UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA IN INGEGENERIA DELL' INFORMAZIONE

Dagli OLED ai PHOLED: evoluzione della tecnologia per gli schermi di smartphone e TV

Relatore: Prof. / Dott. ANDREA NEVIANI

Laureando: ROBERTO ANDREOLI

ANNO ACCADEMICO 2023 – 2024

Data di laurea 17/07/2024

Indice

1 Storia dell'illuminazione a stato solido 5

2 Fenomeno di Elettroluminescenza e Struttura dei Dispositivi 8

2.1 Elettroluminescenza 8
2.2 LED 8
2.3 OLED 9
2.4 Layer Organici Multistrato 9
2.5 Spessore 11
2.6 Evoluzione della tecnologia, varianti OLED 12
2.6.1 FOLED (Flexible OLED) 12
2.6.2 TOLED (Transparent OLED) 13
2.7 PHOLED 13

3 Confronto tra i dispositivi: problematicità e punti di forza 17

3.1 Vantaggi derivanti dalla fabbricazione 17
3.2 Surriscaldamento 17
3.3 Illuminazione 18
3.4 Longevità 18
3.5 Energia 19

4 Analisi sperimentale delle caratteristiche elettriche dei dispositivi e creazione di modelli elettrici descrittivi 20

4.1 Modello LED 20
4.2 Modello OLED 21
4.3 Modello PHOLED 23

5 Conclusioni 27

1 Storia dell'illuminazione a stato solido

Il primo effetto di elettroluminescenza venne osservato nel 1907 quando Henry Joseph Round, ricercatore Britannico dei Marconi Labs, scoprì che un semiconduttore di carburo di silicio, attraversato da una corrente, produceva una luce. In particolare, come dichiarerà all'Electrical World, la luce varia a seconda del carburo esaminato, che è anche responsabile della colorazione del bagliore emesso, inoltre è proporzionale all'intensità del potenziale applicato ai capi del materiale.

Solo negli anni 1920 il fenomeno dell'elettroluminescenza in una giunzione pn verrà illustrato e dimostrato in una rivista scientifica da Oleg Vladimirovich Lossev.

I dispositivi fino ad ora realizzati non erano ancora pronti per venire commercializzati, soprattutto per la loro poca efficacia e il loro elevato costo, considerando che, fino agli anni sessanta, questi dispositivi venivano deposti in nitrogeno liquido a causa della loro scarsa efficienza e controllabilità e, come se non bastasse, riuscivano a produrre luce solo nello spettro infrarosso invisibile.

Fu l'anno 1962 a segnare una svolta, quando Nick Holonayk costruì il primo vero e proprio LED operante nello spettro della luce visibile in un semiconduttore GaAsP.

Ed è proprio con questa storica composizione che i primi LED vennero commercializzati e nel mercato furono disponibili le prime colorazioni quali verde, rosso e ambra. Rimaneva un ostacolo da superare: la possibilità di ottenere un dispositivo che potesse produrre la luce blu dello spettro visibile; passo fondamentale per l'ottenimento della luce bianca con la combinazione dei tre colori.

Fu Shuji Nakamura nel 1994 ad inventare il primo LED in nitruro di gallio GaN capace di produrre una luce blu accesa, merito che, assieme ai colleghi Isamu Akasaki e Hiroshi Amano, valse loro il Premio Nobel per la fisica nell'anno 2014.

La tecnologia LED ha quindi permesso di rivoluzionare l'industria elettronica grazie a un dispositivo molto più luminoso ed efficiente della tradizionale illuminazione a incandescenza, piccolo e versatile, adatto ad essere impiegato nei moderni schermi per cellulari e computer.

Successivamente fu la tecnologia OLED[1] a spronare i ricercatori, a partire da André Bernanose negli anni cinquanta, considerato il padre degli OLED. Osservando il fenomeno di elettroluminescenza in componenti organici all'università di Nancy, Francia, Bernanose e i suoi collaboratori utilizzarono un sottile starto di cellophane impregnato con una soluzione di composto organico fluorescente; successivamente la pellicola venne asciugata e incapsulata in due strati di paraffina fusa in modo da eliminare l'aria in eccesso, completando la configurazione con due elettrodi trasparenti, il primordiale Led organico venne testato per studiarne l'effetto elettroluminescente; in particolare applicando una tensione sinusoidale ai due elettrodi i ricercatori notarono come l'intensità luminosa variasse in modo proporzionale all' aumentare della tensione e della frequenza d'alimentazione.

Altri ricercatori nel campo furono Pope, che nel 1963 osservò un fenomeno elettroluminescente in un cristallo di antracene e Wolfgang Helfrich che nel 1965 costruì un dispositivo a doppia iniezione di ricombinazione elettroluminescente utilizzando elettrodi a iniezione di elettroni e lacune. I contro di questi dispositivi che non permisero la loro commercializzazione furono il loro eccessivo spessore nonché l'elevata tensione alla quale operavano, nell'ordine del centinaio di Volt per poter avere un output visibile.

Solo nel 1987, Tang e VanSlyke ricercatori in Eastman Kodak, svilupparono il primo OLED commercializzabile con struttura a strati: il dispositivo è formato da sottili pellicole organiche ottenute tramite deposizione di vapori, con un anodo dato da un ossido di indio-stagno, iniettore di lacune; e un catodo in lega Mercurio-Argento.

[1] OLED: Organic Light-Emitting Diode, come l'acronimo suggerisce trattasi di un dispositivo che conduce in un solo verso, emettendo luce nella porzione organica che lo compone.

La ricombinazione luminosa avviene nello strato di Alq_3 (ossinato di Alluminio) materiale organico elettroluminescente responsabile della luce verde del dispositivo.

Un ultimo layer, compreso tra quello di Alq_3 e l'anodo, interamente realizzato in diammina, è necessario a impedire che gli elettroni iniettati dal catodo raggiungano l'anodo, mentre lascia tranquillamente passare le lacune, facendo quindi in modo che l'unico processo di ricombinazione tra elettroni e lacune avvenga nello strato organico. Il dispositivo così realizzato aveva però lo svantaggio di dimostrare un veloce degrado iniziale dell'emissione elettroluminescente: dopo le prime 10 ore di funzionamento in corrente continua a $5mA/cm^2$ il fenomeno era degradato del 30%, per poi decadere con un rateo minore sino ad arrivare alla metà del valore iniziale dopo le 100 ore di test. A questo fenomeno era collegato un aumento della tensione necessaria per pilotare il dispositivo, con un valore iniziale di 6-7 V, sino ad arrivare a 14 V. Sebbene una completa conoscenza della natura di questo decadimento non fosse chiara a Tang e VanSlyke, un parziale contributo era dato dal degrado dei contatti di iniezione di elettroni e lacune.

Nel 1990 J. H. Burroughes presentò il primo OLED basato su polimeri coniugati che sono semiconduttori organici. In particolare il dispositivo realizzato testava uno strato di polimero di poli PPV (p-fenilene vinilene) con diverse combinazioni per quanto riguarda la creazione di anodo e catodo. Il dispositivo aveva una tensione di soglia per l'iniezione di carica attorno ai 14 V, al raggiungimento della quale, si poteva osservare un'intensità luminosa del dispositivo direttamente proporzionale alla corrente che lo attraversava.

Infine nel 1995 venne presentato il primo OLED bianco ottenuto come combinazione di più colori da Junji Kido, Masato Kimura e Katsutoshi Nagai. In particolare questo dispositivo aveva più layer organici e di trasporto dei portatori di carica e a seconda dello spessore di questi strati, delle possibili combinazioni tra loro e dell'applicazione di una tintura ai composti organici, Kido riuscì ad ottenere un dispositivo con una luminosità massima di 2200 cd/m^2, una luminosità dieci volte superiore a quella di un monitor a tubo catodico, con una tensione pilota di soli 12V.

Un ulteriore contributo alla luminosità dei dispositivi organici verrà data dallo studio di Baldo, che nel 1998 migliorò l'efficienza luminosa degli strati organici utilizzando una tintura fosforescente per ottenere un'efficienza radiativa superiore al 90% riuscendo a ricavare ancora più luce dalle molecole eccitate.

Iniziavano così le sperimentazioni per la costruzione di PHOLED che potessero riprodurre fedelmente i colori primari secondo gli standard dello spazio colori della CIE[2], cercando di avere un'efficienza quantistica esterna[3] sempre maggiore. Ma non solo, come con i normali OLED andava sperimentata e ricercata una tecnica per poter ottenere anche la colorazione fosforescente bianca.

Una realizzazione proposta da W. D'Andrade conferma che è possibile ottenere OLED fosforescenti con la stessa struttura a strati similare a quella dei tradizionali OLED bianchi. Difatti i contatti d'anodo e catodo si riconfermano essere in ossido di indio-stagno e un deposito di alluminio su Fluoruro di Litio. Ricompaiono materiali con il ruolo di trasportatori di elettroni, lacune e di blocco. La sostanziale differenza qui notabile è data dall'uso di un solo layer emittente che è dato dallo stesso materiale degli strati di blocco dopato però con tre emettitori fosforescenti. Questa tecnica permette un controllo ottimale delle ricombinazioni che sono tutte confinate in un unico singolo layer, mentre le precedenti scelte di avere strati differenti per differenti lunghezze d'onda, e quindi differenti colori, possono portare a fluttuazioni diverse nel tempo della presenza di eccitoni in uno strato o in un altro.

