

## CAPITOLO 9

### **OLED (LED Organici)**

Contrariamente a ciò che accade nei semiconduttori utilizzati in circuiti puramente elettronici, per i LED è auspicabile che tutti le cariche iniettate si ricombinino nella regione attiva per formare fotoni. La regione attiva è di solito la regione a più bassa *bandgap* all'interno della regione di svuotamento di un diodo *p-i-n*.

I materiali organici ed in particolare i polimeri sono conosciuti per le loro proprietà isolanti. Un esempio è dato dalla “plastica”, basata sul polietilene e suoi derivati, con cui sono realizzati molti oggetti utilizzati quotidianamente. Questi materiali hanno ormai sostituito isolanti come il legno e la ceramica, in quanto presentano caratteristiche vantaggiose di economicità, leggerezza e facilità di sintesi. Le ricerche svolte in questo settore nell'ultimo ventennio hanno portato alla sintesi di nuovi materiali organici con proprietà conduttrici e semiconduttrici, che hanno già trovato applicazione in Elettronica ed Optoelettronica.

#### **9.1 Le origini**

L'elettroluminescenza da un materiale organico fu dimostrata per prima da *Pope* su molecole di antracene nel 1963. I primi dispositivi elettroluminescenti tuttavia non destarono grande interesse, per via delle loro alte tensioni operative, brevi tempi di durata e bassa efficienza quantica. In particolare, fu ottenuta emissione di luce blu da un cristallo di antracene applicando una tensione dell'ordine di centinaia di volt. Successivamente vi furono numerosi tentativi di migliorare le caratteristiche di tali dispositivi, cercando, in primo luogo, di abbassare le tensioni operative e di migliorarne le prestazioni in termini di efficienza quantica e di luminosità. I primi tentativi furono effettuati sempre sull'antracene, ma i risultati ottenuti furono alquanto deludenti, in quanto le tensioni operative rimanevano elevate.

*Tang* e *VanSlyke* segnarono la svolta realizzando nel 1987, presso i laboratori della *Eastman Kodak*, un **LED organico (OLED: Organic LED)** in cui il materiale emittente era l'**Alq<sub>3</sub>** (*tris(8-idrossi)chinolina-alluminio*). Essi ottennero tensioni operative molto basse (< 10 V), alte efficienze luminose (1,5 lm/W), elevati valori di luminosità (> 1000 cd/m<sup>2</sup>) ed alta efficienza quantica esterna (1% fotoni/elettroni). I valori di luminosità ottenuti risultarono discreti anche per applicazioni di tipo display (la luminosità richiesta da un display varia in relazione all'ambiente in cui questo è

utilizzato: in un ambiente buio sono sufficienti  $10 \text{ cd/m}^2$ , mentre in un ambiente luminoso possono essere necessari  $1000 \text{ cd/m}^2$ ).

Un'altra importante svolta si è avuta nel 1990, quando *Burroughes* e i suoi collaboratori all'Università di Cambridge osservarono il fenomeno di elettroluminescenza da un diodo realizzato con uno strato di PPV (*poli(p-vinil-benzene)* o *polistirene*), che è un polimero coniugato. Tale scoperta portò allo sviluppo di un nuovo settore di dispositivi fotoemittenti, quelli a film polimerico o PLED.

I LED organici possono quindi dividersi in due grandi categorie: quelli costituiti da **molecole organiche leggere** e quelli a **molecole organiche pesanti** o **polimeri**. Il meccanismo di elettroluminescenza delle due classi è lo stesso, dovuto cioè alla ricombinazione nel materiale organico di cariche di segno opposto iniettate dagli elettrodi.

## 9.2 Richiami di chimica organica

I materiali organici sono composti del **carbonio** con struttura molecolare costituita da catene aperte, chiuse o ramificate di atomi di C legati covalentemente tra loro e con poche altre specie atomiche semplici, principalmente H ed O, ma a volte anche N, S o P. In molte molecole organiche, inoltre, si possono spesso avere uno o più gruppi atomici funzionali legati alla struttura costituita dagli atomi di C. È proprio la presenza di questi gruppi atomici di diversa natura che caratterizza le differenti proprietà delle molecole organiche.

Il carbonio nei composti organici manifesta tetravalenza, quindi ogni atomo di C può formare al più quattro legami covalenti. La proprietà degli atomi di carbonio di legarsi tra loro mediante legami singoli, doppi o tripli, formando catene molto stabili di diversa forma e lunghezza, rende il numero di composti organici illimitato (oggi ne sono noti più di 4 milioni).

I composti organici formati soltanto da atomi di C e di H sono chiamati **idrocarburi**. La maggior parte dei composti organici si può pensare che derivi da essi, per sostituzione di qualche atomo di H con dei gruppi atomici funzionali.

Dal punto di vista industriale, gli idrocarburi più importanti sono l'acetilene, l'etilene ed il propilene, perché sono i prodotti di partenza per i vari tipi di plastica diffusi oggi in tutto il mondo. Fra gli idrocarburi hanno una particolare importanza gli **idrocarburi aromatici**, formati da **anelli benzenici**, cioè da anelli formati da sei atomi di carbonio con l'alternanza di legami singoli e doppi.

Una classe importante di composti organici è quella costituita dai **polimeri**. I polimeri sono costituiti da una catena illimitata di **monomeri** ripetuti che ne costituiscono l'entità base. Ad esempio il poliacetilene è costituito dalla ripetizione di molecole di acetilene. Per questo motivo i

polimeri si indicano richiudendo l'unità monomerica tra parentesi e mettendo il pedice  $n$ , per indicare che quel monomero viene ripetuto  $n$  volte.

Le molecole organiche più semplici sono i monomeri, i quali sono composti a basso peso molecolare che possono contenere talvolta un atomo metallico o altre strutture molecolari che conferiscono al monomero proprietà elettriche ed ottiche opportune. Questi materiali sono meglio conosciuti col nome di materiali a basso peso molecolare e vengono usati maggiormente nei coloranti, nelle emulsioni fotografiche e nelle vernici. I monomeri non hanno un'origine biologica, ma vengono sintetizzati facilmente in laboratorio. I materiali organici più complessi sono quelli di origine biologica, come la molecola di DNA.

