccome un portatore di carica può ricombinarsi attuando processi radiattivi o non radiattivi, l'efficienza interna è principalmente limitata dalla ricombinazione non radiattiva (la formazione dei tripletti, che non emettono radiazione luminosa utile).

L'efficienza ottica rappresenta invece la frazione di fotoni che effettivamente lasciano il LED. Questo parametro è principalmente limitato dalla riflessione interna al materiale: come possiamo vedere in fig. 2.5, solo i raggi che incidono l'interfaccia fra semiconduttore e aria vicino alla normale della stessa, possono proseguire il loro corso.

## 2.2 Applicazioni: Display a Colori

Uno dei principali motivi per cui gli OLED hanno attirato così tanto interesse è il loro potenziale utilizzo nei display a colori, utilizzo che potrebbe portare a sostituire gli attuali LCD a matrice passiva.



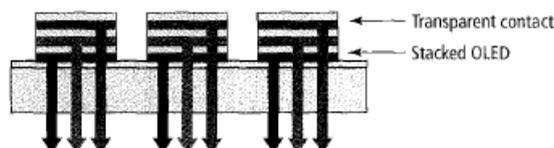
**Figura 2.6:** Schemi per generare tre colori primari

Per generare un'immagine colorata è necessario ottenere tre elementi fra loro molto vicini, ognuno in grado di emettere luce di un colore primario (rosso, verde e blu). Fra i metodi proposti per ottenere questo risultato, ne emergono due: il primo consiste nell'utilizzare una sorgente di luce bianca, e successivamente direzionare la luce attraverso tre differenti filtri colorati (attraverso materiali in grado di cambiare la lunghezza d'onda e quindi il colore della radiazione che li colpisce); questo metodo richiede operazioni di fotolitografia combinate a deposizioni di contatti metallici attraverso maschere a basso livello ad alta precisione, che esasperano i costi in maniera insostenibile.

Un altro metodo consiste invece nel diffondere più filtri coloranti in una regione molto vicina alla sorgente, e direzionare la luce attraverso essi. Questo metodo sacrifica l'efficienza della radiazione, in quanto i filtri assorbono gran parte della radiazione che li colpisce, ma implica processi più semplici e meno dispendiosi da punto di vista economico. Recentemente si è scoperto che utilizzando una singola sorgente di luce blu o ultravioletta, questa perdita viene minimizzata. I filtri utilizzati vengono definiti CCM (color changing media) in quanto sono composti in grado di assorbire in maniera

efficiente la luce blu, e successivamente ri-emettere l'energia acquisita sotto forma di luce verde o rossa, in base al tipo di materiale utilizzato.

I film sottili organici permettono la realizzazione di architetture completamente nuove per i display, che fra l'altro, possono portare alla realizzazione di display economici, ad altissima risoluzione e a colori. Un esempio di ciò è stato realizzato alla *Princeton University*, nel New Jersey, dov'è stata dimostrata l'esistenza degli OLED Trasparenti (TOLED), in grado di emettere in due direzioni (verso l'alto e verso il basso), i quali 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 (fig. 2.7).

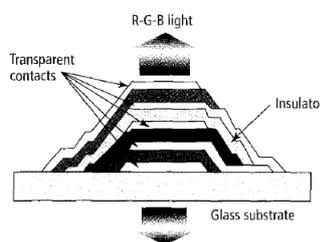


**Figura 2.7:** Schema semplificato di un TOLED

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. È 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 (fig. 2.8), chiamato SOLED (Stacked OLED): siccome ogni singolo elemento della pila è indipendentemente, 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 utilizzata negli schermi a raggi catodici e negli LCD, e permette quindi una risoluzione maggiore nella visualizzazione delle immagini.

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. Sebbene questi effetti siano solitamente evitati, attraverso accurati controlli su spessore e composizione dei vari strati, alcuni ricercatori hanno suggerito che uno schermo multicolore può consistere di OLED creati ap-



**Figura 2.8:** Schema del SOLED realizzato alla Princeton University: esso consiste in un'evoluzione del singolo TOLED

positamente con delle cavità (formate da strati isolanti) usati al posto dei semplici filtri colorati.

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. Per ottenere buoni risultati, sono state incontrate varie difficoltà che hanno portato le attuali tecnologie ad effettuare gli schemi (pattern) attraverso stampe chiamate “ink-jet printing”, caratterizzate dal basso costo, dal basso numero di processi e dal controllo che si può avere sul risultato, piuttosto che su processi ad evaporazione, i quali erano stati i primi ad essere utilizzati per ottenere le piccole strutture sui substrati.

Fin qui abbiamo considerato dispositivi basati sulla tecnologia delle *piccole molecole*; se si utilizzano invece i *polimeri*, emergono ulteriori problemi: le proprietà chimiche delle soluzioni e dei solventi utilizzati nei vari processi di stampa di questi materiali, che verranno accennati a breve, vanno conosciute e tenute sotto stretto controllo. Infatti, spesso nei processi di deposizione delle soluzioni polimeriche, il solvente utilizzato per una delle due potrebbe dissolvere l'altra, andando così ad alterare i pattern e il funzionamento del dispositivo.

Anche utilizzando questa tecnologia, i metodi per ottenere uno schermo colorato rimangono quelli citati in precedenza, con qualche variazione dovuta alle caratteristiche delle soluzioni (ad esempio problemi legati alla diffusione in zone adiacenti a quelle teoriche). In tutti i casi per le proprietà dei polimeri, generalmente legati ad un ampio spettro di emissione di colore, è risultato più conveniente il loro utilizzo come retroilluminazione dei display LCD, o in generale per display monocromatici altamente uniformi.

Lo sviluppo di apparecchi organici affidabili, rimane in tutti i casi una sfida aperta. La conduzione della carica in questi materiali, che essenzialmente si comportano quasi da isolanti, richiede campi elettrici molto forti ( $1 - 5 \text{ MV/cm}$ ), quindi solo OLED con uno spessore minimo permettono di essere utilizzati con tensioni di lavoro relativamente basse. Ma questo spes-

sore minimo, accoppiato con un elettrodo reattivo, il quale è richiesto per garantire l'efficiente iniezione di cariche nel film organico, può contribuire alla rapida degradazione del componente e delle sue caratteristiche. Il problema diventa acuto e rilevante quando l'apparecchio è esposto direttamente all'atmosfera, dove ad esempio l'ossigeno contamina e reagisce con gli strati superficiali: bastano infatti poche ore di esposizione all'aria per una degradazione significativa del dispositivo. Comunque, una semplice contromisura consiste nell'incapsulare in una atmosfera inerte il dispositivo, la quale permette notevoli miglioramenti nella durata dello stesso, permettendo oltre 20000 ore di funzionamento.

Le ricerche sugli OLED comunque hanno già prodotto qualche risultato soddisfacente (di cui si parlerà nel capitolo conclusivo di questa tesi): inoltre, sono stati sviluppati numerosi metodi teoricamente a basso costo per la produzione degli stessi, sia su superfici rigide sia su materiali flessibili. Il miglioramento, lo sviluppo e la diffusione di essi, in un futuro non troppo lontano, potrebbe portare a utili passi avanti sia dal punto di vista delle prestazioni che da quello dei costi, mettendoli sullo stesso piano gli attuali schermi (LCD, plasma..).

## 2.3 Metodi di Produzione

Come già accennato, nell'ultimo decennio le tecnologie di produzione di OLED sono state principalmente due, la prima basata su *polimeri coniugati*, la seconda pellicole composte di *piccole molecole organiche*. Siccome si stanno compiendo ancora i primi passi in queste nuove tecnologie, le tecniche di produzione e soprattutto le attrezzature utilizzate andranno migliorate.

Gli OLED molecolari vengono prodotti attraverso l'uso di tecniche a deposizione di vapori, spesso utilizzando maschere di basso livello, in quanto i materiali utilizzati risultano troppo delicati per la fotolitografia. I PLED (ossia gli OLED polimerici) invece, vengono prodotti utilizzando meccanismi che riguardano le loro soluzioni, quali ad esempio tecniche di rotazione (monocromatici) o tecniche di stampa (colorati).

### Dispositivi Molecolari

In questi apparecchi, piccole molecole di sostanze organiche vengono depositate su uno strato sottile di film, di dimensioni comprese fra 5 e 100 nm, attraverso processi di sublimazione termica a vuoto spinto. Questa tecnica scalda polvere delle molecole scelte in un ambiente di vuoto, fino ad una temperatura controllata: essa infatti deve essere abbastanza alta da farle evaporare ma non troppo elevata per evitare la loro decomposizione (fra 250 e 400 gradi). Le molecole così evaporate vengono raccolte su un substrato freddo formando quindi una pellicola: il suo spessore può essere controllato

molto accuratamente, tanto che si può ottenere quasi un singolo strato di molecole.