Il grosso collo di bottiglia rimane la longevità dei materiali fosforescenti che emettono la tonalità blu, inficiando anche la durata di vita di un PHOLED bianco.

---

[2] Commission International de l'Eclairage: organizzazione professionale indipendente, riconosciuta dalla Commissione Internazionale di Pesi e Misure (CIPM), come organismo di standardizzazione internazionale in materia di luce e illuminazione.

[3] Efficienza quantistica esterna: definita come il rapporto tra numero di fotoni emessi e numero di portatori di carica iniettati.

Ma proprio quest'anno la Universal Display Corp ha dichiarato che sarà in grado di immettere nel mercato materiali per lo sviluppo di PHOLED blu, tecnologia ricercata per decenni e ora pronta per essere prodotta in massa.

2 Fenomeno di Elettroluminescenza e Struttura dei Dispositivi

2.1 Elettroluminescenza

Negli ultimi 20 anni la tecnologia LED è diventata la più popolare soluzione nell'industria dell'illuminazione, tant'è che, al giorno d'oggi, domina il mercato dopo aver completamente soppiantato la tradizionale illuminazione a incandescenza.
Nei dispositivi LED, OLED e PHOLED il processo d'illuminazione avviene attraverso la ricombinazione tra elettroni e lacune. In particolare i due portatori di carica formano un eccitone, ovvero uno stato eccitato di un solido o di un aggregato molecolare. L'eccitone, qui coppia elettrone-lacuna, è libero di muoversi nel solido trasportando energia ma non carica, ma di fatto è ostacolato nel suo cammino da imperfezioni del solido come impurità e deficit strutturali che vanno a intrappolare o rompere la coppia e creare energia che può essere dispersa in modo radiativo (Elettroluminescenza) o non radiativo. In una combinazione radiativa viene emesso un fotone con energia pari all'energia di banda proibita del materiale, viceversa, in una combinazione non radiativa, l'energia viene convertita in energia vibrazionale nel reticolo del materiale producendo calore. In una combinazione radiativa l'efficienza della conversione da energia elettrica a energia visibile dipende principalmente dall'onda visibile generata e dalla perdita causata dal riassorbimento della luce che cerca di fuoriuscire dal reticolo cristallino.

2.2 LED

Proprio la ricombinazione non radiativa nel LED è un parametro cruciale, dal momento che và a influenzare la longevità del componente, la sua resa luminosa e il suo comportamento elettrico. Il diodo LED è una giunzione pn ottenuta partendo da un substrato drogato con materiali inorganici. Il drogaggio nella regione n vedrà lo sviluppo di una zona con un reticolo cristallino intervallato di atomi di tipo donatore che avranno un elettrone libero nell'orbitale più esterno, potenzialmente in grado quindi di muoversi liberamente nel cristallo. Analogamente la zona di tipo p sarà formata da un reticolo cristallino intervallato da atomi di tipo accettore, che formeranno legami covalenti con gli atomi originari del substrato, avendo però un elettrone mancante in uno dei legami, identificando quindi una lacuna, che avrà anch'essa la possibilità di muoversi da legame in legame venendo rimpiazzata da elettroni adiacenti. La principale differenza quindi da un semplice diodo è il tipo di drogaggio, che permette al LED di poter emettere luce quando sottoposto a una tensione maggiore della tensione di soglia grazie al fenomeno sopracitato di ricombinazione.

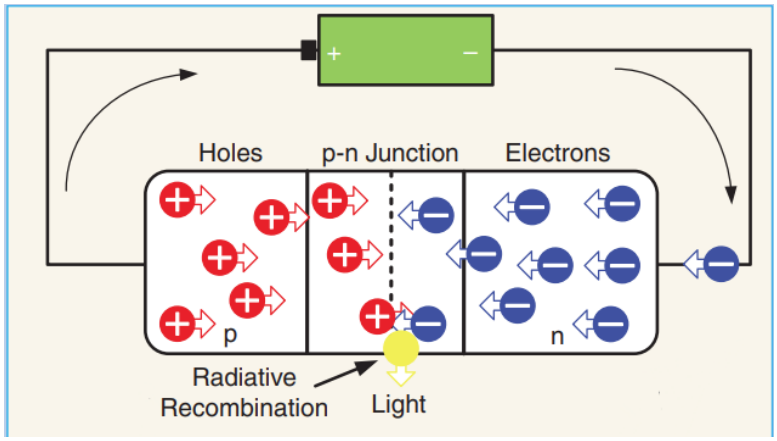

Figura 1: elettroluminescenza in un dispositivo LED. Fonte:[2]

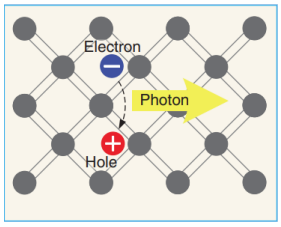

Figura 2: ricombinazione luminosa. Fonte:[2]

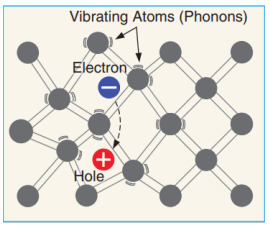

Figura 3: ricombinazione non luminosa. Fonte:[2]

2.3 OLED

Nell'OLED più semplice, formato da uno strato organico nel mezzo di un contatto metallico riflettente, che funge da catodo, e un contatto trasparente o opaco (dipende dal tipo di dispositivo prodotto) che funge da anodo, gli elettroni e le lacune vengono iniettati dai due elettrodi. Quando il dispositivo è alimentato, il campo elettrico spinge lacune dall'anodo verso il catodo e elettroni dal catodo verso l'anodo. Queste particelle, nel loro percorso, viaggiando nel layer organico si ricombinano tra loro e per rilassamento energetico rilasciano un fotone. Il fattore chiave quindi del processo che distingue i diversi diodi è il materiale dove questa ricombinazione avviene. La sua scelta è determinante per poter sviluppare dispositivi elettroluminescenti che permettano di avere più ricombinazioni possibili, le più luminose possibili e al costo minore possibile.

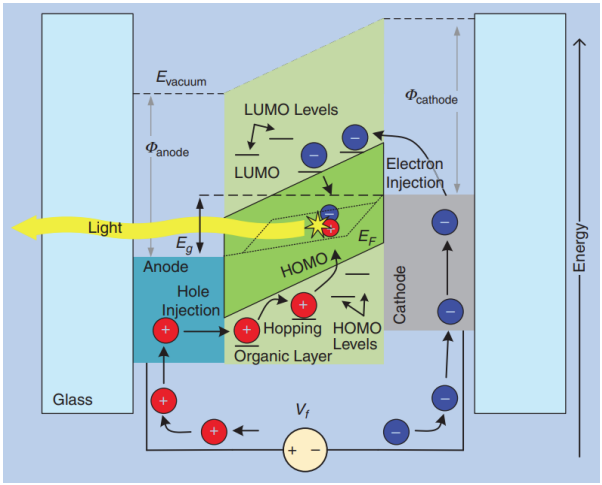

Figura 4: ricombinazione luminosa OLED. Fonte:[2]

L'efficienza luminosa dei layer organici può essere aumentata variando lo spessore degli strati che li compongono, alterando le concentrazioni di drogaggio e costruendo una struttura multilayer con diversi strati e diversi ruoli: strati per il passaggio di soli elettroni o sole lacune e strati di ricombinazione.

2.4 Layer Organici Multistrato

Il primo OLED a strati fu creato da Tang e VanSyke. I due ricercatori considerarono come i materiali organici avessero una resa quantica di fluorescenza, definita come il numero di fotoni emessi rispetto al numero di molecole eccitate nel campione, molto alta rispetto ai materiali inorganici, rendendoli composti ideali per dispositivi ad alta resa luminosa. L'approccio che portò loro al successo nello sviluppo del primo dispositivo organico luminoso venne dall'idea di adottare la tecnica di deposizione di vapori organici precedentemente sviluppata da Vincett et al. per ottenere un dispositivo sottile, usando però un layer aggiuntivo, anch'esso organico, con proprietà di trasporto di carica monopolare.

La storica differenza dai precedenti tentativi di studio di luminescenza organica nasceva dal fatto che, l'aggiuntivo strato di diammina permetteva il passaggio delle sole lacune, bloccando gli elettroni, favorendo la ricombinazione nel solo strato organico di Alq3 e di conseguenza aumentando la resa di fotoni emessi dal materiale organico.

Una struttura multistrato di questo tipo ha come obiettivo l'aumento dell'efficienza luminosa tramite il controllo della reazione di ricombinazione dei portatori di carica.

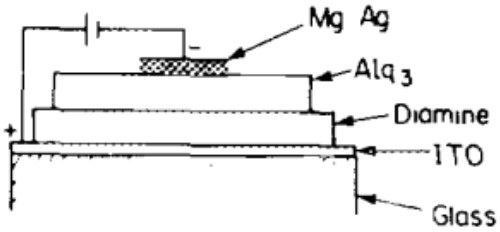

Figura 5: struttura Multilayer del primo diodo Oled. Fonte:[7]

Un ulteriore esempio di struttura multilayer di OLED è stato illustrato da Kido et al.
In particolare la struttura multistrato venne qui usata per lo sviluppo di un OLED bianco cercando di massimizzare l'efficienza con una struttura a layer che potesse permettere di ottenere i tre colori primari all'interno dello stesso dispositivo. L'idea base di Tang e VanSlyke venne quindi presa a modello e il team di Kido ebbe l'intuizione di avere più strati di trasporto di lacune ed elettroni emittenti, intervallati tra loro da materiali di trasporto di sole lacune o elettroni.