Nella vita di ogni giorno veniamo spesso a contatto con svariati materiali organici. Fra i polimeri naturali ricordiamo, ad esempio, la cellulosa, costituita da unità monomeriche ( $C_6H_{10}O_5$ ) e che risulta il costituente base delle pareti cellulari nel regno vegetale; il DNA e le proteine, che sono alla base della vita; l'amido, il quale è costituito dagli stessi monomeri della cellulosa, che, però, sono legati in maniera diversa, conferendovi così caratteristiche differenti; la gomma cruda naturale costituita dal lattice di alcune piante particolari. Fra i polimeri artificiali ricordiamo il polistirolo, usato negli imballaggi per le sue caratteristiche di leggerezza e resistenza agli urti; il neoprene, il quale è la gomma con cui vengono costruite tutte le camere d'aria; i materiali plastici poliammidici fra cui il nylon; i materiali plastici poliesteri, usati nella fabbricazione di bottiglie, di tessuti (uniti frequentemente a fibre naturali come lana e cotone), di corde, etc.; i materiali plastici poliacrilici, usati anch'essi per fabbricare tessuti, contenitori, tubi, etc.

Negli ultimi cinquant'anni i materiali organici, ed in special modo i polimeri, sono stati usati come isolanti elettrici. Essi hanno preso il posto di altri materiali come il legno e la ceramica, in quanto presentano in generale caratteristiche migliori: risultano, infatti, leggeri, flessibili, robusti, a basso costo e facili da modificare chimicamente.

In passato nessuno avrebbe però forse immaginato la sintesi di materiali organici con proprietà di conduttori e semiconduttori utilizzati nel campo dell'Elettronica e dell'Optoelettronica. Fu la scoperta dei **polimeri conduttori**, avvenuta quasi casualmente, per opera di *Alan J. Heeger*, *Alan G. MacDiarmid* e *Hideki Shirakawa*, che cambiò drasticamente la prospettiva! I tre scienziati nel 1977 scoprirono un sistema per drogare i polimeri e renderli altamente conduttori (e tale scoperta valse loro il Premio Nobel per la Chimica nel 2000). I primi materiali sintetizzati vennero usati per fabbricare fotorivelatori basati sull'effetto fotoconduttivo per macchine fotocopiatrici e celle solari.

Le proprietà conduttrici e semiconduttrici vengono attribuite ai deboli legami intermolecolari presenti all'interno dei materiali organici e saranno ampiamente discusse nel successivo paragrafo. I composti organici semiconduttori quindi presentano proprietà elettroniche analoghe a quelle dei

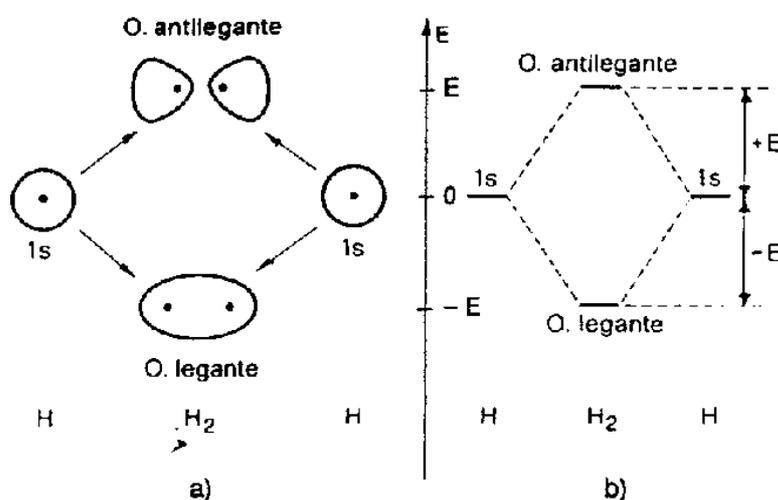
semiconduttori inorganici più conosciuti, come il Si e, quindi, possono virtualmente essere utilizzati per la fabbricazione di tutti i dispositivi a semiconduttore realizzati con materiali inorganici.

### 9.3 Proprietà elettroniche delle molecole organiche

#### 9.3.1 Conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica dei materiali organici, siano essi polimerici o a basso peso molecolare, si spiega mediante il concetto di **delocalizzazione elettronica** degli orbitali molecolari di tipo  $\pi$ .

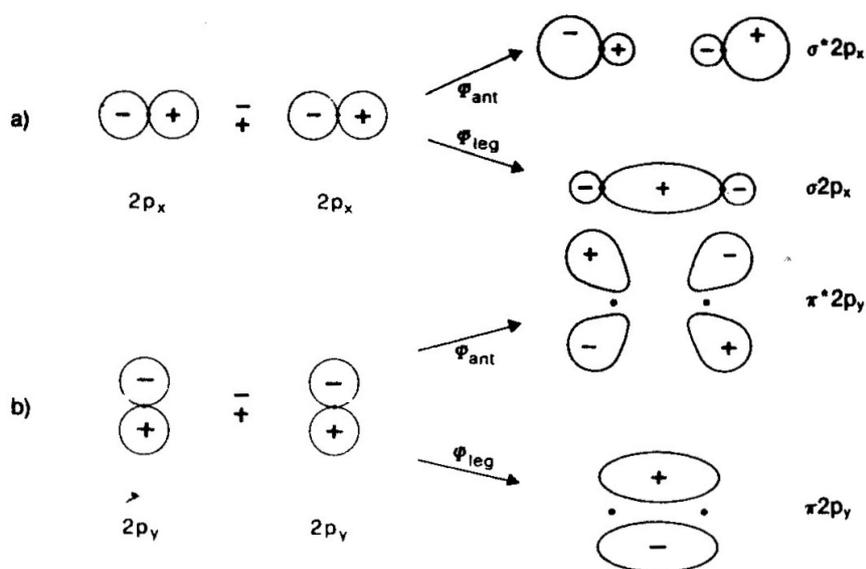
Per comprendere la teoria della delocalizzazione degli orbitali  $\pi$  bisogna prima introdurre i concetti di legame di tipo  $\sigma$  e  $\pi$ . Quando un orbitale di un atomo si sovrappone all'orbitale di un altro atomo si viene a creare un legame covalente ed i due atomi condividono una coppia di elettroni. Dalla sovrapposizione di due orbitali  $s$  si genera un legame covalente molto forte, denominato legame  $\sigma$ . In Fig. 9.1a è mostrata la forma degli orbitali nella molecola di idrogeno. L'atomo di H possiede un solo orbitale atomico di tipo  $s$  ( $1s$ ), il quale, sovrapponendosi all'orbitale  $s$  di un altro atomo di H genera un legame  $\sigma$ . In realtà dalla sovrapposizione nascono due orbitali: l'orbitale legante  $\sigma$  e quello antilegante  $\sigma^*$ , come mostrato in Fig. 9.1a. Nell'orbitale legante si ha un addensamento degli elettroni nella zona internucleare, mentre l'orbitale antilegante elimina gli elettroni dal nucleo, destabilizzando la molecola.