OLED molecolari vengono formati su un substrato di vetro o plastica fino ad ottenere delle strutture multistrato di circa 100nm di spessore. Il substrato è in primo luogo rivestito con un elettrodo trasparente, come ITO (Indium Tin Oxide) o *polianilina*: questo sarà l'anodo del nostro dispositivo. Successivamente vi è un sottile strato di trasporto delle lacune (Hole-Transporting Layer, HTL), che in genere è formato da *diammine* (composti organici contenenti azoto). Uno strato di materiale organico in grado di emettere radiazione luminosa è poi depositato sulla superficie HTL, con uno spessore simile al precedente, e viene anche utilizzato come strato di trasporto degli elettroni (Electron-Transporting Layer, ETL). Infine il dispositivo viene completato dalla deposizione di un catodo, solitamente costituito da un metallo con basso lavoro di estrazione, definendo "lavoro di estrazione" il quantitativo minimo di energia che consente ad un elettrone di lasciare la superficie del metallo (un basso lavoro di estrazione è necessario per avere una bassa resistenza all'iniezione di elettroni dall'anodo all'ETL); solitamente questo strato è di *calcio* o di una lega di *magnesio* e *argento*.

Il colore dell'emissione che si ottiene, varia in base alla composizione chimica dei vari strati: luce verde può essere ottenuta drogando la matrice organica conduttrice di elettroni (chiamata *Alq<sub>3</sub>*) con una piccola quantità di colorante fluorescente o con *Fosfato di Iridio*. Il pigmento *Perilene*, quando viene utilizzato per drogare una ben determinata ETL (conosciuta come *CBP*) permette l'emissione blu. Infine, quando si utilizzano complessi di *lantanoidei* o pigmenti di *porfirina* (molecole formate da carbonio, azoto e idrogeno) per drogare *Alq<sub>3</sub>* o *CBP* si ottengono efficienti emissioni di luce rossa.

I ricercatori di questo campo hanno incontrato molte difficoltà nel costruire componenti sottili, in modo da garantire il funzionamento con tensioni fra 5V e 10V. Gli OLED sono vulnerabili a cortocircuiti causati da difetti nel film sottile o contaminazioni della superficie del substrato da particelle di polvere o impurità. Inoltre, i materiali tendono ad essere meccanicamente fragili e sono facilmente attaccabili dai composti chimici utilizzati nei passaggi fotolitografici. Proprio per questo affianco ai tradizionali metodi a bassa risoluzione, come le *shadow mask*, per la deposizione di composti metallici per i contatti spesso vengono utilizzate dispendiose tecniche di lavorazione a secco. Si prevede che nei prossimi anni vengano messe a punto tecniche di nanolitografia, e vengano migliorate tecniche già in uso presso le industrie, come la stampa ad iniezione o la stampa a getto di inchiostro.

### Dispositivi Polimerici

I componenti più efficienti basati su polimeri sfruttano una struttura a due strati simile a quella dei dispositivi molecolari, oppure utilizzano un'unica

miscela di materiali trasportatori di elettroni e lacune. A differenza degli OLED molecolari cresciuti a vuoto, i polimeri o i loro precursori sono in genere distribuiti come liquido su substrati rivestiti di ITO. Poi, una volta che il film è stato ridotto di dimensioni (in particolare, di spessore), ad esempio utilizzando metodi di rotazione, viene solidificato con un semplice riscaldamento. Mentre l'applicazione dello strato organico avviene attraverso processi chimici potenzialmente a basso costo, il catodo con basso lavoro di estrazione deve comunque essere applicato con depositi a vuoto.

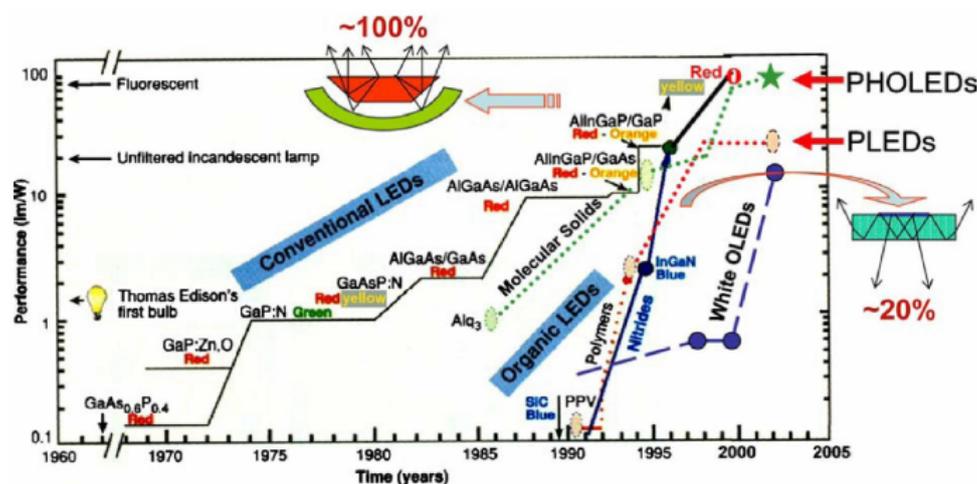
Le strutture di OLED polimerici possono essere più semplici di quelli molecolari appena visti. Il primo strato di polimeri, in contatto con l'ITO, può infatti servire unicamente per iniettare e trasportare lacune, oppure esso può essere costruito per iniettare e trasportare elettroni e lacune e per ottenere anche l'emissione di luce. Inoltre gli OLED polimerici solitamente lavorano ad una tensione di utilizzo minore di quelli molecolari: infatti, grazie alla maggiore conduttività degli stessi, le tensioni di funzionamento vanno dai 2V ai 5V.

I controlli sulla composizione dei film e sull'uniformità dello spessore richiesto, sia per OLED a singolo strato, che per quelli a doppio strato, risulta molto semplice con metodi di deposizione di vapore, ma è problematico per tecniche di rotazione. Siccome i polimeri si ottengono da soluzioni, bisogna fare molta attenzione nelle strutture multistrato affinché ad esempio, il solvente utilizzato nel secondo strato, non vada a dissolvere il primo. Da qui, la compatibilità chimica tra strati successivi di polimeri fondamentalmente limita la complessità delle strutture ottenibili con questi metodi.

Come per i componenti molecolari, cambiando la "chimica" dei polimeri si ottengono differenti emissioni luminose da parte dell'OLED. Solitamente, aggiungendo gruppi elettrone-donatori alla catena di polimeri, si ottiene uno spostamento dell'emissione verso l'arancione; al contrario, gruppi elettrone-accettori comportano uno spostamento verso il blu della radiazione emessa. In tutti i casi, anche la più semplice sostituzione chimica può portare a variazioni dell'efficienza e all'affidabilità in modo imprevedibile.

## 2.4 Risultati e Prestazioni

Come rappresentato in fig. 2.9, 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.



**Figura 2.9:** Evoluzione nelle performance di LED e OLED

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, gameboy e altri piccoli apparecchi digitali, sia come validi sostituti degli attuali LCD, come ad esempio nei monitor, che forniscono una risoluzione minore e sono tuttora obbligati ad utilizzare una illuminazione posteriore, dispendiosa dal punto di vista dei consumi e che diverrebbe inutile per gli OLED.

Tipicamente, l'efficienza di un OLED, utilizzando un solo materiale fluorescente è dell'ordine dell'1%; utilizzando determinati materiali accettori in cui l'ospite radioattivo (fluorescente o fosforescente) è drogato a bassa concentrazione in un sottile film conduttore molecolare, l'efficienza può sostanzialmente aumentare fino al 20% o più per la fosforescenza o circa il 5% per la fluorescenza.

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, decisamente 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. Se inizialmente le massime prestazioni decadevano dopo il migliaio di ore di funzionamento, gli attuali dispositivi garantiscono più di 10000 ore di funzionamento ad elevata luminosità. Questo limite è dovuto ai composti che emettono luce blu: le migliori prestazioni degli OLED blu, derivati dal fosforo, sono nell'ordine di 15000 - 20000 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 dell'ordine di  $10^6$  ore. 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 e (magari) a basso costo di dispositivi ad OLED.

Ormai qualche anno fa, l'efficienza del miglior OLED superava quella delle lampade ad incandescenza: dispositivi polimerici raggiungevano 20lm/W (con emissioni gialle o verdi), OLEDs 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 da camera) verranno raggiunti, probabilmente dagli OLEDs molecolari a fosforescenza.

## Capitolo 3

# OTFT - Organic Thin Film Transistor

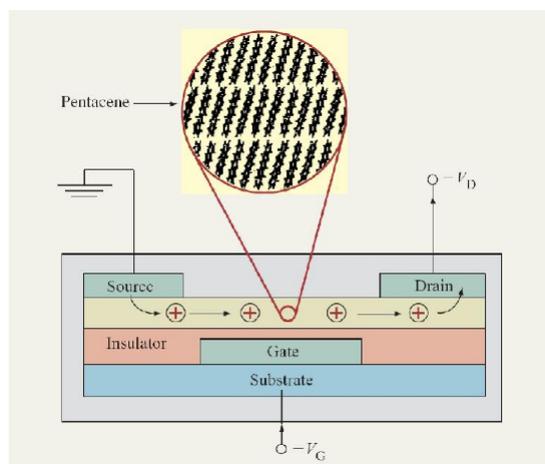
### 3.1 Introduzione

Un altro dispositivo che recentemente ha raccolto molte attenzioni è il transistor a film sottile organico, **OTFT** (Organic Thin Film Transistor). Essi infatti sono indispensabili per gran parte dei sistemi a commutazione, come ad esempio nei display o in maniera generica nelle apparecchiature di comunicazione. Sebbene i TFT a semiconduttore basati su cristalli di silicio o germanio esistano ormai da molti anni e siano molto diffusi, essi sono abbastanza costosi e richiedono procedure complesse per essere fabbricati. I ricercatori infatti, sperano che i TFT organici possano essere in grado di sostituire quelli a semiconduttore, almeno in alcune applicazioni a bassa frequenza, e conseguentemente, abbassarne il costo.