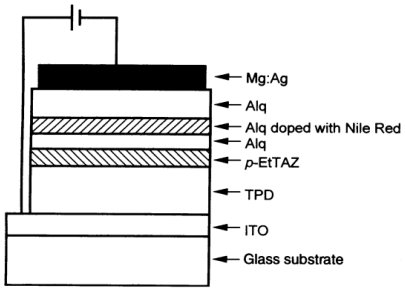

Figura 6: struttura OLED Bianco. Fonte:[9]

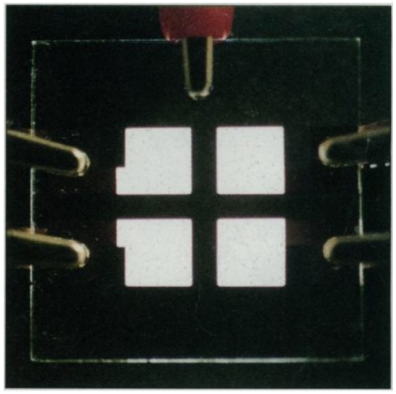

Figura 7: OLED bianco funzionante. Fonte:[9]

In questa composizione uno strato di Trifenil-Diammina Derivata (TPD) funge da strato di trasporto di lacune con emissione a lunghezza d'onda tra i 410 e i 420 nm, corrispondente al colore blu. Una regione data da uno strato di derivato triazolico (p-EtTAZ) permette il trasporto di elettroni bloccando in modo efficace il passaggio di lacune. I rimanenti strati sono dati da un layer di complesso di Alluminio (Alq) con un'emissione attorno ai 520 nm (verde) e un ulteriore layer di Alq dopato con colorante Nile Red per ottenere uno strato emittente a 600 nm riconducibile al colore rosso. Precedenti strutture testate dai ricercatori, formate da ITO/TPD (500 Å[4]) /Alq(500 Å)/Mg:Ag, mostrarono empiricamente un dispositivo capace di emettere solamente una luce verde, indicando che il processo di ricombinazione avveniva esclusivamente nello strato di complesso d'Alluminio e che quindi il layer di TPD si comportava solamente come strato di trasporto di lacune. Mentre una struttura con ITO/TPD (500Å)/p-EtTaz (500Å)/Mg:Ag emetteva una luce blu, indicando quindi come lo strato di p-EtTaz aveva una tendenza al ruolo di strato di trasporto di elettroni e al contempo dimostrando come il layer di trasporto di lacune TPD assumeva il ruolo di strato emittente con una struttura adatta. Questi due esperimenti permisero quindi di comprendere come un'accurata alternanza tra layer emittenti e di trasporto monopolare potessero portare alla creazione, nello stesso dispositivo, di tonalità di colore differenti, permettendo uno sviluppo rivoluzionario nel campo dell'illuminazione a stato solido.

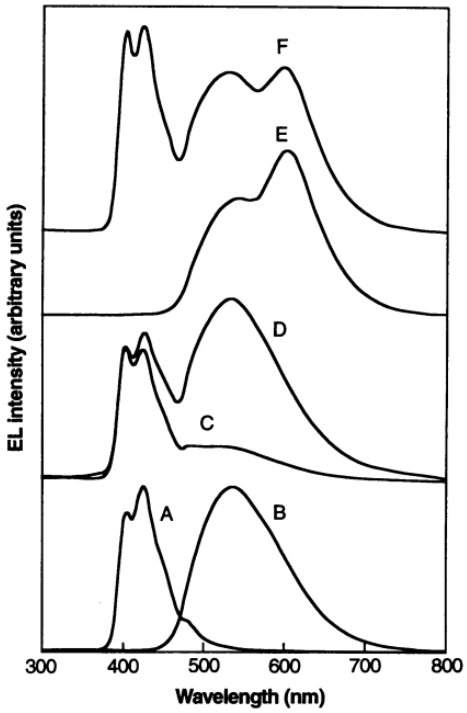

Figura 8: spettri delle emissioni elettroluminescenti dei dispositivi di Kido et Al. Spettro A) ITO/TPD (500 Å)/p-EtTAZ (500 Å)/Mg:Ag ; Spettro B) ITO/TPD(500 Å)/Alq(500 Å)/Mg:Ag; Spettro F) ITO/TPD (400 Å)/p-EtTAZ (30 Å)/Alq (500 Å)/Alq (400 Å) dopato con NileRed (1 mol %)/Alq (50 Å)/Mg:Ag. Fonte:[9]

2.5 Spessore

Nella combinazione finale anche lo spessore degli strati di trasporto gioca un ruolo fondamentale dal momento che, sperimentalmente, diversi spessori portano ad avere un fenomeno di ricombinazione prevalente in uno strato emittente rispetto all'altro. In particolare un layer di derivato triazolico (p-Et-TAZ) con spessore di 50 Å dava origine a un dispositivo capace di emettere solamente una luce blu, indicando una ricombinazione prevalente nella zona di TPD. Un successivo test con uno spessore del layer di trasporto monopolare di soli 30 Å mostrava come le

[4] Å identifica l'unità di misura in Ångström, corrispondente a 0,1 nm

cariche potessero penetrare anche nei successivi strati emittenti, portando quindi a un controllo delle tonalità e intensità luminose di differenti colori semplicemente aggiustando lo spessore dello strato di TPD.

Questo storico OLED funge quindi da esempio perfetto di come spessore, drogaggio e composizione giochino un ruolo chiave nella determinazione delle performance del dispositivo e della sua realizzazione.

A partire da questi modelli la struttura di un diodo organico si è evoluta e perfezionata, nei diodi organici odierni è possibile osservare una struttura generale di layer organici con differenti funzionalità:

- Substrato: base del dispositivo OLED che può essere in vetro, plastica o pellicole metalliche;
- Anodo: generalmente trasparente o opaco, responsabile dell'iniezione di lacune nel dispositivo;
- Layer a iniezione di lacune: locato subito sopra l'anodo serve, come suggerisce il nome, a ricevere lacune dall'anodo e ad iniettarle in profondità nel dispositivo;
- Layer di trasporto di lacune: permette il trasporto di lacune in modo che possano raggiungere il layer emittente grazie all'elevata mobilità che queste particelle hanno nel materiale;
- Layer emittente: strato responsabile della luce emessa dal dispositivo, a seconda del materiale e dell'eventuale drogaggio produce luce di differente colore;
- Layer di blocco: trattiene gli elettroni nel layer emittente;
- Layer di trasporto di elettroni: permette il trasporto di elettroni dal catodo in modo che possano raggiungere il layer emittente grazie all'elevata mobilità che queste particelle hanno nel materiale;
- Catodo: può anch'esso essere trasparente o opaco, inietta elettroni nell'OLED.

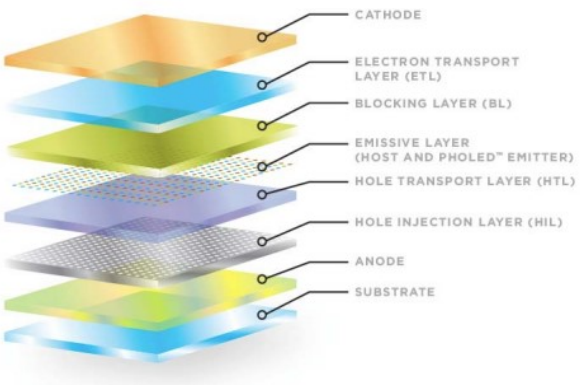

Figura 9: struttura generale diodo OLED. Fonte:[13]

2.6 Evoluzione della tecnologia, varianti OLED

Con il passare degli anni e la conseguente ricerca nello sviluppo di dispositivi adatti a specifiche situazioni o richieste, la tecnologia OLED si è adattata introducendo nel mercato diversi modelli organici, ciascuno con le peculiari proprietà e caratteristiche:

2.6.1 FOLED (Flexible OLED)

Trattasi di OLED che vengono sviluppati su substrati quali plastica o pellicole di metallo in modo da permetterne la creazione in forme particolari e aumentarne la resistenza a ripetute piegature. Alcuni vantaggi di questi dispositivi sono: leggerezza data dal substrato, resistenza a urti e shock, flessibilità (che dipende dalla scelta del substrato), basso costo. Alcuni svantaggi sono: stress residuale accumulabile dopo piegature ripetute, stress del materiale che influisce sulla resa luminosa, deficit strutturale dato dal materiale maggiormente utilizzato per il contatto d'anodo (ovvero ossido di indio-stagno) abbastanza fragile, infine, la creazione di una struttura a strati completamente isolata è molto difficile, rendendo il dispositivo sensibile a umidità e agenti atmosferici che degradano le performance dei layer organici.

2.6.2 TOLED (Transparent OLED)

Inizialmente prodotti con anodo trasparente e catodo metallico sono oggi disponibili con entrambi i contatti diafani per permettere un'emissione di luce in entrambe le direzioni. I principali vantaggi sono: trasparenza proporzionale al tipo di substrato utilizzato ed emissione bi-direzionale.

2.7 PHOLED

A livello di prestazioni, una caratteristica certamente migliorabile in un diodo OLED è la longevità e la sua luminosità che sono comparabili a schermi LCD (Liquid Crystals Displays). Un grande miglioramento nelle metriche di questo sistema è dato proprio dalla tecnologia PHOLED (PHosphorescent OLED). Per capire come questa versione sia un grande passo avanti è necessario considerare come nel funzionamento di un OLED gli eccitoni generati possono in realtà essere di due tipi a seconda degli stati di spin della materia.