**Fig. 9.1** – Forme (a) ed energie (b) degli orbitali della molecola  $H_2$

Osservando la Fig. 9.1b, in cui sono mostrati i valori dell'energia degli orbitali della molecola di idrogeno, si nota che l'energia dell'orbitale molecolare legante è minore di quella degli orbitali atomici ( $1s$ ), mentre l'energia dell'orbitale molecolare antilegante risulta maggiore. In generale gli orbitali antileganti hanno sempre energia maggiore rispetto agli orbitali leganti, quindi esercitano sulle molecole un'azione destabilizzante.

Si è detto che dalla sovrapposizione di orbitali di tipo  $s$  nasce il legame  $\sigma$ , quando in una molecola si sovrappongono orbitali atomici di tipo  $p$ , esistono due possibili legami: legame  $\sigma$  o a simmetria cilindrica, oppure  $\pi$  o a simmetria non cilindrica. Questa duplice possibilità scaturisce dal fatto che gli orbitali atomici di tipo  $p$  non sono sferici come gli orbitali di tipo  $s$ , ma hanno una forma bilobata. La Fig. 9.2a mostra il caso di legame  $\sigma$ , il quale si forma quando l'orbitale molecolare formato dai due orbitali atomici di tipo  $p$  presenta addensamento di carica lungo la congiungente i due nuclei, cioè lungo l'asse  $x$ .



**Fig. 9.2** – Orbitali molecolari (a) di tipo  $\sigma$  e (b) di tipo  $\pi$

La Fig. 9.2b mostra, invece, che il legame  $\pi$  si ottiene quando l'orbitale molecolare deriva dalla combinazione di due orbitali di tipo  $p$  ( $p_y$  nel caso di Fig. 9.2b) i quali sono perpendicolari alla congiungente i nuclei. Gli orbitali molecolari di tipo  $\pi$  hanno energia minore rispetto agli orbitali di tipo  $\sigma$  in quanto, se in una molecola esiste un legame  $\sigma$  ed uno o più legami  $\pi$ , la sovrapposizione degli orbitali  $\pi$  risulta sempre minore di quella degli orbitali di tipo  $\sigma$ .

Il carbonio è un elemento che appartiene al quarto gruppo della tavola periodica, quindi tende a formare quattro legami, quasi sempre covalenti. Negli orbitali più esterni ( $2s$  e  $2p$ ), diversi per forma e per energia, si trovano, quindi, 4 elettroni. In realtà gli elettroni si muovono tra orbitali con energie uguali. Ciò viene spiegato con la teoria dell'ibridizzazione degli orbitali.

I legami doppi carbonio-carbonio si formano quando due dei tre orbitali di tipo  $2p$  di un atomo si combinano con l'orbitale di tipo  $2s$  dell'altro, formando tre orbitali ibridi di tipo  $sp^2$ . Tali orbitali, come mostrato in Fig. 9.3 nel caso di molecola di etene, giacciono in un piano a  $120^\circ$  l'uno dall'altro, formando con gli atomi vicini tre orbitali molecolari di tipo  $\sigma$ . Il terzo orbitale atomico  $p$

dell'atomo di C,  $p_z$ , risulta perpendicolare agli altri orbitali ibridi. Questo si sovrappone all'altro orbitale  $p$  dell'atomo di C ad esso adiacente, formando una coppia di orbitali molecolari di tipo  $\pi$ , in cui gli elettroni risultano delocalizzati spazialmente, come viene evidenziato in Fig. 9.4 per la molecola di benzene.