### 3.2 Struttura e Principio di Funzionamento

In maniera generale, un TFT organico funziona con un canale che trasporta cariche maggioritarie fra due destinazioni. La configurazione di un OTFT, come visualizzato in fig. 3.1 può essere sia *top contact* dove i contatti di drain e source vengono evaporati sullo strato organico di semiconduttore, sia *bottom contact*, con lo strato di semiconduttore organico che viene depositato su elettrodi prefabbricati di source e drain. Sebbene l'immagine ricordi la struttura della sua controparte a semiconduttore, in questo caso, il gate e il dielettrico non producono uno "strato di inversione" per agevolare il trasporto di cariche.

Si parla infatti di *MISFET* (Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor) proprio per sottolineare il fatto che nei casi dei materiali organici lo strato di separazione fra gate e semiconduttore è un vero e proprio isolante. Solitamente (ad esempio utilizzando un semiconduttore di tipo



**Figura 3.1:** Un tipico TFT organico

p), i FET organici operano in modalità di accumulazione, e la corrente fra source e drain è controllata applicando una tensione negativa al gate. In questo modo, vengono a comparire delle cariche all'interfaccia tra isolante e semiconduttore, che comportano un aumento della conduttività del FET. Al contrario, se una tensione positiva viene applicata, la stessa zona viene impoverita di cariche finché si raggiunge un'inversione della popolazione, che comporta lo spegnimento del componente.

Possiamo riconoscere due tipologie di materiali fra quelli utilizzati nei OTFT, con proprietà e caratteristiche differenti:

- materiali organici **ordinati**
- materiali organici **disordinati**

Nei materiali organici *ordinati*, vi sono numerose posizioni regolari atte ad accettare o a perdere una carica, come nei “soliti” semiconduttori; in quelli *disordinati*, invece, vi sono solamente alcune posizioni che possono accettare o donare una carica, ed è proprio questo motivo che limita la mobilità degli elettroni, e di conseguenza il flusso di corrente. Sebbene vi sia questo problema della mobilità, i materiali organici disordinati vengono prodotti con tecniche di stampa o di evaporazione in maniera più semplice. Questo è uno degli ostacoli che stanno affrontando i ricercatori per produrre TFT organici a basso costo e con prestazioni accettabili.

Un'altra preoccupazione per i progettisti e i ricercatori di questi dispositivi riguarda il rapporto on/off (ossia il rapporto fra la corrente che circola quando il dispositivo è attivo e la corrente di perdita, quando esso è spento): fintanto che vi è un alto rapporto, la bassa mobilità può essere compensata aggiungendo più transistor. Tale rapporto è ottenuto riducendo le correnti

di perdita fra i materiali attivi e i dielettrici circostanti. Durante la ricerca sono stati effettuati vari tentativi sulla tipologia della struttura da utilizzare per ottenere i migliori risultati, ad esempio variando l'ordine stesso dei materiali nel dispositivo, prima di arrivare a risultati soddisfacenti. Infine, anche la ricerca di materiali che effettivamente si prestassero alle lavorazioni necessarie, è stato un passo importante: essi infatti devono possedere determinate proprietà meccaniche e chimiche, devono essere stabili e devono sopportare gli stress dovuti alle lavorazioni necessarie.

### 3.3 Semiconduttori, Dielettrici ed Elettrodi Organici

Come abbiamo già accennato, in un transistor a film sottile organico (OTFT) il gate è utilizzato per controllare il flusso di corrente fra gli elettrodi di drain e source. Tipicamente, una maggiore tensione (in modulo) applicata al gate porta ad un maggior flusso di corrente. Il materiale semiconduttore per un transistor a commutazione veloce dovrebbe avere un'alta mobilità dei portatori di carica, e un alto rapporto di corrente fra on e off (per pilotare un singolo pixel nei display a cristalli liquidi servono mobilità maggiori di  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e rapporto on/off di circa  $10^6$ ).

Quindi, come è possibile osservare in fig. 3.1, per fare un OTFT sono necessari materiali conduttori (per gli elettrodi), semiconduttori (per il canale attivo) e isolanti (per il dielettrico sul gate).

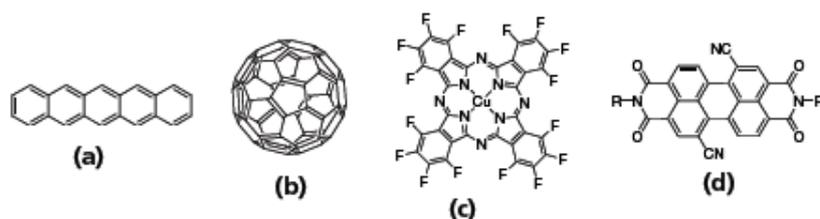
#### Semiconduttori Organici

Come già visto precedentemente, vi sono due tipi di semiconduttori organici, basati sul tipo dei portatori di carica maggioritari: di *p-type* (lacune) e *n-type* (elettroni). Per facilitare il trasporto di carica, solitamente lo strato del semiconduttore organico consiste di oligomeri o polimeri  $\pi$ -coniugati, nei quali la maggior quantità dei legami  $\pi$ - $\pi$  dovrebbe essere nella direzione del flusso di corrente. Questo richiede che le molecole del semiconduttore assumano uno stesso orientamento sia attraverso tecniche di deposizione di vapore che di soluzioni. È inoltre importante che il film sottile abbia una struttura compatta, densa e ben interconnessa.

La morfologia del semiconduttore è altamente collegata alla natura chimica e fisica della superficie del dielettrico: tracciando un pattern sulla superficie dello stesso dielettrico è possibile infatti ottenere un disegno del semiconduttore organico solo nelle locazioni desiderate: questa tecnica è utilizzata ad esempio per ridurre il “*cross-talk*” fra più dispositivi. Con un adeguato controllo della superficie del dielettrico quindi, si possono ottenere strutture ad array nel semiconduttore organico su una maggiore area, necessarie ad esempio per incrementare le prestazioni dei transistor.

Grandi progressi sono stati fatti anche nello sviluppo e nella ricerca dei materiali: inizialmente solo un ristretto gruppo di polimeri e oligomeri fornivano mobilità compresa fra  $0.01$  e  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ma negli ultimi anni sono stati sviluppati una vasta gamma di molecole e polimeri con mobilità di qualche  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , e con rapporto di on/off maggiore di  $10^5$ .

La struttura CMOS risulta preferibile nella fabbricazione di dispositivi a materiali organici, in quanto questa struttura permette di limitare i consumi con una relativa semplicità degli schemi elettrici. Per ottenere queste strutture sono quindi necessari sia materiali a *canale-n*, sia a *canale-p*, i quali dovrebbero garantire prestazioni e mobilità simili. Per composti di tipo p, i materiali più diffusi sono derivati del *pentacene* ( $C_{22} H_{14}$ ), mentre per quelli di tipo n, i composti di base sono *fullerene* ( $C_{60}$ ), *naftalene* ( $C_{10} H_8$ ) e *perilene* ( $C_{20} H_{12}$ ). Di recente è stato segnalato che alcuni semiconduttori possiedono un comportamento bipolare, fatto che comporterebbe un'ulteriore semplificazione nella produzione dei dispositivi (non richiedono infatti due fasi separate di pattern, una per il canale n e una per il canale p).



**Figura 3.2:** (a) pentacene; (b) fullerene; (c) derivato del naftalene; (d) derivato del perilene

## Dielettrici

Lo strato dielettrico per un transistor organico dovrebbe essere il più sottile possibile, senza “buchi” o malformazioni, e idealmente con un’alta costante dielettrica alle basse tensioni di lavoro. Per far questo, sono stati studiati numerosi materiali organici, inorganici e ibridi organici-inorganici.

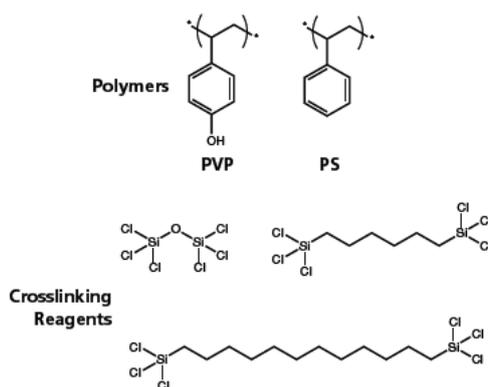
I polimeri a reticolo intrecciato generalmente sono i materiali dielettrici ultrasottili più robusti e resistenti. Anche l’aggiunta di nanoparticelle inorganiche ad alta costante dielettrica nella matrice polimerica del materiale aumenta notevolmente la costante dielettrica risultante del film sottile.