Per spin della materia intendiamo una proprietà intrinseca delle particelle interpretabile come un momento angolare e quindi una rotazione delle stesse. In una ricombinazione elettrone-lacuna a seconda degli spin dei due portatori di carica, in particolare se hanno spin parallelo o meno, l'eccitone formato sarà in stato di tripletto o singoletto. Statisticamente il rapporto tra i due stati è di 1:3, cosa che influenza pesantemente il fenomeno di elettroluminescenza dal momento che nei normali OLED il rilassamento energetico di un eccitone in stato di singoletto è la particella che permette di liberare un fotone e produrre luce, fenomeno di fluorescenza. Mentre, un eccitone in stato di tripletto viene convertito in calore, limitando quindi l'efficienza degli OLED al solo 25% sulla totale possibilità di estrarre luce da qualsiasi particella eccitata nel materiale. Il fenomeno è talmente problematico che il calore in eccesso è un importante fattore di degrado del dispositivo.

La soluzione è l'introduzione di metalli pesanti al mix di composti organici che creano l'OLED, ottenendone una versione fosforescente, che permette anche agli eccitoni in stato di tripletto di convertire, tramite rilassamento energetico e fenomeno di fosforescenza, energia elettrica in energia luminosa, potenzialmente aumentando l'efficacia del dispositivo a una conversione del 100%.

Nella pratica i PHOLED rossi sono impiegati ormai già da due decadi, e i PHOLED verdi da una. È possibile trovarli nelle televisioni e monitor di marche come LG e Samsung. In particolare, volendo approfondire la tecnica di fabbricazione, gli schermi LG sono sviluppati in diversi layer, al momento gli schermi ne impiegano tre, con ben due utilizzati per il colore blu e un solo layer di PHOLED rossi e verdi. Il problema sino a questi giorni è stato la creazione di un PHOLED blu dal momento che, tra i tre colori, è quello che deve produrre una forma d'onda a lunghezza minore richiedente molta energia, cosa che, fino ad ora, va a distruggere quasi istantaneamente il materiale nella quale viene prodotta. Inoltre è abbastanza difficile generare un blu con lunghezza d'onda di 450 nanometri, senza accontentarsi della tonalità violacea ottenute al momento con lunghezza d'onda di 460/470 nanometri.

Analizzando la struttura e le caratteristiche elettriche di un diodo PHOLED, in particolare la miglior stratificazione per produrre un diodo che renda la miglior efficienza in potenza (intesa come luminosità per W assorbito), migliorata longevità nonché bassa tensione di soglia, Su-Ji Kim et al. hanno voluto studiare tramite spettroscopia dielettrica[5] il comportamento dei portatori di carica per poter raggiungere una miglior consapevolezza dei fenomeni all'interno del dispositivo. Il punto chiave nei modelli testati, che differiscono dai tradizionali OLED per il dopante fosforescente all'interno del layer emittente, è dato dall'ulteriore doping del layer con lo stesso composto con funzione di trasporto di lacune o elettroni per il 10% del peso del materiale emittente. Questa tecnica già sperimentata in altri paper si è dimostrata efficace nell'aumento della longevità e luminosità del dispositivo, ampliando la zona di ricombinazione tipicamente molto ristretta. Tre differenti versioni di PHOLED sono state prodotte e analizzate, la principale differenza tra i tre è la struttura:

- giunzione A: layer di trasporto di elettroni TPBi; layer emittente dopato con dopante fosforescente e TCTA; layer di trasporto di lacune TCTA
- giunzione B: layer di trasporto di elettroni TPBi, layer emittente dopato con dopante fosforescente e TPBi; layer di trasporto di lacune TCTA
- giunzione C: layer di trasporto di elettroni TPBi, layer emittente dopato con dopante fosforescente e TPBi e TCTA in quantità omogenee 1:1; layer di trasporto di lacune TCTA

In ciascuno di questi prototipi uno strato di fluoruro di litio e triossido di molibdeno sono utilizzati rispettivamente come come layer a iniezione di elettroni e lacune.

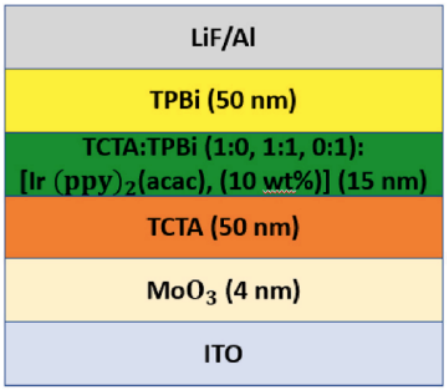

Figura 10: struttura multilayer dei PHOLED sperimentati. Fonte:[14]

Per la misura di luminescenza ed efficienza in potenza le tre giunzioni sono state sottoposte a un range di tensioni variabili da -2 a 5V, a intervalli di 0.3V tra loro per impedire il degrado della struttura. Le misurazioni di impedenza tramite spettroscopia dielettrica sono state effettuate tramite un analizzatore d'impedenza Modulab XM MTS in un range di frequenze da 10Hz a 1MHz a corrente alternata con picco di 80mV.

[5] Spettroscopia dielettrica: tecnica molto utile per misurare le proprietà elettriche dei materiali e la dinamica delle cariche mobili nei vari strati o alle loro interfacce avendo il grosso vantaggio di fornire un'analisi non distruttiva sul materiale

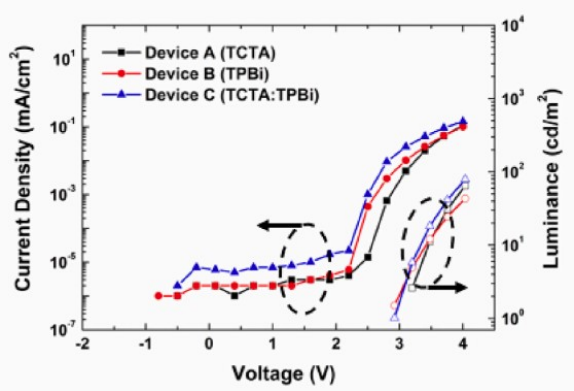

Figura 11: caratteristiche Densità di corrente-Tensione e Luminosità-Tensione. Fonte:[14]

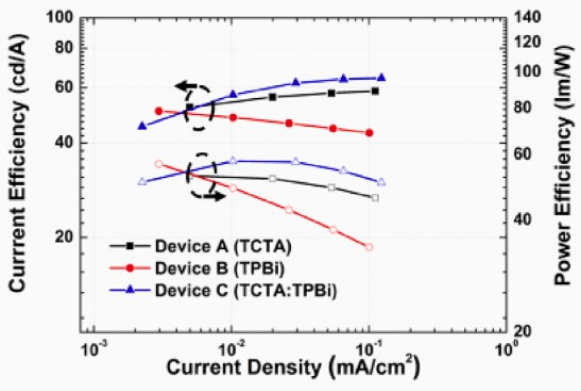

Figura 12: caratteristiche efficenza in corrente-densità di corrente e efficenza in potenza-densità di corrente. Fonte:[14]

Analizzando le caratteristiche densità di corrente-tensione e luminosità-tensione (Figura 11) è possibile notare come i dispositivi con un layer emittente allargato drogando con un solo dopante di composto di trasporto di elettroni o lacune (giunzioni A e B) si dimostrino meno performanti rispetto al corrispettivo drogato con entrambe le soluzioni in quantità omogenee (giunzione C), comportamento attribuibile a un'iniezione e bilanciamento di portatori di carica efficienti in C rispetto ad A e B. Volendo soffermare l'attenzione sulle tensioni di iniezione e accensione[6] B e C esibiscono una caratteristica similare con tensioni di iniezione minori rispetto alla giunzione A, la quale necessita di una tensione maggiore. Queste peculiari caratteristiche sono spiegabili attraverso il fenomeno di accumulo di cariche all'interfaccia tra i diversi layer della giunzione. L'accumulo di cariche può portare a modifiche del campo elettrico all'interno del dispositivo e la sua conseguente degradazione, il fenomeno è spiegabile dal fatto che le interfacce presentano brusche variazioni di conduttività e permettività che, sotto stress elettrico, in particolare rispettivamente per tensioni continue o alternate, vanno ad alterare il campo interno ai materiali. I portatori di carica, necessitando di energia sufficiente per poter oltrepassare le barriere, rimangono intrappolati a causa di questi scompensi. Nei dispositivi B e C il drogaggio tramite TPBi (materiale di trasporto di elettroni) permette l'accumulo di cariche negative alle interfacce HTL/EML[7] e EML/ETL che a loro volta, contribuiscono ad accelerare l'iniezione di carica di lacune tramite forza d'attrazione di Coulomb. Il fattore fondamentale in questo fenomeno è dato dalla scelta del materiale (TPBi, ma questo comportamento è osservabile anche in composti già citati come ossinato di Alluminio Alq_3), responsabile dell'intrappolamento di carica tra le interfacce, mentre il dispositivo A vede un intrappolamento di cariche solo tra l'interfaccia EML/ETL troppo distante dall'HTL.