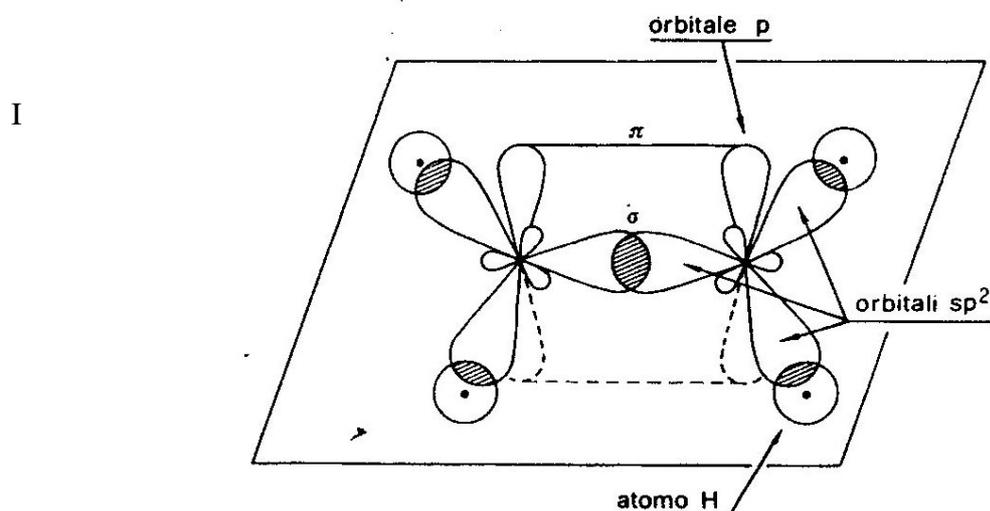


Fig. 9.3 – Struttura elettronica della molecola di etene

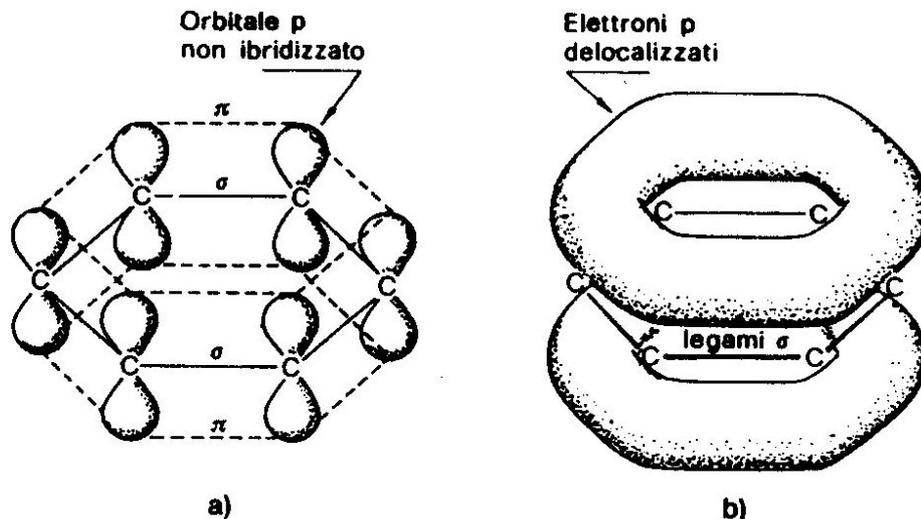
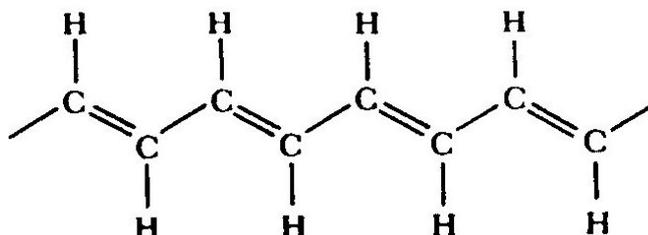


Fig. 9.4 – Delocalizzazione degli elettroni nella molecola del benzene

Una caratteristica comune di molte molecole organiche è la presenza di legami alternativamente singoli e doppi. In particolare i polimeri si dicono **coniugati** se, scambiando un legame singolo con uno doppio, la struttura che ne risulta soddisfa ancora le richieste di legame necessarie all'atomo di C, cioè se la struttura chimica non risulta alterata. Il benzene ( $C_6H_6$ ) è un tipico esempio di molecola organica a struttura coniugata. La Fig. 9.4 mostra che i 6 elettroni presenti sugli orbitali  $p$  non ibridizzati possono quindi ritenersi delocalizzati sull'intera molecola di benzene, formando due

“nubi” elettroniche, una sul piano superiore della molecola ed una sul piano inferiore. Proprio per indicare questa delocalizzazione elettronica, solitamente tale molecola si indica con un esagono regolare con un cerchio all’interno.

Tutte le molecole organiche con struttura coniugata possiedono elettroni delocalizzati lungo tutta la catena atomica. In Fig. 9.5 è riportato un esempio di molecola organica con struttura coniugata, uno dei più comuni polimeri coniugati: il poliacetilene.



**Fig. 9.5** – *Struttura del poliacetilene*

Il poliacetilene è il più semplice polimero conduttore che esiste: esso è costituito da una catena di atomi di carbonio, ognuno legato ad un atomo di idrogeno. Essendo un polimero coniugato, gli atomi di carbonio sono legati tra loro da legami alternativamente singoli e doppi, quindi gli elettroni risultano delocalizzati lungo tutta la catena polimerica.

In generale l’orbitale molecolare di tipo  $\pi$ , cioè quello legante, è ad energia più bassa dell’orbitale di tipo  $\pi^*$ , o antilegante, quindi i primi tipi d’orbitale formano la banda di valenza (**HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital**), mentre gli altri la banda di conduzione (**LUMO: Lowest Occupied Molecular Orbital**). Questo gap energetico conferisce alla molecola organica il suo carattere di semiconduttore. La conducibilità delle molecole organiche dipende quindi dal grado di delocalizzazione degli elettroni, cioè dal grado di sovrapposizione spaziale degli orbitali di tipo  $\pi$  tra molecole adiacenti.

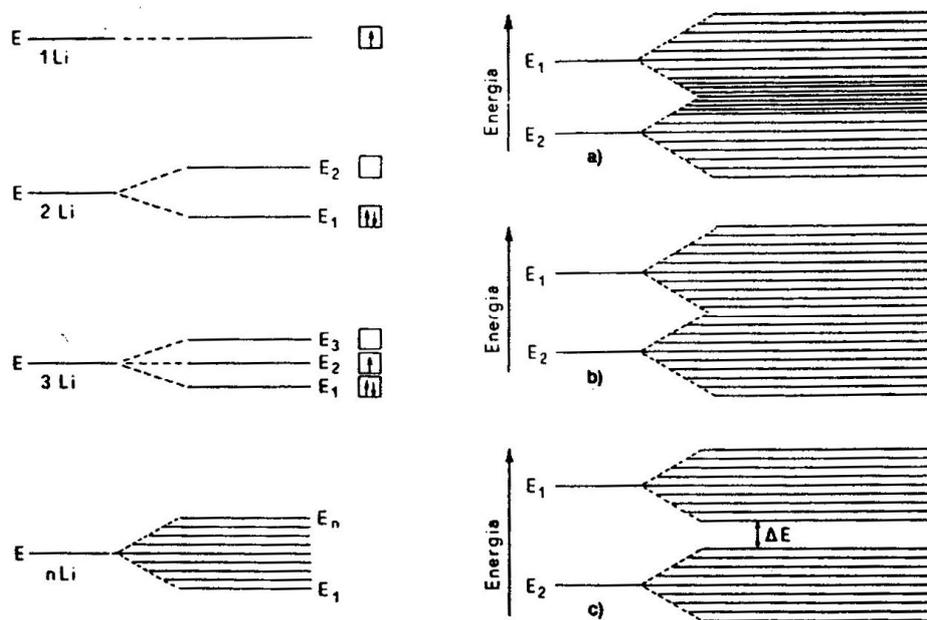
È la delocalizzazione elettronica che rende i polimeri coniugati conduttori. Nei polimeri coniugati gli elettroni possono facilmente muoversi all’interno della catena polimerica, ma con molte difficoltà tra catene polimeriche adiacenti. Per potersi spostare da una catena ad un’altra ad essa adiacente, infatti, gli elettroni devono effettuare dei piccoli “salti”. E’ per questa ragione che possiamo distinguere i polimeri in isolanti, semiconduttori e conduttori, infatti la bandgap dei materiali dipende dall’estensione dei legami coniugati di tipo  $\pi$ : un’estensione maggiore causa il restringimento della bandgap.