Inoltre, un SAM (Self-Assembled Monolayer) con struttura densa e molto ordinata, può essere utilizzato per ottenere un dielettrico ancora più sottile e di miglior qualità: esso consiste in un trattamento superficiale dello strato dielettrico che risulta infatti essere un importante metodo per migliorare le prestazioni del transistor. La maggior parte delle cariche introdotte nello

### 3.3. SEMICONDUTTORI, DIELETRICI ED ELETTRODI ORGANICI 27

strato del semiconduttore è confinata ai primi 5 nm del film del semiconduttore stesso, adiacenti all'interfaccia con il dielettrico. Quindi le caratteristiche chimico-fisiche della superficie del dielettrico stesso producono un effetto significativo sul trasporto della carica. Se consideriamo ad esempio un dielettrico formato da  $SiO_2$ , il gruppo  $Si-OH$  sulla sua superficie tende ad accettare elettroni (e quindi a sottrarli al canale n adiacente). Se però la superficie del  $SiO_2$  viene trattata con un particolare materiale organico, si può ottenere una notevole riduzione degli elettroni sottratti, migliorando così la mobilità del semiconduttore a canale n.

Questi trattamenti sul dielettrico, quindi, vanno a modificare anche le caratteristiche dei semiconduttori adiacenti: ad esempio, il diffuso *pentacene* (semiconduttore organico citato in precedenza) è uno dei composti con i più alti valori di mobilità fin'ora misurati: questo valore, tuttavia, dipende fortemente dalla tipologia di SAM applicata alla superficie del dielettrico, proprio perchè interagisce con la struttura morfologica dei primi strati del pentacene.



**Figura 3.3:** Dielettrici polimerici e a reticolo intrecciato

## Elettrodi

Affinchè un transistor organico funzioni in maniera adeguata, l'iniezione delle cariche dagli elettrodi deve essere efficiente. Ciò richiede che il lavoro di estrazione dell'elettrodo si accoppi bene con il livello di energia del semiconduttore organico, in modo che la barriera energetica per l'iniezione della carica sia bassa. Tipicamente elettrodi come oro, palladio o *Indium Tin Oxide* vengono utilizzati per transistor organici a canale p.

Le modifiche alla superficie dell'elettrodo con un SAM possono portare ad un miglioramento della iniezione della carica nel semiconduttore. Questo perchè, anche in questo caso, la morfologia del semiconduttore va-

ria significativamente in base alle differenti caratteristiche superficiali degli elettrodi.

Materiali organici in grado di essere trattati in soluzione sono i più ricercati per i bassi costi di produzione che implicherebbero. A questo fine, qualche gruppo di ricerca ha sviluppato inchiostri a nanoparticelle di *oro* o *argento* che possono essere trattati a meno di 200°C cosicché risultano compatibili con i substrati plastici a basso costo.

Gli attuali candidati ai futuri sviluppi degli elettrodi, in base all'efficienza e ai bassi costi, sono soluzioni conduttive a base di polimeri e nanotubi di carbonio. In tutti i casi, una migliore e più approfondita conoscenza delle proprietà strutturali di questi materiali è necessaria per progettare e sfruttare a pieno le possibilità di tali innovazioni, che si candidano ad essere, in un futuro non troppo distante, la base per dispositivi elettronici flessibili e a basso costo.

### 3.4 Metodi di Produzione e Prestazioni

Attualmente vi sono principalmente due metodi per produrre TFT organici: il primo si basa su processi di *evaporazione* e conseguentemente di deposizione di vapori formatisi, mentre il secondo sfrutta l'applicazione di *soluzioni*, in maniera simile a quanto avviene per gli OLED.

I processi ad evaporazione consistono nel riscaldare un campione del materiale organico e lasciarlo raffreddare sulla superficie del substrato. Questo processo produce materiali organici in genere con una struttura ordinata; tuttavia, esso è lento, e necessita procedure a vuoto spinto (e quindi ambienti controllati da un sistema di pompaggio) in genere costose. Così i ricercatori hanno cercato di spostarsi verso tecniche che utilizzassero le soluzioni piuttosto che quelle ad evaporazione.

Le tecniche riguardanti le soluzioni includono numerose variazioni, in quanto, ad esempio, una soluzione può essere applicata attraverso tecniche di stampa o di rotazione. Quest'ultima utilizza un dispositivo in grado di ruotare ad alta velocità, in modo da ridurre la quantità di materiale attivo presente sul substrato fino ad un determinato spessore. Le tecniche di stampa sfruttano o maschere, o testine a getto per direzionare il materiale attivo, e quindi per creare il pattern sul substrato. Inoltre, la soluzione può contenere il materiale attivo, o un precursore dello stesso, che magari è più maneggevole: spesso se viene utilizzato un precursore, successivamente avviene una procedura di riscaldamento per convertirlo nell'effettivo materiale attivo. Solitamente si ottengono materiali organici disordinati con questi procedimenti: d'altro canto il riscaldamento e la ri-cottura aumentano la struttura e la mobilità del materiale. Recentemente si stanno ricercando dielettrici e conduttori che possano essere applicati anch'essi attraverso soluzioni organiche: questo permetterebbe di fabbricare circuiti solamente

attraverso processi di stampa, di gran lunga più economici di quelli ad evaporazione. Ovviamente, come per i semiconduttori inorganici, si cerca di minimizzare le dimensioni dei singoli componenti, in modo da permettere una maggior densità degli stessi, una minore dissipazione di potenza, costi ancora più bassi e maggiori velocità di commutazione

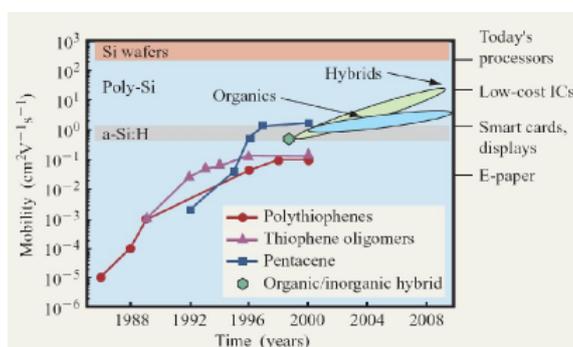
Analizzando un po' più in dettaglio i metodi per ottenere un pattern del materiale attivo sul substrato ne possiamo individuare sostanzialmente tre:

- *stampa diretta*
- *litografia ottica*
- *stampa attraverso maschere*

La *stampa diretta* utilizza dispositivi elettronicamente controllati, come le testine a getto di inchiostro, per distribuire piccole gocce di soluzione su un substrato. Siccome la stampa dispone tutto il materiale ottico in un passo, la resa della produzione è alta e il costo per unità è basso.

La *litografia ottica* funziona per alcuni materiali organici proprio come per i materiali inorganici del semiconduttori. Sebbene questo processo possa ottenere le più alte risoluzioni, esso è anche il più costoso, dal momento che richiede sistemi ottici elaborati e molteplici reagenti. Inoltre, siccome molti materiali organici reagiscono con la luce, solamente alcune catene polimeriche stabili vengono trattate in questo modo. Sebbene questo metodo sia in grado di produrre un determinato pattern nei materiali organici, esso può essere utilizzato per produrre una grande varietà di strutture anche in altri materiali, come ad esempio il silicio, che può essere utilizzato come stampa per i pattern organici.

Infine, la *stampa attraverso maschere* è l'ultimo metodo per ottenere dei pattern: si realizzano delle aperture su uno schermo, il materiale attivo viene spruzzato attraverso esse e va a depositarsi sul substrato.



**Figura 3.4:** Performance dei semiconduttori organici ed ibridi

Attualmente, dei semplici materiali organici con struttura ordinata hanno mobilità comprese fra 0.1 e 1  $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ . Semiconduttori organici di ordine maggiore, come alcuni composti della serie degli aceni (composti chimici policiclici aromatici) compresi antracene e pentacene, hanno, a temperatura ambiente, mobilità comprese in questo intervallo e talvolta, indipendenti dalla temperatura.

In fig. 3.4 possiamo osservare le mobilità di alcune classi rappresentative di materiali organici. Film di pentacene ottenuti attraverso metodi di evaporazione hanno ottenuto mobilità dell'ordine del silicio amorfo, utilizzato ad esempio nella produzione dei TFT alla guida dei cristalli liquidi dei display a schermo piatto. Misure su singoli cristalli di pentacene di tipo p e di perilene di tipo n, che hanno raggiunto i migliori risultati, hanno portato a mobilità rispettivamente di 2.7 e 5.5  $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ , ancora qualche ordine di grandezza inferiore rispetto a singoli cristalli di silicio. Una nuova classe di materiali, chiamati *perovskiti* organici-inorganici, hanno anche raggiunto le mobilità del silicio amorfo. Sebbene questi materiali potrebbero divenire utili per applicazioni che non richiedono un'alta frequenza di commutazione, richiedono alte tensioni di alimentazione.