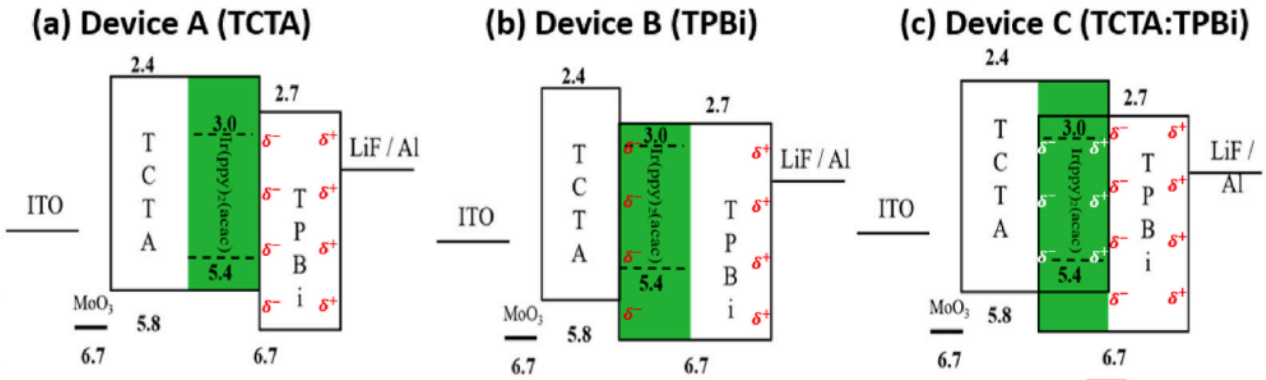

Figura 13: layer PHOLED e cariche intrappolate. Fonte:[14]

[6] In questo esperimento per tensione di iniezione si intende la tensione alla quale la densità di corrente nei dispositivi aumenta bruscamente, mentre per tensione d'accensione s'intende la tensione alla quale i dispositivi emettono luce con intensità di 1 cd/m^2.

[7] HTL:HoleTransportLayer; EML:Emissive Layer; ETL:Electron Transport Layer

Concentrandosi sulle caratteristiche d'efficienza elettrica e in potenza è possibile notare come le giunzioni A e B siano sottoperformanti rispetto al dispositivo con un drogaggio misto. Ciò deriva dal fatto che vi è una grossa differenza di barriera energetica tra i materiali delle interfacce EML/HTL per il dispositivo A e EML/ETL per il dispositivo B che vanno a limitare il flusso di elettroni e lacune, mentre il dispositivo C, con un drogaggio misto, allevia questa differenza e induce un efficiente flusso di portatori e la creazione di eccitoni tramite ricombinazione.

3 Confronto tra i dispositivi: problematicità e punti di forza

Al giorno d'oggi l'illuminazione a incandescenza è stata rimpiazzata dall'illuminazione LED, molto più conveniente dal punto di vista di consumo energetico, senza contare la maggior longevità, robustezza e il basso impatto ambientale.

Con il progredire della tecnologia OLED, un nuovo dispositivo è entrato nella quotidianità di milioni di persone, rivaleggiando con i già affermati LED ed è possibile che, nel prossimo futuro, la tecnologia a illuminazione organica venga convertita in una a illuminazione fosforescente. Analizzare vantaggi e svantaggi di ciascuna di queste permette di capire a seconda dell'uso specifico, quale soluzione considerare.

3.1 Vantaggi derivanti dalla fabbricazione

In primis un grande vantaggio dell'illuminazione organica deriva dal suo processo di fabbricazione: rispetto ad una giunzione LED che ha bisogno di essere costruita tramite drogaggio di semiconduttori, una controparte organica fluorescente o fosforescente viene generalmente creata tramite deposizioni di vapori sviluppando layer emittenti, di trasporto e di bloccaggio su un contatto semitrasparente come l'ossido di indio-stagno.

La peculiarità della scelta di questa base permette non solo di poter creare intere pellicole OLED planari, ma garantisce loro anche una certa flessibilità e la possibilità di essere quindi utilizzati per lo sviluppo di superfici luminose pieghevoli, senza contare che la scelta di questi materiali produce film molto sottili.

Inoltre una creazione su pellicole pieghevoli tramite deposizione garantisce uno spessore ridotto del prodotto OLED rispetto al drogaggio del substrato semiconduttore di carburo di silicio (SiC), Nitruro di Gallio (GaN) o Zaffiro o della giunzione LED; senza contare in particolare che proprio questo substrato, utilizzato per la produzione di LED blu, limita la loro efficienza. Approfondendo proprio questo caso, la combinazione di arseniuro di Gallio, sviluppato tramite deposizione di vapori su un substrato di zaffiro, è molto difficile da fabbricare dal momento che, nella crescita del cristallo con questa metodologia, si vanno a creare grandi dislocazioni nel reticolo cristallin. Questi difetti portano numerosi problemi al LED blu tra i quali l'intrappolamento dei portatori di carica che portano ad una modifica dei parametri elettrici del dispositivo, tanto da poter alterare l'assorbimento o l'emissione di fotoni nella combinazione radiativa, portando all' osservazione di una luminescenza gialla.

Con l'avvento dell'efficiente OLED fosforescente oggigiorno gli schermi sono costituiti da pixel suddivisi in tre tonalità: colori verdi e rossi dati da sottopixel PHOLED mentre il colore blu rimane sintetizzato tramite diodo organico. Questo è rilevante nelle dimensioni del pixel dal momento che il sottopixel blu, per produrre la stessa luminescenza deve essere più grande delle controparti verde e rosso, creando quindi una struttura non omogenea. Compensare questo squilibrio porterebbe alla creazione di schermi con struttura equilibrata senza contare la possibilità di aumentare la risoluzione dei normali schermi.

3.2 Surriscaldamento

Altro punto critico del LED è la necessità di dover adottare strategie per evitare il surriscaldamento che ne influenza le performance. È quindi necessario, nella modellazione circuitale dover implementare dissipatori di calore, ventole e interfacce termiche. In generale invece un OLED, che ha per costruzione un'estensione planare, gode della possibilità di raffreddare il dispositivo attraverso conduzione di calore lungo la sua area. Il punto cardine è fondamentalmente quindi il suo orientamento. Una temperatura non uniforme impatta l'operatività del dispositivo risultando in un'illuminazione non omogenea.

I modelli PHOLED, potendo utilizzare l'energia elettrica degli eccitoni in stato di tripletto, portano una drastica riduzione al problema del surriscaldamento dello schermo.

3.3 Illuminazione

L'illuminazione LED è un'illuminazione a sorgente di luce puntiforme, che permette quindi un'illuminazione concentrata, tanto che a volte è necessario ricorrere a lenti e ad apparecchiature ottiche per una corretta distribuzione luminosa, al contrario dell'OLED che per sua realizzazione produce una luce diffusa senza un eccessivo abbagliamento[8]. La tecnologia OLED può inoltre vantare una luminosità maggiore dovuta alla conduttività ad emissività del materiale organico, garantisce un contrasto migliore, non richiede retroilluminazione e permette di avere un angolo di visione maggiore con un range di 170 gradi rispetto ai convenzionali 120-140 gradi del corrispettivo OLED. Per quanto riguarda la tecnologia PHOLED, essendo potenzialmente capace di convertire tutta l'energia elettrica del dispositivo in energia luminosa, è finora il non plus ultra dell'illuminazione efficiente, tanto da venire in realtà già implementata negli odierni schermi OLED per le tonalità rosse e verdi.

3.4 Longevità

Un notevole problema di un dispositivo OLED è la breve durata di vita data dalla degradazione dovuta all'infiltrazione di umidità nel dispositivo e la degradazione luminosa data dal suo utilizzo, con la comparsa di cariche intrappolate tra le superfici eterogenee dei vari strati. Mentre un dispositivo LED è meno suscettibile al danneggiamento atmosferico. Caratteristica ancor più cruciale nel PHOLED che, proprio grazie ai dopanti aggiunti, rischia un degrado ancora più rapido.

Un'ultima cruciale considerazione va fatta osservando come al momento il materiale fosforescente blu sia un grosso collo di bottiglia per la tecnologia PHOLED, inficiando anche la creazione del modello organico fosforescente bianco. Nella tabella seguente è possibile osservare come le ore di vita per un led organico fosforescente blu, possano in alcuni casi essere più piccole di ben due ordini di grandezza, è inoltre notabile come gli attuali materiali non restituiscano un blu luminoso al pari degli altri colori primari.

[8] Abbagliamento: termine ottico per indicare la diminuzione della capacità visiva o il disturbo della percezione data da un'eccessiva luminanza o da un elevato contrasto di luminanza nell'ambiente.

DEVICE PERFORMANCE USING PHOLED MATERIALS

PHOLEDs	CIE COLOR COORDINATES	EXTERNAL QUANTUM EFFICIENCY (%)	LUMINOUS EFFICIENCY (cd/A)	OPERATIONAL LIFETIME TO 50% L_0 (HRS)*	INITIAL LUMINANCE (cd/m²)
DEEP RED	(0.68, 0.32)	15	11	80,000	1,000
	(0.67, 0.33)	18	19	90,000	1,000
	(0.66, 0.34)	22	27	200,000	1,000
RED	(0.65, 0.35)	20	24	300,000	1,000
	(0.65, 0.35)	20	28	330,000	1,000
YELLOW-GREEN	(0.44, 0.55)	18	62	180,000	1,000
GREEN	(0.36, 0.61)	15	56	75,000	1,000
	(0.38, 0.59)	19	67	250,000	1,000
	(0.33, 0.63)	10	37	40,000	1,000
LIGHT BLUE	(0.16, 0.29)	11	21	3,000	500
	(0.16, 0.27)	6	11	6,000	500
WARM WHITE	(0.47, 0.45)	14	28	21,000	1,000
WHITE	(0.38, 0.39)	20	33	4,000	1,000

* Lifetime data is based on accelerated current drive conditions at room temperature.