È importante notare che la conduttività in un materiale organico è influenzata anche dallo stress meccanico a cui questo viene sottoposto, infatti il carattere  $\sigma$ - $\pi$  del doppio legame C=C spiega il

forte impedimento verso la libera rotazione a cui sono soggetti i gruppi legati dal doppio legame. Infatti, la sovrapposizione massima tra gli orbitali  $p$  avviene quando questi sono disposti parallelamente tra loro. Se uno dei due atomi di C viene ruotato di  $90^\circ$  avviene la completa rottura del legame  $\pi$ , in quanto i due orbitali  $p$  sono esattamente ortogonali tra loro ed è quindi impossibile qualsiasi tipo di sovrapposizione, anche di tipo laterale.

### 9.3.2 Bande di energia

Per capire come sia possibile la formazione di bande di energia in un materiale polimerico, è opportuno richiamare qui il meccanismo di formazione delle bande nei cristalli. Consideriamo come esempio due atomi isolati di litio, come mostrato in Fig. 9.6.



**Fig. 9.6** – *Formazione delle bande di energia in un cristallo*

L'atomo di litio possiede un solo elettrone nel suo livello 2s, di energia  $E$ . Quando due atomi di litio vengono in prossimità legandosi, essi hanno a disposizione 2 orbitali molecolari e due elettroni, i quali tendono a distribuirsi nei livelli a più bassa energia, andando ad occupare l'orbitale ad energia minima, lasciando libero l'altro. Tre atomi di litio hanno a disposizione 3 orbitali e tre elettroni, i quali vanno ad occupare interamente l'orbitale a minima energia e, parzialmente, quello ad energia intermedia, lasciando libero il terzo a energia maggiore. Per induzione abbiamo che, se  $N$  atomi di litio si legano tra loro, avranno a disposizione  $N$  orbitali ed  $N$  elettroni, i quali andranno ad occupare gli orbitali a più bassa energia, lasciando liberi gli altri. Si ha quindi la presenza di una banda d'energia parzialmente o completamente occupata, la banda di valenza, ed una banda di energia superiore completamente non occupata, la banda di conduzione.

Nel caso in cui la banda di valenza è totalmente occupata il cristallo può risultare: conduttore, semiconduttore o isolante, a seconda della distanza energetica tra le due bande (bandgap).

Se la banda di valenza ricopre parzialmente o è adiacente alla banda di conduzione, gli elettroni possono passare da un livello all'altro spendendo pochissima energia (Figg. 9.6a e 9.6b), quindi il cristallo è conduttore.

Se la banda di valenza è separata da quella di conduzione da un gap energetico  $\Delta E$ , possono aversi 2 casi:

- se  $\Delta E$  è elevato (alcuni eV), come nel caso del diamante in cui vale 7 eV, il cristallo è isolante;
- se  $\Delta E$  non è troppo elevato (qualche eV), allora si può far superare il gap con una ragionevole spesa energetica; in questo caso il materiale è semiconduttore.

Nel caso di materiali amorfi si può ancora individuare un modello a bande, ma la trattazione risulta molto complessa. I materiali amorfi non presentano infatti una struttura ordinata come i materiali cristallini e sono caratterizzati da una distribuzione di potenziale non periodica.

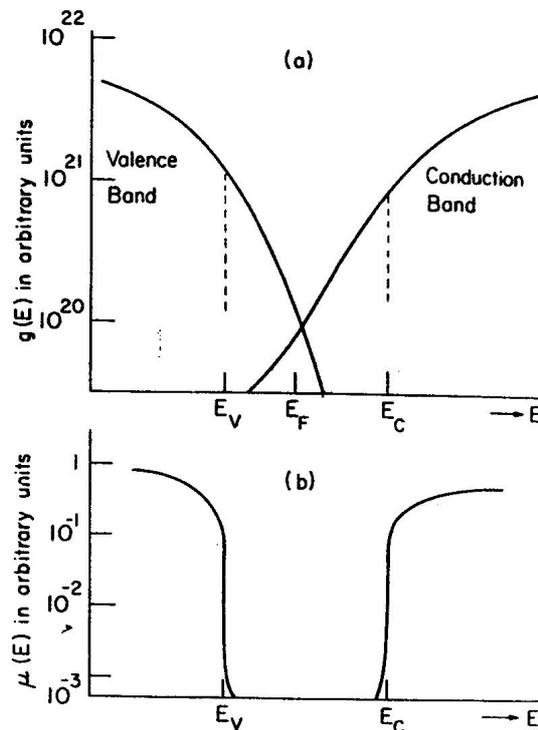
Le fluttuazioni nel potenziale possono essere causate o da atomi di impurezze, oppure dalla struttura reticolare disordinata. In ogni caso il risultato è che si generano stati localizzati o centri trappola, il cui livello di energia è generalmente posizionato all'interno della gap del semiconduttore in forma cristallina. Per stato localizzato si intende uno stato la cui probabilità di essere occupato decresce esponenzialmente allontanandosi dal centro di localizzazione. I livelli energetici relativi a stati localizzati dovuti ad impurezze di atomi pesanti possono cadere all'interno della gap vicino a  $E_g/2$  e si parla, in tal caso, di livelli "profondi" (*deep levels*).

I livelli energetici relativi a stati localizzati dovuti a difetti strutturali, come nel caso di un semiconduttore amorfo, giacciono sempre all'interno della gap, ma più vicini ad  $E_C$  o  $E_V$  e si parla, in tal caso, di "*shallow levels*".

In un semiconduttore amorfo il numero di stati localizzati all'interno della gap è elevato e risulta concentrato maggiormente nelle vicinanze di  $E_C$  ed  $E_V$  con la conseguente creazione di "code" nella densità di stati della banda di valenza e di conduzione, come mostrato in Fig. 9.7a. L'ampiezza di queste code aumenta al crescere del disordine reticolare. Il risultato è che la gap di un semiconduttore amorfo è più piccola di quella dello stesso semiconduttore in forma cristallina e la sua ampiezza diminuisce monotonicamente al crescere del disordine strutturale del materiale.