Recentemente, inoltre, è stata sviluppata una nuova categoria di dispositivi, chiamati OLET, "*organic light emitting transistors*": essi combinano in un singolo oggetto la funzionalità di commutazione di un transistor alla capacità di generare emissione luminosa. Gli OLET rappresentano una nuova classe di dispositivi organici, e possono aprire la strada verso "nanosorgenti di luce" e circuiti organici altamente integrati. Inoltre, questa nuova struttura sarebbe in grado di aumentare la durata e l'efficienza dei materiali organici fotoemettitori, proprietà legate alle diverse configurazioni di pilotaggio rispetto alle architetture standard degli OLED e a bilanci di trasportatori di carica ottimizzati.

## Capitolo 4

# OSC - Organic Solar Cells

### 4.1 Introduzione

Le **celle solari**, anche note come *celle fotovoltaiche*, sono dei dispositivi in grado di generare potenza elettrica attraverso l'assorbimento della luce del sole. Esse costituiscono l'elemento base dei *moduli fotovoltaici*, nei quali le singole celle vengono poste in una specie di matrice per sfruttare al massimo la superficie del modulo.

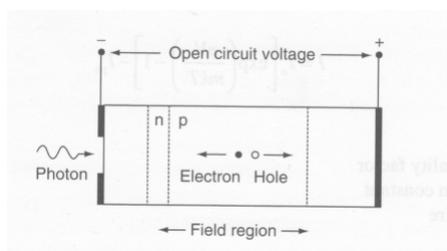
Le più diffuse celle fotovoltaiche sono in materiale cristallino, solitamente silicio, e in base al grado di purezza del semiconduttore forniscono *rendimenti* differenti (si definisce rendimento la percentuale di energia assorbita e trasformata rispetto all'energia incidente sulla superficie del modulo). Si passa infatti da valori del 5-6% ottenuti con silicio amorfo, ai circa 12-13% con il silicio policristallino, fino a picchi del 20% per il silicio monocristallino.

Queste prestazioni variano in base a molti fattori, come l'intensità luminosa alle quali le celle sono sottoposte, la temperatura di funzionamento dei materiali, il rendimento dei materiali utilizzati, l'angolazione con la quale i raggi giungono sulla superficie e la durata di vita della cella, per citarne alcuni.

Gli ambiti applicativi di questi dispositivi sono molteplici: dai piccoli dispositivi quali calcolatrici, orologi (silicio amorfo) dove il modulo fotovoltaico li alimenta autonomamente a dispositivi più grandi, efficienti e costosi, quali pannelli fotovoltaici per case e industrie, dove invece i moduli si affiancano alla rete elettrica nell'alimentazione.

### 4.2 Struttura e Principio di Funzionamento

La fig. 4.1 illustra le caratteristiche interne di una cella fotovoltaica. Come si può vedere, la struttura è simile a quella di una semplice giunzione PN, ma vi sono importanti differenze. Tipicamente una sottile regione di tipo n fortemente drogata è situata sopra una più ampia regione p debolmente



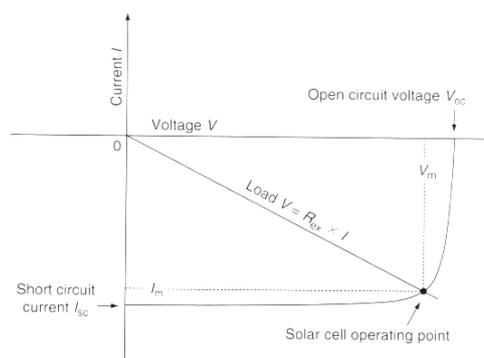
**Figura 4.1:** Struttura di una cella solare

drogata. Nella struttura di una cella si cerca di evitare la formazione di regioni intrinseche, per mantenere bassa la resistenza serie equivalente della cella stessa.

La diffusione delle cariche crea anche in questo caso una zona di svuotamento, ove è presente quindi un campo elettrico. Quest'ultimo è responsabile della separazione delle coppie elettrone-lacuna generate dall'assorbimento di fotoni (dalla radiazione luminosa). Gli elettroni si spostano verso la parte drogata n, le lacune in direzione opposta, come in una normale giunzione pn. Tuttavia, mantenendo i morsetti esterni scollegati (a vuoto), i portatori di carica foto-generati creano una polarizzazione diretta ai morsetti stessi, chiamata  $V_{oc}$  (Open Circuit). La fig. 4.2 mostra la caratteristica  $IV$  in una cella solare, nella quale possiamo notare che  $V_{oc}$  è posta in relazione ad una corrente uscente dalla cella nulla. La corrente totale all'interno del diodo è anch'essa nulla in questo caso, in quanto la tensione foto-generata  $V_{oc}$  causa una corrente interna che risulta essere esattamente uguale e contraria alla *fotocorrente*. Al contrario, nel caso ideale di resistenza esterna nulla, la corrente risulta essere  $I_{sc}$ , ossia la corrente di corto circuito.

Quando una resistenza esterna  $R_{ex}$  (un carico) viene connessa alla cella solare, la tensione foto-generata imprime una corrente sulla stessa, il cui andamento è riportato in fig. 4.2. Il valore di tale corrente è dato in prima approssimazione dalla differenza fra la *corrente di buio* e la *fotocorrente*, ma per una analisi più dettagliata bisognerebbe tenere conto delle resistenze interne e delle conseguenti cadute di tensione che si vengono a formare.

La potenza  $I * V$  che viene fornita al carico dipende quindi dalla tipologia e dalle caratteristiche del carico stesso, e può essere determinata graficamente a partire dalla fig. 4.2. Il miglior punto di lavoro (ossia quello che sottende la maggior area) è dato da  $P_{max} = I_m * V_m$ . Se idealmente la curva  $IV$  fosse un rettangolo, la massima potenza si avrebbe con  $P_{ideale} = I_{sc} * V_{oc}$ ; il **fattore di merito** delle attuali celle solari si definisce quindi come il rapporto fra  $P_{ideale}$  e  $P_{max}$ .



**Figura 4.2:** Caratteristica VI di una cella solare

### Differenze con le Celle Solari Inorganiche

Confrontando le celle solari organiche con le tradizionali celle inorganiche, emergono alcune importanti differenze:

- Come già detto in precedenza, la mobilità dei trasportatori di carica nei semiconduttori organici è molto inferiore a quella dei semiconduttori inorganici. Tuttavia, questo svantaggio è in parte compensato dal forte coefficiente di assorbimento ottico ( $> 10^5 \text{cm}^{-1}$ ), che consente strati attivi molto sottili ( $< 100 \text{nm}$ ).
- Il gap fra il più alto orbitale molecolare occupato e il più basso orbitale molecolare non occupato (HOMO - LUMO) della maggior parte dei semiconduttori organici studiati è dell'ordine dei 2eV. Tali valori limitano la porzione raccolta della radiazione solare incidente al 30% circa. In ogni caso, la sintesi di semiconduttori organici con gap minimi è all'avanguardia delle ricerche in corso.
- L'assorbimento ottico porta alla formazione di eccitoni con forti legami piuttosto che di portatori liberi. Inoltre, le lunghezze di diffusione degli eccitoni sono di solito piuttosto brevi, nell'ordine di 10 nm. Fino a poco tempo, questo è stato il principale collo di bottiglia per il successo e lo sviluppo delle celle solari organiche.

### 4.3 Rendimento e Risultati

Le operazioni che avvengono in una cella solare organica possono essere sintetizzate in tre passi fondamentali:

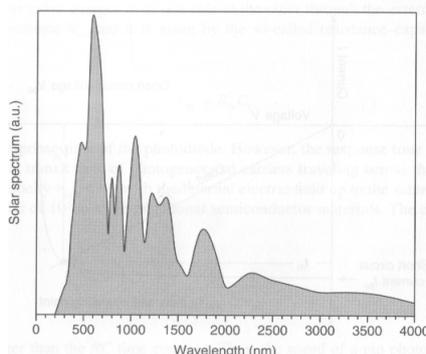
- Assorbimento ottico che genera eccitoni legati ( $\eta_{Abs}$ )

- Dissociazione degli eccitoni in portatori separati ( $\eta_{Dis}$ )
- Raccolta di lacune ed elettroni all'anodo e al catodo rispettivamente ( $\eta_{Rac}$ )

L'efficienza globale di una cella solare organica può essere calcolata come il prodotto delle probabilità di ogni passaggio fondamentale, ossia

$$\eta_{Eff} = \eta_{Abs} * \eta_{Dis} * \eta_{Rac}$$

È possibile ottenere efficienze di assorbimento abbastanza alte, utilizzando strati attivi di adeguate dimensioni, oppure sfruttando tecniche di "confinamento" della luce. Inoltre, siccome fig. 4.3 le radiazioni solari hanno un determinato spettro di emissione, la scelta del materiale attivo per l'assorbimento di esse va effettuata in maniera molto oculata: infatti i materiali solitamente utilizzati possiedono un ampio range di frequenze di assorbimento, proprio per sfruttare al massimo l'ampio spettro di emissione del sole.