Figura 14: Caratteristiche d'efficenza, longevità e luminosità di PHOLED in base al loro colore. Fonte:[15]

3.5 Energia

L'implementazione di schermi full PHOLED, grazie alla possibilità di conversione totale dell'energia elettrica, miglioreranno anche l'elettronica di corredo nei dispositivi tascabili con esempio mirato considerando le batterie dei cellulari. Dall'aumento della longevità alla riduzione delle loro dimensioni.

Un'alternativa collegata all'efficienza energetica sarà la possibilità di aumentare la luminosità dei dispositivi.

In conclusione, differenti tipi di illuminazione sono stati sviluppati e ideati per differenti aree applicative secondo i loro pro o contro, dove i diodi organici sono indicati e adatti per un'illuminazione di grandi dimensioni, spesso negli interni casalinghi mentre la luce LED è adatta come luce urbana e nei centri commerciali. Inoltre nel prossimo futuro sarà probabile osservare il completamento di una conversione totale, negli schermi di smartphone e monitor, a un'illuminazione fosforescente.

4 Analisi sperimentale delle caratteristiche elettriche dei dispositivi e creazione di modelli elettrici descrittivi

4.1 Modello LED

Nel tempo è stato necessario sviluppare ovviamente anche un modello elettrico per queste giunzioni semiconduttore elettroluminescenti e sebbene queste rispecchiassero in modo similare le giunzioni pn, una grossa differenza derivava dal fatto che in un dispositivo elettroluminescente il processo di ricombinazione tra elettroni e lacune, che normalmente non avviene nella regione di svuotamento del diodo, qui è alla base del funzionamento del dispositivo tanto da voler intrappolare i portatori di carica nella regione emittente per massimizzare le ricombinazioni e aumentarne l'efficienza. Partendo quindi dalla caratteristica di un diodo LED, esaminiamone i modelli elettrici per cogliere le differenze rispetto agli OLED e PHOLED.

Il LED è un particolare tipo di diodo che mostra un'impedenza molto bassa quando polarizzato direttamente e un'impedenza molto alta se polarizzato inversamente. Se la tensione applicata supera la tensione di soglia del diodo V_o, il dispositivo inizierà ad emettere luce nello spettro visibile. Il primo modello matematico venne proposto da Shockley, con una caratteristica del diodo ideale esponenziale come mostrata in figura 15.

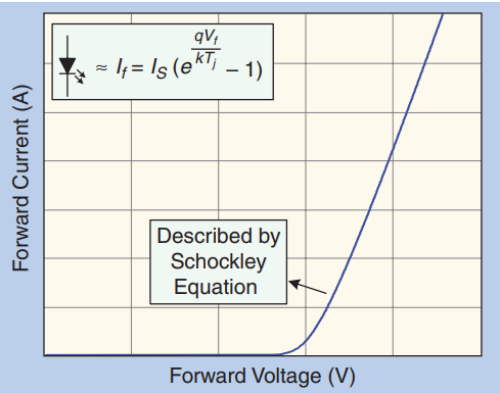

Figura 15: caratteristica Corrente-Tensione LED ideale. Fonte:[2]

Modelli semplicistici del dispositivo considerano il punto di lavoro e rappresentano il diodo con una resistenza equivalente, ma per un'analisi ai piccoli segnali il metodo più adatto è ricorrere a una linearizzazione della caratteristica, con il LED approssimato da una serie di resistori R_s, in modo da rappresentare una resistenza dinamica e una sorgente indipendente di tensione V_o, che rappresenta la tensione di soglia del dispositivo. Man mano che il LED emetterà luce dissiperà anche potenza sulla resistenza dinamica R_s.

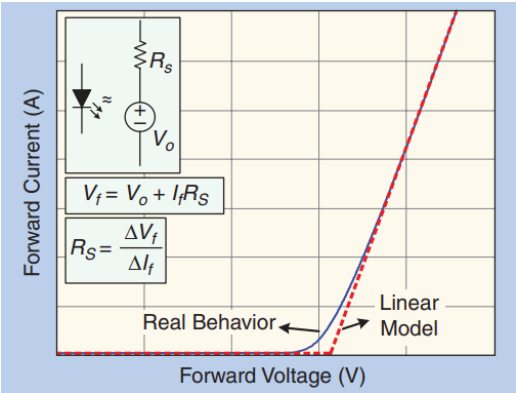

Figura 16: caratteristica LED lineare. Fonte:[2]

Dal momento che la resistenza dinamica viene calcolata per un'alta corrente di polarizzazione diretta è possibile notare come la curva reale, per i valori di corrente più bassa, non sia molto fedele a quella descritta dal modello introducendo un grosso errore. Tuttavia questo è spesso il modello più utilizzato per lo sviluppo dei driver led. Un'interessante analisi che rimarca come il LED vari la sua caratteristica rispetto alla temperatura, viene illustrata da P. Jeong e C.C.Lee, nonché dal team di Bender. Le figure 17 e 18 mostrano un modello lineare del diodo che vede diminuire la tensione di soglia V_o, al variare della temperatura della giunzione T_j, ma tutto ciò viene penalizzato dalla drastica riduzione in fattore di efficienza di conversione, calcolato come potenza luminosa su potenza elettrica $\eta = P_l/P_e$. Uno spostamento della curva verso sinistra comporta anche una diminuzione di V_f, che a catena diminuirà la corrente che attraversa il LED e di conseguenza la sua luminosità.

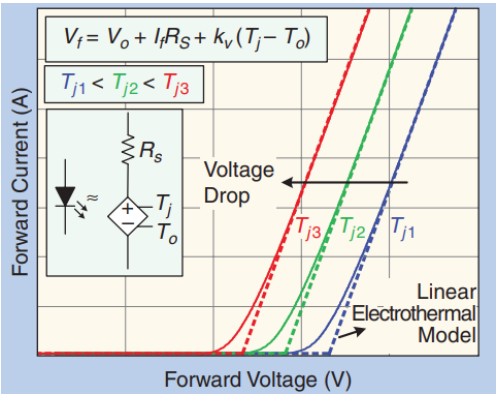

Figura 17: modello LED lineare con caratteristiche variabile in funzione di diverse temperature della giunzione. Fonte:[2]

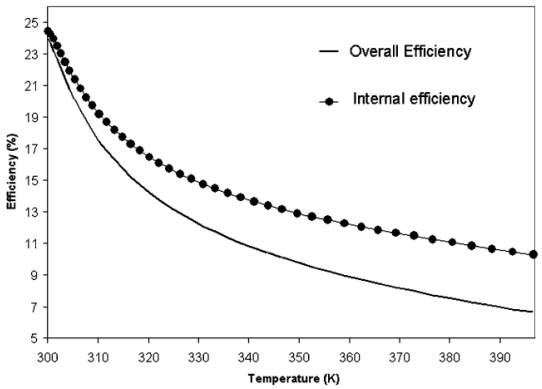

Figura 18: efficienza di conversione della giunzione η. Fonte:[11]

Nell'implementazione quindi di un illuminazione LED può essere cruciale l'inclusione di un sistema di raffreddamento attivo con ventole o raffreddamento liquido, o un sistema passivo con dissipatori di calore, che tipicamente sfruttano la conduzione di calore verso l'ambiente.

4.2 Modello OLED

Così come per le giunzioni LED anche gli OLED sono stati oggetto di studio per poter rappresentare un modello elettrico efficace per descriverne il comportamento elettrico. Data la loro natura complessa, un modello può tener conto dei layer che formano il dispositivo o può semplicemente limitarsi a descriverne il comportamento elettrico, termico, meccanico o

fotometrico[9]. Un interessante modello elettrico è proposto da Jeffrey P. Bender nella rappresentazione SPICE di LED organici. In particolare l'OLED modellato non è molto dissimile dal primo OLED sviluppato da Tang e VanSyke in Eastman Kodak, presentando in aggiunta uno strato di trasporto e iniezione di lacune come mostrato in Figura 19.