La formazione delle code in prossimità delle bande di energia è, dunque, strettamente collegata al grado di disordine. È stato dimostrato che il disordine strutturale dei materiali amorfi non altera il numero totale degli stati energetici, ma porta alla loro redistribuzione, cioè gli stati localizzati vengono creati a spese degli stati estesi, cioè a spese degli stati delle bande di conduzione e di valenza.

La Fig. 9.7a mostra che le code degli stati localizzati si sovrappongono. Questo fatto significa che un elettrone in uno stato localizzato nella banda di valenza può avere un'energia maggiore di un elettrone in uno stato localizzato nella banda di conduzione. Il livello di Fermi  $E_F$  cade al centro della bandgap dove la densità totale degli stati è minima. Tali stati, al di sopra ed al di sotto di  $E_F$  si comportano da efficaci centri trappola per gli elettroni e le lacune, rispettivamente. Gli stati vuoti della coda della banda di valenza danno vita ad una distribuzione casuale di lacune localizzate, neutralizzate da un numero uguale di elettroni localizzati associati agli stati occupati della coda della banda di conduzione.

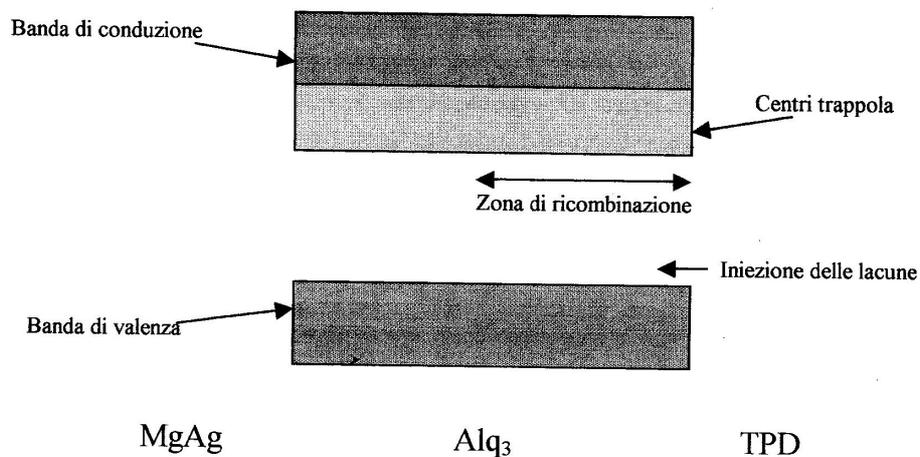


**Fig. 9.7** – (a) Densità degli stati delle bande di valenza e di conduzione.  
(b) Diagramma della mobilità degli elettroni e delle lacune

La presenza di una così grande densità di stati localizzati all'interno della gap influenza fortemente il meccanismo di trasporto dei portatori di carica nei materiali amorfi. Questo fatto risulta evidente se si osserva il grafico di Fig. 9.7b, in cui è mostrato il diagramma della mobilità degli elettroni e delle lacune, rispettivamente. I valori della mobilità variano in maniera netta nelle vicinanze di  $E_C$  ed  $E_V$ . In prossimità di tali margini il processo di conduzione cambia; infatti, mentre per valori di energia minori di  $E_V$  o maggiori di  $E_C$  si ha un valore finito, seppure basso, della mobilità dovuto ad un fenomeno di trasporto delle cariche all'interno delle bande, all'interno della bandgap il fenomeno di conduzione è dovuto ai saltelli che i portatori devono fare tra stati

localizzati. I margini della mobilità individuano, quindi, i valori di energia critica che separano gli stati localizzati dagli stati estesi.

Infine, a conferma di quanto detto sopra si può dire che misure di fotoconduttività e d'elettroluminescenza su semiconduttori organici amorfi mettono in evidenza la presenza di una bandgap in cui sono presenti livelli energetici relativi ad un gran numero di stati localizzati o trappole, come si nota osservando la Fig. 9.8 in cui è rappresentata la struttura dei livelli energetici di un materiale organico, quale l'Alq<sub>3</sub>, di particolare importanza per la fabbricazione di LED organici.



**Fig. 9.8** – Diagramma dei livelli energetici dell'Alq<sub>3</sub>

È stata postulata la presenza di una grande quantità di centri trappola per gli elettroni, con una energia caratteristica  $E_t = 0,15$  eV al di sotto della banda di conduzione (LUMO) dell'Alq<sub>3</sub>. La presenza di tali centri trappola è dovuta alla natura amorfa del materiale organico considerato, cioè a piccole distorsioni presenti nella molecola.

In conclusione possiamo affermare che un materiale organico, per comportarsi da semiconduttore, deve possedere due requisiti fondamentali:

- i legami  $\sigma$  devono risultare molto più forti di quelli  $\pi$ , perché devono mantenere intatto il legame tra gli atomi di carbonio anche quando vi sono presenti stati eccitati, come lacune ed elettroni nei legami  $\pi$ . I legami  $\sigma$  funzionano per le molecole organiche come un collante, che lega in modo forte gli atomi C fra loro. Questo è sempre verificato, perché l'energia di legame  $\sigma$  è sempre maggiore di quella di un legame  $\pi$ ;
- gli orbitali di tipo  $\pi$  di atomi C adiacenti devono potersi sovrapporre spazialmente in modo da permettere il movimento degli elettroni delocalizzati sia all'interno della molecola che tra

molecole adiacenti. È proprio l'estensione dei legami di tipo  $\pi$ , come detto sopra, che determina il carattere di semiconduttore di tali materiali.

#### 9.4 Confronto tra i materiali organici a basso peso molecolare ed i polimeri

I materiali organici conduttori e semiconduttori utilizzati per realizzare dispositivi elettronici ed optoelettronici possono suddividersi in due grandi categorie:

- 1) materiali a basso peso molecolare (monomeri o oligomeri)
- 2) materiali ad alto peso molecolare (polimeri coniugati)

I polimeri vengono depositati sul substrato, con tecniche molto semplici, cioè per *spinning* o *dipping*, mentre i materiali organici a basso peso molecolare vengono depositati con la tecnica della **sublimazione termica sotto vuoto**, la quale garantisce un migliore controllo degli spessori ed un maggior grado di purezza, specialmente se la deposizione avviene in ambiente ad altissimo vuoto. Il maggior grado di purezza dei monomeri rispetto ai polimeri fa sì che i valori della mobilità dei primi,  $10^{-3} \div 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , siano quattro ordini di grandezza superiori a quelli dei polimeri. I materiali a basso peso molecolare sono per lo più amorfi, mentre la maggior parte dei polimeri risulta a struttura policristallina. Studi condotti con la diffrazione a raggi  $x$  sui polimeri hanno mostrato, infatti, che i polimeri presentano alcune regioni molto più ordinate di altre. La percentuale di cristallinità può variare da zero al 50-60% per polipirrolo e polianilina, e fino all'80% per il poliacetilene.