**Figura 4.3:** Spettro di emissione del sole

Anche il coefficiente di raccolta delle differenti cariche agli elettrodi opposti è solitamente alto e comunque legato al campo elettrico che si forma nella cella. Un passo importante consiste nel riuscire ad ottenere alti coefficienti di dissociazione degli eccitoni. In realtà la dissociazione degli eccitoni avviene sotto l'azione di intensi campi elettrici, o in modo particolare, all'interfaccia che si forma fra i semiconduttori donatore e accettore. In questo luogo, la differenza fra il potenziale di ionizzazione dei donatori (IP: Ionization Potential) e l'affinità degli accettori di elettroni (EA: Electron Affinity) è abbastanza da superare l'energia di legame degli eccitoni.

L'efficienza nel trasporto degli eccitoni verso l'interfaccia tra donatori e accettori è il problema principale da risolvere per poter ottenere celle solari organiche con efficienze di conversioni accettabili. Per questo, strutture di componenti dove il sito di generazione luminosa è ad una distanza pari alla lunghezza di diffusione dell'eccitone dall'interfaccia fra materiale donatore e

materiale accettore sono preferite. Vi sono generalmente due approcci per soddisfare questo requisito:

- giunzione eterogena fra due strati (bilayer heterojunction)
- giunzione eterogena del substrato (bulk heterojunction)

### Bilayer Heterojunction Solar Cells

Questo componente consiste nella sovrapposizione di due strati di materiale organico, uno donatore e uno accettore, nei quali lo spessore degli stessi è tenuto strettamente minore della lunghezza di diffusione degli eccitoni. Ciò permette che la maggior parte degli eccitoni fotogenerati raggiungano l'interfaccia fra materiale donatore e accettore, luogo in cui essi vengono dissociati nei due opposti portatori di carica.

All'esterno di questi strati sono presenti due elettrodi, che mettono in relazione accuratamente i livelli di donatori e accettori per migliorare l'efficienza dell'estrazione dei rispettivi portatori (più accuratamente, si considerano i più alti livelli orbitali occupati dal donatore con i più bassi livelli liberi dell'accettore).

Una modifica dell'eterostruttura a due strati è già stata studiata e testata, e ha portato a un buon risultato, incrementando del 5% l'efficienza della cella: si tratta di inserire fra i due distinti strati sopra citati uno strato intermedio, formato da un miscuglio fra le molecole degli accettori e dei donatori. Questa struttura è stata chiamata eterogiunzione molecolare ibrida planare mista (o dall'inglese PM-HJ Planar-Mixed Molecular Heterojunction), e lo strato intermedio può essere ottenuto dalla coevaporazione dei materiali donatori e accettori. Come detto in precedenza, questa novità strutturale ha aumentato l'efficienza della cella solare, specialmente utilizzando *ftalociannina di rame* come materiale donatore e  $C_{60}$  come materiale accettore.

### Bulk Heterojunction Solar Cells

Questo concetto consiste nel miscelare i semiconduttori organici accettori e donatori in una stessa soluzione. Poi, attraverso operazioni di rotazione, vengono prodotti dei film sottili di tale soluzione, che una volta solidificati portano alla formazione di una miscela nanoscopica di entrambi i materiali: in tal modo, si riesce ad ottenere quasi la completa dissociazione degli eccitoni. Tuttavia, questo modo per la formazione dello strato attivo presenta alcuni svantaggi, come ad esempio, la riduzione della mobilità dei portatori. Pertanto, la ricerca in quest'area è incentrata sul miglioramento delle proprietà dei trasportatori di carica delle miscele, controllando e analizzando la morfologia stessa del film ottenuto.

L'efficienza di rendimento ( $\eta_{Eff}$ ) delle celle solari organiche negli ultimi anni ha conosciuto un'importante crescita: in meno di un decennio si è passati da valori del 2,5% a ottimi 5-6% attraverso le innovazioni tecnologiche che i ricercatori del campo hanno conseguito. Più precisamente essi hanno lavorato sulla ricerca di materiali e di tecniche di produzione degli stessi (ad esempio prestando più attenzione alla morfologia dei materiali, o utilizzando processi a inferiori velocità) in modo di migliorare l'efficienza di assorbimento e soprattutto la dissociazione degli elettroni.

#### 4.4 Dye-Sensitized Solar Cells

Un'ulteriore applicazione dei materiali organici nell'ambito delle celle solari riguarda le *DSSC*, celle solari sensibilizzate al colorante. Esse utilizzano appunto un colorante estratto dalle piante, con lo scopo di imitare la maniera in cui le piante e certe alghe convertono la luce solare in energia. Sebbene queste celle solari siano ancora in fase di studio e di sviluppo, hanno già dimostrato di poter far parte delle alternative a basso costo alle celle al silicio per sfruttare la luce, risorsa rinnovabile di energia.

Queste celle sono state inventate agli inizi degli anni '90 dalla collaborazione fra M. Gratzel e B. O'Regan. Le prime celle erano in grado di assorbire solamente parte dello spettro (Ultravioletti e Blu profondi), ma con gli sviluppi e le scoperte nella tecnologia è stato possibile ampliare le frequenze di risposta delle stesse. I coloranti più efficienti erano semplicemente chiamati "tinture nere" per il loro colore molto scuro.

Sebbene le prestazioni di queste celle solari siano inferiori a quelle delle celle al silicio, esse sono molto meno costose da produrre. Le efficienze di questa tecnologia sono attorno al 10-12%, ma vista la veloce evoluzione che queste celle hanno avuto, i ricercatori sono fiduciosi. Recentemente infatti è stata applicata una tecnica che ha prodotto un aumento importante dell'efficienza di questi dispositivi. Essa consiste nel costruire un grandissimo numero di celle molto piccole: per rendere un'idea della dimensione di una cella, ne sono necessarie più o meno 3500 per ottenere uno spessore pari a quello di un capello. Attraverso questo espediente, è stato possibile assorbire più raggi incidenti, diminuendo la quantità di quelli riflessi (e quindi persi).

In futuro sono previsti ulteriori miglioramenti, e una volta che esse avranno raggiunto le prestazioni delle celle basate sul silicio, potrà essere avviata una produzione su larga scala, permettendo a questa alternativa a basso costo di diffondersi e svilupparsi ulteriormente.

## Capitolo 5

# Recenti Metodi di Produzione a Basso Costo

Dopo la scoperta dei primi transistor organici, nell'ultima decennio vi è stato un enorme sviluppo nel campo dell'elettronica organica. È infatti stato dimostrato che una notevole quantità di circuiti a transistor organici ottengono risultati comparabili a quelli a base di silicio. Uno dei vantaggi che però essi presentano è il teorico basso costo di produzione di questi dispositivi.

In generale vi sono due metodi per abbattere i costi di produzione nell'elettronica. Il primo consiste nell'aumentare la densità dei componenti nei circuiti integrati (*packaging efficiency*) e viene espresso dal rapporto fra il numero di dispositivi di una scheda e l'area della scheda stessa. Il secondo consiste nell'utilizzare strumenti e materiali con costi minori: è il caso dell'elettronica organica. I metodi più efficaci per ottenere un pattern (un disegno, una struttura) su una grande area sono i metodi di stampa: è possibile impiegare questi metodi per lavorare substrati poco costosi, come ad esempio vetro, plastica, lamine metalliche. È inoltre possibile ottenere un'alta risoluzione di stampa, se necessario: si parla in questo caso di *stampa a micro-contatto* ( $\mu$ CP, microcontact printing).

In questa sezione descriveremo brevemente le tecniche che sono o saranno utilizzate per la produzione a basso costo di dispositivi organici.

### 5.1 Ink-Jet Printing

Le tecnologie delle stampe a getto forniscono due principali opportunità: la riduzione dei costi produttivi dei dispositivi organici e la possibilità di nuove configurazioni dei dispositivi stessi.

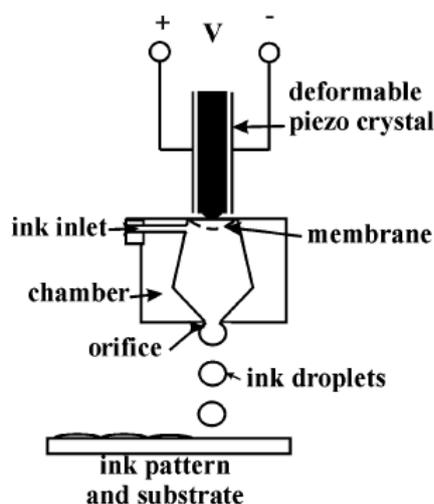
Vi sono due principali metodi per ottenere una stampa da getto: il tipo *piezoelettrico* e il tipo *acustico*. Anche un metodo termico di stampa esiste, ma non viene utilizzato nel campo organico perchè il calore degrada molto facilmente gran parte dei materiali coinvolti.

Questi metodi di stampa diretta sono stati presi in considerazione per diminuire il numero di processi nella produzione di un dispositivo e quindi i dispendiosi e costosi trattamenti che vengono utilizzati.