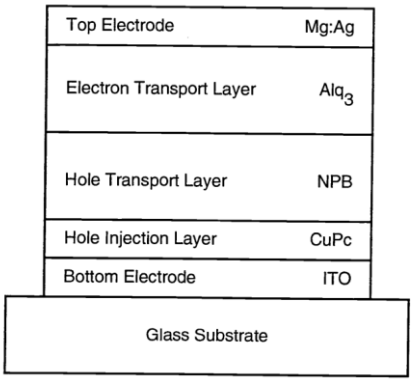

Figura 19: OLED commerciale Eastman-Kodak descritto dal modello elettrico. Fonte:[12]

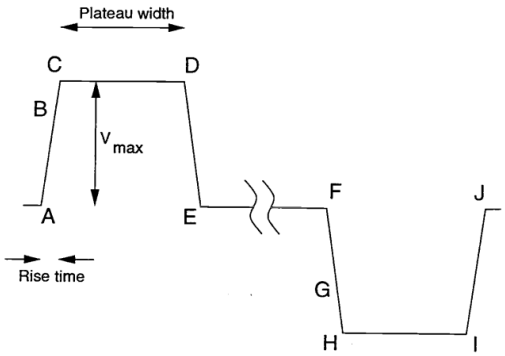

Figura 20: Segnale elettrico cui è sottoposto il dispositivo OLED. Fonte:[12]

Per la modellazione i dati sono stati raccolti dopo aver effettuato misure del dispositivo sottoposto sia a corrente alternata che a una forma d'onda di tensione lineare a tratti con un'ampiezza massima V_{max} dell'ordine di 10V illustrata in Figura 20. L'intervallo di tempo tra i punti del gradino E ed F è settato a 0 in modo tale che decresca linearmente dal massimo in D sino al minimo in H. In questo modello ciascun layer della giunzione eterogenea è rappresentato da un parallelo tra una capacità, un resistore e un diodo (Figura 21). La capacità va calcolata in base allo spessore dello strato e costante dielettrica del materiale che lo compone, rappresenta la capacità di ciascuno strato di poter accumulare cariche su layer paralleli. La resistenza rappresenta la resistenza di bulk dello strato, ovvero la difficoltà che la corrente ha nel fluire attraverso lo stesso, la scelta di materiali con una mobilità bassa va ad aumentare la rispettiva resistenza, inoltre come da nome, il volume dello strato gioca anch'esso un ruolo fondamentale nella sua determinazione. Infine il diodo rappresenta la natura di rettificare la corrente che scorre in ciascun layer individuale che forma l'OLED, lasciandola fluire in una sola direzione. Un'ulteriore resistenza a margine identifica la resistività superficiale del contatto in ossido di indio-stagno e la resistenza esterna.

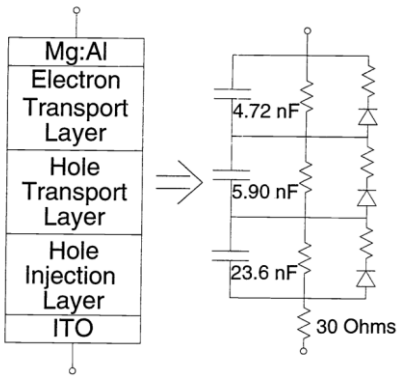

Figura 21: Modello a strati OLED. Fonte:[12]

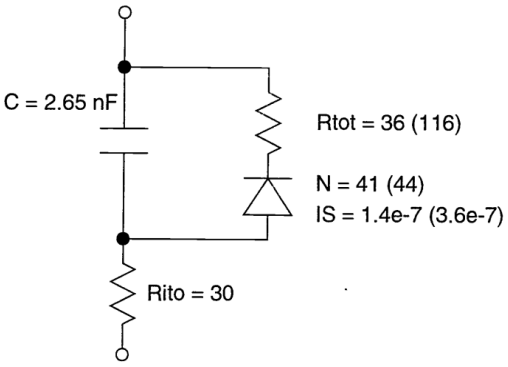

Figura 22: Modello OLED Semplificato. Fonte:[12]

Un ulteriore modello semplificato che tenta di replicare fedelmente i comportamenti del diodo OLED è illustrato in Figura 22. In questo caso il modello semplificato prevede un parallelo tra una

[9] Modello che descrive l'OLED tramite le grandezze ottiche quali flusso luminoso.

capacità e un diodo in serie a una resistenza. Anche qui il diodo rappresenta il flusso di corrente rettificata che attraversa l'OLED, la capacità rappresenta la capacità totale del dispositivo e la resistenza R_{ito} considera nuovamente la dispersione energetica sul contatto di anodo. I parametri che caratterizzano il modello più semplice sono:

- N: fattore di idealità del diodo, misura quanto il diodo modellato segue l'equazione ideale di corrente della giunzione
- Is: corrente di saturazione inversa
- R_{tot}: resistenza totale di bulk
- C: capacità totale dell'OLED, calcolata dallo spessore del dispositivo e dalle costanti dielettriche;

I parametri al di fuori di capacità totale e resistività superficiale del contatto di catodo sono ottenuti tramite simulazioni HSPICE, utilizzando il metodo dell'approssimazione ai minimi quadrati, cercando di riprodurre nella maniera più affidabile possibile le misurazioni sperimentali ottenute dall'applicazione dei segnali di tensione. Come primo step il diodo OLED viene sottoposto alla tensione di Figura 20, e dopo aver ricavato i parametri che al meglio permettono un fit con i dati sperimentali (valori in Figura 22) è possibile notare come il fattore di idealità della giunzione pn in questo modello debba assumere un valore particolarmente alto (~40 mentre solitamente un diodo ideale ha un fattore di idealità pari a 1 mentre per diodi con base di silicio il valore varia sino a 2). Questo fenomeno è spiegabile dal momento che il diodo è descritto da equazioni di corrente di deriva e diffusione che non sono il modello preferibile per un OLED, per il semplice fatto che il LED organico ha come principale obiettivo limitare il trasporto dei portatori di carica e massimizzare l'efficienza di ricombinazione.
Una volta ottenuti i parametri del segnale DC questi vengono a loro volta modificati per cercare di riprodurre fedelmente anche le misurazioni in corrente alternata. Osservando il fit descritto dalla Figura 23 però è possibile notare come questo modello sia di base inadeguato, dal momento che richiede due set di parametri differenti. Il principale problema riscontrato è il fatto che non si tiene qui conto dell'intrappolamento di cariche che avviene solitamente all'interfaccia tra layer di trasporto di lacune e layer emittente (tipicamente lo strato di ossinato di alluminio).

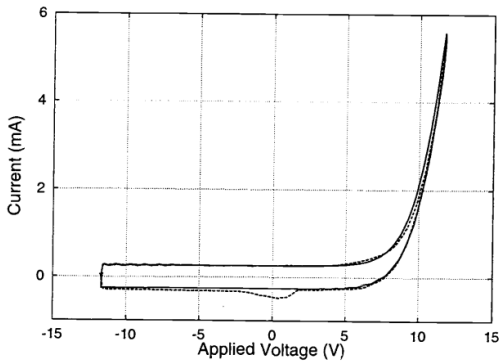

Figura 23: caratteristica sperimentale (linea tratteggiata) e simulata (linea solida) modello semplificato OLED segnale di corrente alternata. Fonte:[12]

4.3 Modello PHOLED

Considerando le realizzazioni PHOLED a prestazioni migliori che necessitano quindi di strati di trasporto e un layer emittente drogato con soluzione fosforescente ma anche allargato tramite dopanti di trasporto, si potrebbe pensare che il precedente modello OLED a strati possa essere esteso anche alla sua variante fosforescente per poter descrivere il comportamento capacitivo e resistivo dei vari strati. Ma proprio tramite spettroscopia dielettrica, che ha permesso al team di Su-

Ji Kim un'analisi approfondita sul comportamento dei portatori di carica all'interno della giunzione, il modello va adattato a queste specifiche realizzazioni.

Partendo proprio dal peculiare comportamento alle interfacce una misura capacitiva riporta una caratteristica descritta in Figura 24.

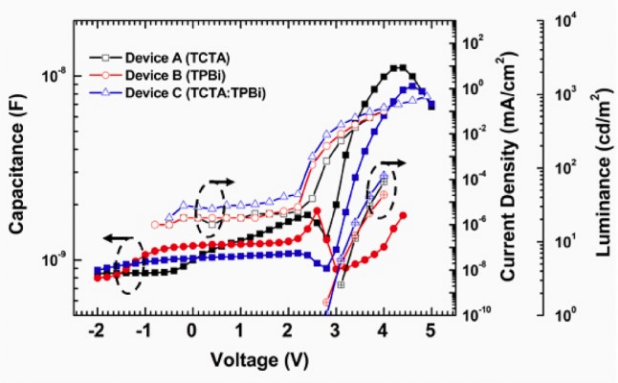

Figura 24: caratteristiche Capacitive giunzioni PHOLED. Fonte:[14]

Le misurazioni sono state ottenute tramite segnale elettrico con picco di 80mV e frequenza di 10Hz. È innanzitutto possibile notare come le curve inizino a mostrare un leggero aumento alle tensioni di iniezione che differiscono a seconda dei dispositivi, come precedentemente accennato i dispositivi B e C esibiscono un comportamento molto similare grazie alla rapida iniezione di lacune dovuta alle cariche all'interfaccia degli strati EML/ETL con un primo picco a circa -1,5V, mentre il primo massimo locale per A è osservabile solo verso 0.5V. Questo primo massimo locale per i tre dispositivi è attribuibile al fenomeno di accumulo di cariche nel dispositivo alle interfacce. Le curve rimangono abbastanza stazionarie sinché, verso le tensioni nell'intorno di 2.6V, le cariche riescono ad oltrepassare le interfacce e finalmente a ricombinarsi nel layer emittente. Ciò corrisponde ad una drastica diminuzione della capacità registrata nei dispositivi ed alla comparsa di una luminosità di 1 cd/m^2. Per tensioni superiori all'intorno dei 2.6 V i portatori di carica rimangono intrappolati all'interno dei dopanti, causando un ulteriore aumento della capacità sino ad arrivare a un secondo picco dove si assiste nuovamente a una discesa moderata dovuta a ulteriori ricombinazioni, fenomeno che si presenta in tutti i 3 dispositivi. Questo comportamento è osservato all'interno del layer organico emittente, quindi all'aumentare del dopante e della larghezza della zona di ricombinazione, aumenterà la capacità del layer emittente di trattenere simultaneamente elettroni e lacune fino a un ulteriore ricombinazione interna al layer.