Il fatto che i polimeri si depositino per spinning rende impossibile riuscire a costruire eterostrutture multistrato. Tali materiali presentano due svantaggi:

1) il controllo della purezza chimica e strutturale del materiale da depositare è più difficile da realizzare nei polimeri, i quali si formano da una soluzione, rispetto ai materiali a basso peso molecolare in cui si ottengono elevati gradi di purezza con la tecnica della *gradient sublimation* che verrà descritta nel paragrafo successivo dedicato alle tecniche di deposizione dei film organici;

2) per riuscire a realizzare strutture complesse a più strati polimerici occorre che ogni soluzione contenente il polimero da depositare non reagisca con il polimero sottostante, e ciò è molto difficile in quanto la maggior parte dei polimeri si dissolve a contatto con i più comuni solventi organici, come il cloroformio, l'acetone ed il tetraidrofurano.

I materiali organici a basso peso molecolare, al contrario dei polimeri, possono essere utilizzati per realizzare strutture multistrato abbastanza complesse, come ad esempio quelle per display.

I materiali a basso peso molecolare permettono, inoltre, di utilizzare le classiche tecniche fotolitografiche per realizzare i dispositivi desiderati.

La più importante proprietà dei materiali organici è l'elettroluminescenza. Molti polimeri e materiali a basso peso molecolare godono di tale proprietà. Vedremo che i dispositivi organici presentano molti vantaggi rispetto ai dispositivi inorganici: tensioni di pilotaggio minori, maggiore luminosità, etc. L'unico svantaggio, in parte risolto grazie ad opportune tecniche di incapsulamento dei LED, è la scarsa stabilità e la durata ridotta di tali dispositivi.

Cause di malfunzionamento e d'instabilità dei dispositivi organici sono il degrado dei contatti degli elettrodi e il degrado dei film che trasportano le lacune (**HTL, Hole Transport Layer**). I film HTL hanno in genere struttura amorfa, ma quando la temperatura supera il valore di transizione vetrosa  $T_g$  il materiale si cristallizza e le sue proprietà variano.

La **temperatura di transizione vetrosa** è una proprietà fondamentale dei dispositivi organici. Per i dispositivi elettroluminescenti si dovrebbe idealmente disporre di materiali con alti valori di  $T_g$ . Purtroppo, uno dei materiali più usati come HTL per la sua alta mobilità dei portatori di carica positiva, il TPD, presenta uno dei più bassi valori di  $T_g$ , quindi i LED organici sottoposti ad un funzionamento continuo tendono a degradarsi subito. In Tab. 9.1 sono riportati i valori di  $T_g$  per alcuni materiali organici assieme ai valori dell'indice di rifrazione. Questa tabella mostra che i polimeri possiedono valori della temperatura  $T_g$  più elevati rispetto ai valori dei materiali a basso peso molecolare: questo rende i polimeri più resistenti alle variazioni della temperatura. Il valore più alto lo presenta la molecola di CuPc (ftalocianina di rame), che risulta, quindi, il materiale organico più resistente alle variazioni di temperatura.

## 9.5 Tecniche di deposizione di film organici

I materiali inorganici, siano essi isolanti o semiconduttori, possono presentare struttura amorfa o cristallina, dipendentemente dalla tecnica di accrescimento.

Anche i materiali organici possono avere struttura amorfa o cristallina. I materiali emissivi usati per fabbricare LED organici, ad esempio, sono strutturalmente amorfi; la presenza di un numero elevato di difetti strutturali nei materiali emittenti è fondamentale, in quanto gli elettroni iniettati dal catodo vengono bloccati nei centri trappola offerti da questi difetti e quindi si ricombinano più facilmente con le lacune: la struttura amorfa di tali materiali aumenta quindi l'efficienza di ricombinazione.

TAB. 8.1 – VALORI DI  $T_g$  ED  $n$  PER DIVERSI MATERIALI ORGANICI

MATERIALI	TECNICA DI FABBRICAZIONE	$T_g$ (°C)	$n$
<b>Alq<sub>3</sub></b>	<i>Sublimazione termica</i>	175 [23]	1.73 [24] ( $\lambda=633$ nm)
<b>Alq<sub>3</sub>:DCM</b>	<i>Sublimazione termica</i>	-	1.78 [24]
<b>TPD</b>	<i>Sublimazione termica</i>	63 [23]	1.76 [25]
<b><math>\alpha</math>-NPD</b>	<i>Sublimazione termica</i>	96 [23]	1.78 [26]
<b><math>\beta</math>-NPD</b>	<i>Sublimazione termica</i>	88 [4]	-
<b>m-TDATA</b>	<i>Sublimazione termica</i>	75 [27]	-
<b>TPTE</b>	<i>Sublimazione termica</i>	130 [4]	-
<b>1-TNATA</b>	<i>Sublimazione termica</i>	113 [4]	-
<b>TCTA</b>	<i>Sublimazione termica</i>	151 [4]	-
<b>CuPc</b>	<i>Sublimazione termica</i>	>200 [4]	1.5 [26]
<b>Poliuretano</b>	<i>Spinning o dipping</i>	-	1.54-1.58 [28] ( $\lambda=632.8$ nm)
<b>Araldite</b>	<i>Spinning o dipping</i>	-	1.581 [28] ( $\lambda=632.8$ nm)
<b>KPR</b>	<i>Spinning</i>	-	1.615 [28] ( $\lambda=632.8$ nm)
<b>metil-glicidil- metacrilato</b>	<i>Dipping</i>	-	1.515 [28] ( $\lambda=632.8$ nm)
<b>Polifenilsilossano</b>	<i>Spinning</i>	-	1.56 [28] ( $\lambda=632.8$ nm)