### Metodo Piezoelettrico e Metodo Acustico

Nel processo che sfrutta il metodo piezoelettrico viene utilizzata una sostanza liquida organometallica, che dopo essere stata sottoposta a dei trattamenti termici, viene convertita ad esempio in rame solido. Questa tecnica è utilizzata per costruire sistemi micromeccanici tridimensionali e circuiteria elettrica partendo da nanoparticelle di sospensioni metalliche.

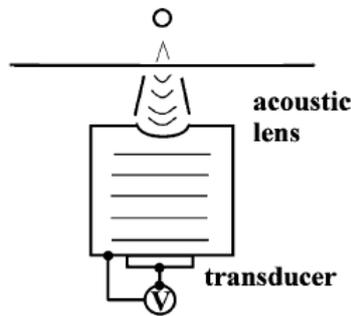
Una stampante a getto permette di creare un pattern sul materiale desiderato attraverso l'espulsione di minuscole gocce di "inchiostro" (ink), una alla volta, da un orifizio, ed è in grado di muoversi in due dimensioni a circa 1 mm dal substrato. Ogni goccia viene depositata sul substrato attraverso il comando di un impulso di pressione, spesso ottenuto da un *cristallo piezoelettrico* deformabile dall'interno di una piccola camera collegata all'orifizio (un cristallo piezoelettrico si espande o si contrae se a due delle sue facce viene applicata una differenza di potenziale; al contrario, se queste due facce vengono collegate tramite un circuito esterno, si nota un passaggio di corrente, la *corrente piezoelettrica*). Utilizzando il metodo piezoelettrico si riesce ad esempio a depositare un pattern di conduttore (generalmente *rame*) a bassa temperatura su un substrato di vetro.



**Figura 5.1:** Diagramma del metodo di stampa piezoelettrico

Questo metodo di stampa permette di ottenere in maniera abbastanza semplice il pattern desiderato su un substrato polimerico, ad esempio depositando i contatti di drain e source per ottenere un generico TFT. Ulteriori

passi avanti si stanno compiendo con questa tecnica: infatti attraverso l'uso di una stampante a *onde acustiche* è stato possibile anche stampare direttamente lo strato di semiconduttore. 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.



**Figura 5.2:** Diagramma del metodo di stampa ad onde acustiche

Queste tecniche di stampa sono molto promettenti nella produzione di elettronica su larga scala per la loro grande flessibilità di utilizzo: infatti stampare contatti, semiconduttori e dielettrici su grandi substrati è relativamente facile con queste tecniche. L'unico inconveniente è la scarsa risoluzione che si può ottenere: solitamente si ottengono pattern nell'ordine dei  $50\text{-}100\ \mu\text{m}$ , ma ad esempio attraverso la promettente tecnica a onde acustiche, è possibile ottenere precisioni dell'ordine di  $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ , aumentando però i costi di produzione.

## 5.2 $\mu$ CP

Il processo di stampa a micro-contatto ( $\mu$ CP) è basato sul trasferimento selettivo di un composto chimico sul substrato, attraverso una maschera polimerica flessibile, che quindi porta alla formazione di regioni esposte e regioni coperte del substrato stesso. Una volta applicata il composto chimico nelle zone predefinite, il substrato viene trattato con vari metodi, e in genere si ottiene una replica negativa della maschera.

La risoluzione di questo metodo dipende principalmente dalla maschera che viene utilizzata: essa può essere prodotta in vari modi in base al tipo di materiale che andrà a trattare, e anch'essa può essere flessibile o rigida.

Vi sono principalmente tre metodi per ottenere un pattern su questi componenti elettronici flessibili:

- $\mu$ CP seguito da un trattamento di *etching* (acquaforte)
- $\mu$ CP seguito da elettro-polimerizzazione selettiva
- $\mu$ CP seguito da placcatura (non elettrica)

Attraverso il metodo ad “acquaforte” è stato possibile ottenere i primi risultati nelle lavorazioni dei componenti organici. I passi principali per ottenere ad esempio un TFT attraverso questo metodo consistono nel depositare uno strato di metallo (ad esempio per evaporazione) su un substrato; attraverso la  $\mu$ CP viene depositato uno strato di materiale che deve resistere al trattamento di etching; le regioni di metallo non coperte da questo materiale vengono quindi rimosse, lasciando solamente i contatti desiderati. Questa tecnica è in grado di ottenere risultati ad alta risoluzione, specialmente con metalli quali *oro, argento o rame*.

La tecnica della “elettro-polimerizzazione selettiva” si basa su un principio simile a quello appena descritto, ma con una differenza: nel caso precedente il film sottile di metallo veniva depositato sul substrato e poi localmente rimosso; in questo caso, sul substrato viene posizionato un composto in modo da ottenere un “negativo” del pattern desiderato; ove infatti questo composto non è presente, è possibile depositare i contatti metallici (nel caso del TFT, il *drain* ed il *source*).

Infine, la tecnica della “placcatura non elettrica” consiste nel depositare su un substrato o su un film sottile di metallo un determinato materiale, che può essere idrofobico o idrofilico. A seconda di ciò che si vuole ottenere, quindi, si procede ad un’immersione di esso in una soluzione (di cui vanno tenuti particolarmente sotto controllo i parametri chimici, come il pH o la temperatura), e in base alla natura della soluzione stessa, è possibile deporre metalli o addirittura polimeri nelle zone desiderate.

## Capitolo 6

# Applicazioni Commerciali

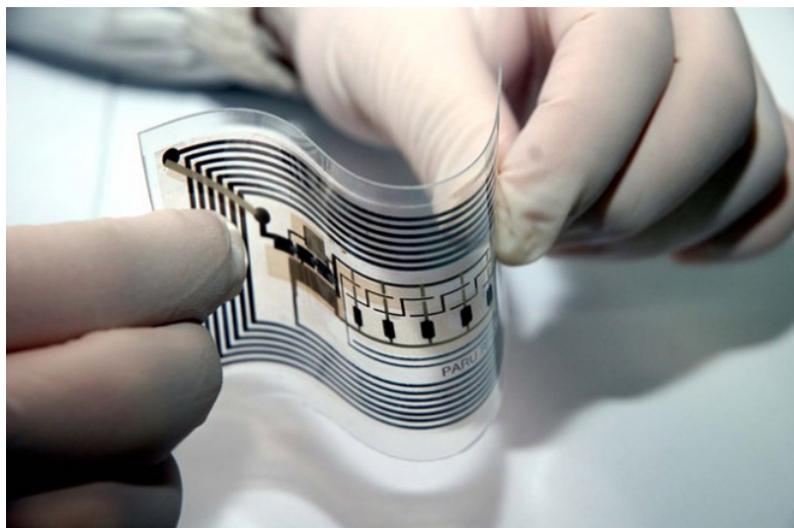
Le aree di applicazione di questi dispositivi organici possono essere molteplici: OLED e OTFT, ad esempio, possono svolgere lo stesso compito degli attuali LED e TFT presenti nei display di computer, tv, ebook e cellulari; OTFT possono essere utilizzati in circuiti monouso, oppure ad esempio negli RFID (Radio Frequency IDentification), validi sostituti degli attuali “codici a barre”. Questo è infatti possibile in quanto i risultati ottenuti con dispositivi organici sono comparabili a quelli ottenuti con il silicio amorfo, e quindi tutti i dispositivi ove quest’ultimo è utilizzato, sono potenzialmente candidati ad essere costruiti con componenti organici. Inoltre, gli ambiti di applicazione di questi componenti si sono ulteriormente allargati per le caratteristiche e le proprietà stesse che i materiali organici offrono sia dal punto di vista dei processi produttivi (la possibilità di stampare circuiti su materiali flessibili), che per ragioni economiche (i bassi costi di produzione e degli stessi materiali utilizzati).

### 6.1 RFID e Sensori Attivi

L’acronimo RFID significa “identificazione a radiofrequenza” e si riferisce ad un insieme di sistemi che permettono il riconoscimento automatico di oggetti. Esso può essere infatti considerato come una specie di codice a barre che è in grado di scambiare informazioni via radio, ma che inoltre può aggiornarsi in varie maniere. Sebbene questa tecnologia sia emergente, si pensa che essa conoscerà una grande diffusione per le enormi potenzialità che offre e per i vasti ambiti in cui potrebbe essere utilizzata.

#### Principio di Funzionamento

L’identificazione dell’oggetto avviene utilizzando un’antenna in grado di leggere un chip digitale (chiamato tag o trasponder), che è stato applicato sull’oggetto stesso. Questo trasponder è in grado di contenere numerose



**Figura 6.1:** Esempio di RFID flessibile

informazioni sull'oggetto, come ad esempio il suo codice identificativo (pensando ad un supermercato), la data di produzione, il produttore o la scadenza, che possono essere statiche o possono cambiare nel tempo, se soggetto a determinate condizioni.