La resistenza rappresentativa è stata ottenuta tramite software Z-view previa misurazione del valore di capacità per tensioni variabili nel range di frequenze da 10Hz a 1Mhz e successivamente tramite fit delle simulazioni con i risultati ottenuti.

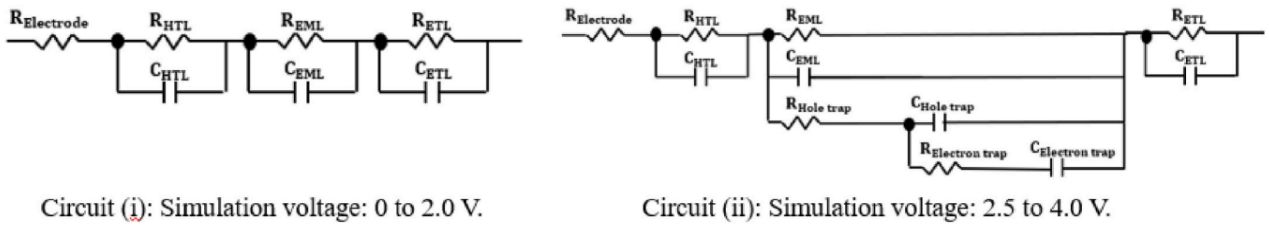

Figura 25: Modello elettrico full PHOLED. Fonte:[14]

Il modello risultante prevede una distinzione tra i due comportamenti esibiti dal PHOLED rispettivamente per tensioni variabili comprese tra la tensione d'iniezione e minori della tensione d'accensione e tensioni maggiori di quest'ultima. Il primo circuito tiene conto dei vari strati che

compongono il dispositivo, evidenziandone per ciascuno la capacità di intrappolare portatori di carica. Il secondo circuito, più articolato, deriva dal fatto che il modello elettrico specifico per lo strato emittente visibile in Figura 26, presenta un'interessante caratteristica. È possibile notare come la capacità del layer emittente rimanga pressoché costante alle variazioni di tensione, cosa che contrasta la caratteristica precedentemente illustrata in Figura 24. Inoltre è possibile notare come la resistenza della giunzione vada diminuendo superata la soglia di tensione di accensione. Questa discrepanza implica che all'interno del layer emittente stesso le cariche vengano accumulate nelle concentrazioni di dopante e vanno quindi a crearsi regioni di intrappolamento di carica positiva e negativa. Ciò porta ad un modello che vede un parallelo tra la resistenza R_{EML}, che come osservabile in Figura 26, ha un valore minore rispetto a quella illustrata nel circuito (i) e la capacità pressoché invariata dal modello del circuito (i). L'aggiunta significativa viene rappresentata dall'introduzione delle resistenze $R_{HoleTrap}$, $R_{ElectronTrap}$ e dalle capacità $C_{HoleTrap}$ e $C_{ElectronTrap}$ che descrivono il fenomeno di retenzione di carica negli strati di dopante nella struttura a PHOLED misto.

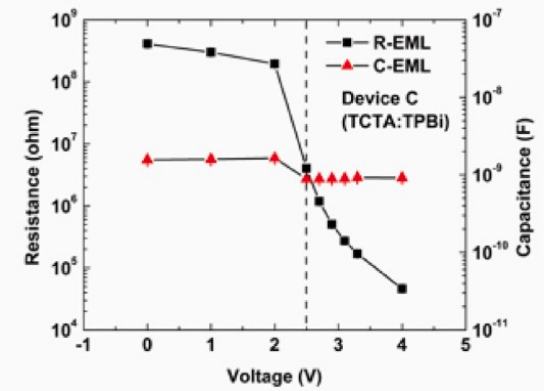

Figura 26: Caratteristiche di resistenza-tensione e capacità-tensione dello strato emittente nella configurazione full PHOLED. Fonte:[14]

5 Conclusioni

Alla ricerca e sviluppo di sorgenti di luce sempre più luminose le richieste del mercato sono andate a evolvere aggiungendo ulteriori requisiti. Ad oggi si richiedendo schermi con risoluzione maggiore, la possibilità di poter essere sottoposti a ripetuti stress fisici quali ad esempio ripetute piegature, la possibilità di avere schermi trasparenti e sempre più sottili e con un'estesa longevità. Vogliamo avere schermi che riproducano in maniera fedele le immagini con colori sempre più nitidi, sgargianti e fedeli. Il tutto volendo spendere minor energia possibile per evitare consumi elevati, evitando il degrado dei materiali stessi e possibilmente riducendo l'elettronica di corredo eliminando ingombranti batterie o sistemi di raffreddamento.

Sotto queste richieste il diodo LED stesso è andato modificandosi, inizialmente sfruttando un semplice substrato drogato con differenti elementi per poter produrre altrettanti differenti colori. La possibilità di poter avere un dispositivo sottile che restituisse un'illuminazione ancora maggiore portò allo sviluppo della versione organica del diodo con l'avvento degli OLED, tant'è che oggi nei nostri smartphone e televisori è la tecnologia dominante. Sotto i nostri occhi però un ulteriore cambiamento sta avvenendo nella struttura organica di questi dispositivi: stiamo utilizzando dopanti fosforescenti che ci permettono di sfruttare praticamente la totalità dell'energia di ricombinazione dei portatori di carica ed è un passo fondamentale nell'efficienza senza avere più dispersioni di calore nel fenomeno di rilassamento energetico. Un ultimo step, per quanto riguarda la tonalità blu, ci divide da una possibile totale conversione a un'illuminazione fosforescente ed è probabile che proprio in questi anni, stando alle ultime dichiarazioni, potremmo essere testimoni di questo passaggio.

Da questi nuovi materiali, seguono nuovi schemi e nuovi processi di fabbricazione, che andranno a definire una specifica struttura dei dispositivi. In tutto ciò il mondo dell'elettronica ha necessità di analizzare il comportamento delle caratteristiche corrente-tensione per poter riprodurre modelli che il più fedelmente possibile descrivano il comportamento dei diodi.

In ciò la complicazione nasce dalla struttura complessa del dispositivo che non solo non può essere descritto dalle correnti di deriva e diffusione come una normale giunzione, dato che sebbene abbia un comportamento simile in quanto a unidirezionalità della corrente che lo attraversa, deve invece convertire i portatori di carica in luce. Inoltre è composto da diversi strati con funzioni molto diverse tra loro che introducono elementi capacitivi e resistivi a causa della presenza di interfacce e zone altamente dopate tra materiali fosforescenti e in alcuni casi, come visto, anche degli adiacenti materiali di trasporto per alleviare la netta differenza tra layer contigui.

Bibliografia

[1] H.J. Round, "*A note on carborundum*", Electrical World Feb. 1907, vol.19, p.309, Internet Archives

[2] Vitor C. Bender, Tiago B. Marchesan, J. Marcos Alonso, "*Solid-State Lighting-A concise Review of the State of the Art on LED and OLED Modeling*", IEEE Industrial Electronics Magazine, Giugno 2015, Vol.9 pp.6-16

[3] Joanna Rose, "*The Nobel Prize in physics 2014*", The Royal Swedish Academy of Sciences, 2014

[4] Glyn D. Short, David M. Hercules, "*Electroluminescence of Organic Compounds. The Role of Gaseous Discharge in the Excitation Process*", Journal of the American Chemical Society, pp.1439-1442, Aprile 1965

[5] Vinod Kumar Yadav , Vikas Sharmaa , Ganesh Prajapata , Janardan Kundub , Atul Sharmac, N. K. Gupta, "*A Review on Light-Emitting-Diodes Characteristics*", International Conference on Intelligent Controller and Computing for Smart Power, 2022

[6] Jai Singh, "*Theory of Excitons*", Excitation Energy Transfer Processes in Condensed Matter, New York, 1994

[7] C. W. Tang, A. Van Slyke, "*Organic electroluminescent diodes*", Appl. Phys. Lett. 51 1987, pp.913-915

[8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, "*Light-emitting diodes based on conjugated polymers*", Nature, Vol.347, pp. 539-541, 11 Ottobre 1990

[9] Junji Kido, Masato Kimura, Katsutoshi Nagai, "*Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device*", Science Mar. 1995, New Series, Vol. 267, No. 5202, pp. 1332- 1334

[10] K. Saarinen, "*Characterization of native point defects in GaN by posithron annihilation spectroscopy",* III-V Nitride Semiconductors: Defects and Structural Properties, 2000

[11] Jeong Park, Chin C. Lee, "*An Electrical Model With Junction Temperature for Light-Emitting Diodes and the Impact on Conversion Efficiency*", IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 26, NO. 5, Maggio 2005

[12] Jeffrey P. Bender, "*SPICE Modeling of ACTFEL Devices and OLEDs*", Oregon State University, 26 Giugno 2000

[13] Nikolay Hinov, Plamen Tsankov, Hristo Ibrishimov, "*Innovative LED Lighting"*, International Conference on Creative Business for Smart and Sustainable Growth (CREBUS), Sandanski, Bulgaria, Marzo 2019

[14] Su-Ji Kim, Akeem Raji, Akpeko Gasonoo, Jonghee Lee a, Jae-Hyun Lee," *Analysis of the characteristics of organic light-emitting diodes with single and mixed-host EML by impedance spectroscopy*", Organic Electronics, 120, 2023

[15] Brian W. D'Andrade, "*White PHOLED for Lighting*", LEOS 2007 - IEEE Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting Conference Proceedings, 21-25 Ottobre 2007