Il tag generalmente non ha bisogno di elettricità funzionare in quanto esso generalmente funziona attraverso i principi dell'induzione magnetica: quando è sottoposto al campo magnetico dell'antenna ricevente esso è in grado di accumulare l'energia che lo rende in grado di trasmettere (a breve distanza) le informazioni memorizzate. I componenti che funzionano in questo modo vengono definiti *tag passivi*. Se è richiesta una più alta potenza di trasmissione (ad esempio perchè le distanze di trasmissione sono maggiori), il tag può semplicemente essere alimentato a batteria: questo secondo gruppo di componenti si indica con il nome di *tag attivi*.

### Applicazioni e Prospettive Future

Le applicazioni di questa nuova tecnologia sono numerose, e ciò che impressiona è la rapida diffusione che essa sta avendo. Essa infatti attualmente è utilizzata nel trasporto delle merci, in quanto con un semplice RFID è possibile controllare se un certo prodotto è presente in un magazzino e in che quantità: un'ulteriore diffusione di essi potrebbe portare ad un aumento dell'efficienza dai magazzini, ad una riduzione dei costi, a benefici generali per l'intera filiera del trasporto.

Anche i negozianti potrebbero sfruttare le potenzialità di questi dispositivi, che permetterebbero loro di avere un maggior controllo sulla merce in

vendita, ma che in un futuro non troppo distante potrebbero essere in grado di riconoscere se un prodotto è ancora in condizioni integre o se magari è degradato, evitando così sgradevoli sorprese alla clientela.

Inoltre, questa tecnologia potrebbe risultare molto comoda in tutti gli ambienti ove è necessaria una veloce consultazione di documenti, libri o testi, quali ad esempio biblioteche, uffici delle pubbliche amministrazioni, nell'esercito o negli ospedali. Un'ulteriore diffusione degli RFID infatti potrebbe garantire un maggior controllo, una maggiore sicurezza e soprattutto una notevole velocità nell'affrontare sia le pratiche importanti che le più comuni e giornaliere.

Ulteriori applicazini di questo sistema di riconoscimento sono moltissime, dal suo utilizzo nei passaporti e nelle schede di identificazione del personale, all'identificazione degli animali, dai sistemi di bigliettazione elettronica alla rilevazione dei parametri ambientali di una serra, di una discarica, di un museo o di una camera a parametri controllati.

Infine, ricordiamo che anche il mercato dei produttori di questi dispositivi potrebbe ottenere grandi soddisfazioni dalla diffusione di questa tecnologia, basata sulla continua ricerca e sviluppo volta a migliorare le prestazioni e ad abbattere i costi di produzione (che sono già inferiori rispetto ai dispositivi RFID basati sul silicio).

## 6.2 Schermi OLED sul Mercato

Ormai tre anni fa Sony ha aperto l'era dei televisori e degli schermi ad OLED: fu infatti nel dicembre 2007 che la casa giapponese ha lanciato sul mercato uno schermo 11 pollici che sfrutta questa tecnologia innovativa.



**Figura 6.2:** EXL-1: monitor ad 11 pollici con tecnologia OLED della Sony

Esso è spesso solo 3 mm, è in grado di soddisfare le richieste di alta definizione, ed è inoltre accessoriatato con porte Ethernet ed USB, rendendolo utilizzabile in numerosi modi. Le caratteristiche di punta di questo schermo ad OLED sono l'alta risoluzione delle immagini, l'altissimo contrasto (1

milione ad 1) lo spessore minimo ed il modesto peso (un paio di kg). Esso inoltre, offre un angolo di visione molto elevato accompagnato da una minore latenza nelle immagini, evitando fastidiosi effetti scia, spesso presenti nella riproduzione di video.

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 di ottenere un display di queste misure. “Ne fa le spese” il prezzo di lancio del prodotto, che è stato di circa 2500 dollari, sebbene la casa produttrice ha 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 la produzione dell’EXL-1, e ibernare quindi la produzione di display con questa tecnologia; dall’altra, la LG ha investito nella ricerca e nello sviluppo per ottenere uno schermo di 15 pollici da immettere inizialmente solo nel mercato americano. Il motivo principale di questa spaccatura probabilmente risiede nel limitato successo che l’EXL-1 ha ottenuto, ma esso può essere giustificato dal fatto che le dimensioni dello stesso erano abbastanza inusuali e soprattutto, il prezzo non era alla portata di tutti.

### 6.3 E-Paper

La parola stessa *E-Paper* rievoca lo scopo per cui questi oggetti sono stati ideati: imitare l’aspetto di una stampa di inchiostro su un semplice foglio di carta (e proprio per questo si parla di inchiostro elettrico, “e-ink”). Diversamente da un display LCD, nel quale i pixel vengono illuminati posteriormente, infatti, il principio di funzionamento dell’E-Paper si basa sulla riflessione della luce, proprio come un semplice foglio di carta (come mostrato in fig. 6.3).

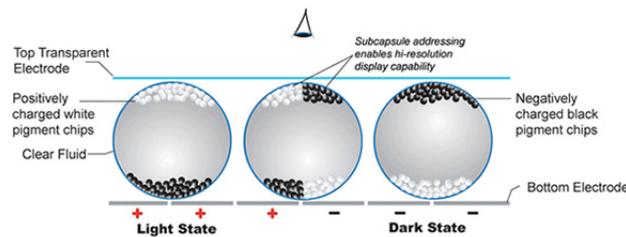
#### Principio di Funzionamento

I componenti principali dell’e-ink sono milioni di minuscole microcapsule, grandi quanto il diametro di un capello. All’interno di queste capsule, sono presenti sia particelle bianche caricate positivamente, sia particelle nere caricate negativamente: queste centinaia di particelle sono in sospensione in un fluido trasparente. Applicando un opportuno campo elettrico è quindi possibile orientare le particelle, rendendo visibili sulla superficie esterna solo quelle del colore desiderato, come mostrato in fig. 6.4. Inoltre, regolando la tensione del campo applicato è possibile ottenere una specie di rapporto fra la quantità di particelle bianche e nere che vengono visualizzate: si parla perciò di gradazioni di grigio piuttosto che di immagini in bianco e nero; le attuali tecnologie forniscono fino a 16 tonalità di grigio.



**Figura 6.3:** E-Paper parzialmente illuminato

Inoltre, un'altra caratteristica importante di questi oggetti è che essi necessitano energia solo nel momento in cui viene modificata l'immagine corrente: ciò comporta una durata molto elevata della batteria, in quanto i consumi, specialmente nella visualizzazione di testi (ad esempio di un giornale o di un libro) sono molto bassi.



**Figura 6.4:** Sezione delle microcapsule che formano l'inchiostro elettronico

La dimensione di una microcapsula è dell'ordine delle centinaia di  $\mu\text{m}$ , e ciò significa che in un centimetro quadrato ve ne sono all'incirca 100000. Ognuna di queste microcapsule contiene centinaia di particelle bianche e nere, ed è singolarmente pilotabile: sia semplici lettere di un testo, che immagini ad alta definizione possono essere quindi facilmente ottenute con questo metodo.

Questi display sono costruiti stampando l'inchiostro elettronico su un film sottile di vetro, plastica o addirittura carta, dietro al quale vi è un altro strato di materiale, con la circuiteria necessaria per pilotare lo stesso display. Le più recenti tecniche di stampa di quest'inchiostro hanno confermato che esso può essere stampato su pressochè ogni superficie per ottenere un display.

Sul mercato vi sono numerose tipologie di E-Paper, di svariate dimensioni, pesi e costi, ma generalmente le proprietà comuni a gran parte di essi

sono la leggerezza, la flessibilità e il confort di lettura.

### **Ulteriori Sviluppi**

Un ulteriore passo avanti in questa tecnologia è stato ottenuto di recente: sono infatti comparsi sul mercato degli E-Paper in grado di riprodurre immagini a colori. La tecnologia di base è sempre quella appena descritta, la differenza è che all'interno delle microcapsule vi sono particelle di più colori che sono sensibili a diverse tensioni di polarizzazione, in modo da poter ottenere una combinazione di questi colori.

Gli aspetti da migliorare di questa novità sono il consumo di batteria, più elevato che nel modello precedente, ed il basso numero di colori (si parla di riuscire a visualizzare qualche migliaia di colori). Comunque, considerando che questa è una tecnologia recente (ha poco più di una decina di anni), è più che plausibile che nei prossimi anni vi siano nuovi e importanti sviluppi che permetterebbero una diminuzione dei costi e di conseguenza una maggior diffusione sul mercato di questi prodotti.

## Capitolo 7

### Fonti

- R. Parashkov, E. Becker, T. Riedl, H. Johannes, W. Kowalsky; 'Large Area Electronics Using Printing Methods'
- Y. Gong; 'Organic Electronics'
- J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, A. Orpella, M. Vetter, R. Alcubilla; 'Organic Electronic Devices: Overview and future trends'
- J. Kovac, J. Jakabovic, L. Peternai, O. Lengyel, M. Kytka; 'Recent Advances in Organic Electronic'
- S. Forrest, P. Burrows, M. Thompson; 'The dawn of organic electronic'
- S. Sun, L. R. Dalton; 'Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices'
- H. Klauk; 'Organic Electronics'