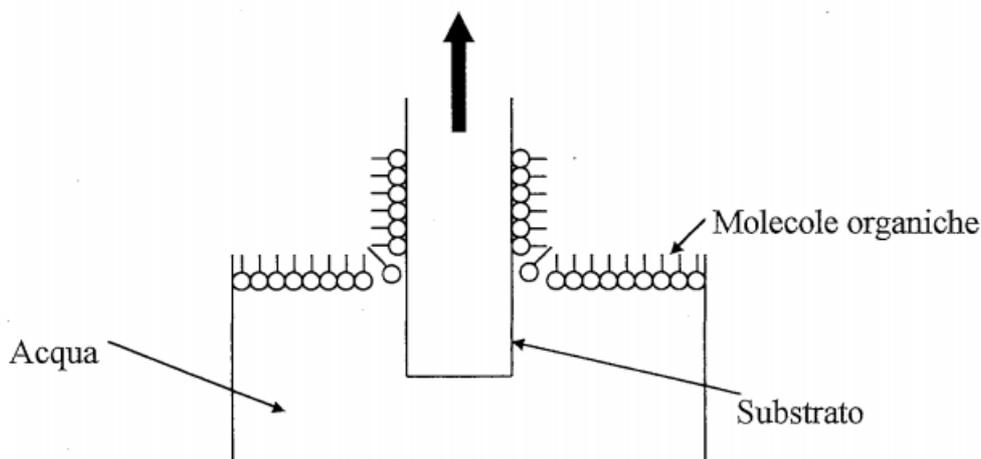
### 9.5.1 *Epitassia da fasci molecolari*

I materiali organici cristallini vengono cresciuti per epitassia da fasci molecolari in ultra-alto vuoto ( $10^{-12}$ ÷ $10^{-10}$  Torr). Tale tecnica di accrescimento dei film viene spesso chiamata **OMBD** (*Organic Molecular Beam Deposition*) o **OMBE** (*Organic Molecular Beam Epitaxy*). Tale tecnica ha il vantaggio di permettere un controllo accurato dello spessore e della purezza del film ed offre tutti i vantaggi offerti dalla tecnica di crescita epitassiale usata per i film inorganici (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*): si riescono a variare le proprietà di un materiale semplicemente controllandone la composizione e quindi l'ampiezza della bandgap.

Non ci sofferma ulteriormente su tale metodo, dato che il suo studio è stato già affrontato in corsi precedenti (*Dispositivi ad Eterostruttura*).

### 9.5.2 Metodo di Langmuir-Blodgett

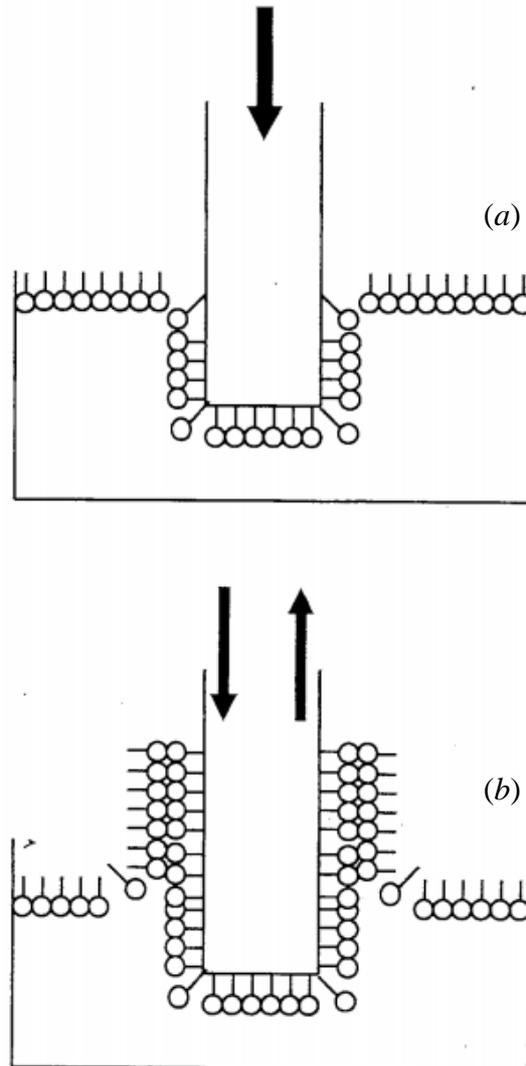
Un'altra tecnica usata per accrescere film di ottima qualità è la **tecnica di Langmuir-Blodgett**. Essa permette di realizzare film organici ultrasottili, riuscendo a controllare lo spessore del film e l'orientazione delle molecole. I film vengono depositati a temperatura ambiente immergendo il substrato su cui va depositato il film organico in una soluzione contenente acqua con un elevato grado di purezza sulla quale si trovano le molecole organiche da depositare. *Langmuir e Blodgett* condussero i loro esperimenti su lunghe molecole di acidi grassi, costituite da una lunga catena terminante ad un'estremità con un gruppo idrofilico ( $\text{CH}_3$ ) ed all'altra estremità con un gruppo idrofobico ( $\text{COOH}$ ). Per depositare i film, viene preparata, quindi, una soluzione, dissolvendo le molecole di acido grasso in un solvente organico volatile. Quando la soluzione preparata viene posta sopra lo strato di acqua pura il solvente volatile inizia ad evaporare, lasciando un monostrato composto dalle molecole organiche, il quale presenta i gruppi idrofilici rivolti all'interno della soluzione così formata, ed i gruppi idrofobici rivolti all'esterno di essa. Per riuscire a formare un monostrato perfettamente omogeneo è fondamentale che, durante l'immissione della soluzione nell'acqua, la superficie rimanga perfettamente immobile (anche la minima vibrazione potrebbe compromettere la bontà del film depositato). Immergendo e ritirando ripetutamente nella soluzione un substrato, opportunamente preparato, dato che le molecole organiche sono polari, la parte immersa del substrato rimane coperta con multistrati organici, i quali presentano un ordine elevato, come mostrato in Fig. 9.9.



**Fig. 9.9** – Metodo di deposizione di Langmuir-Blodgett

Le proprietà superficiali del substrato sono fondamentali per ottenere dei film eccellenti. I substrati vengono suddivisi in idrofilici ed idrofobici a seconda del trattamento superficiale subito. I substrati di vetro sono idrofilici ma possono essere resi idrofobici immergendoli in una soluzione di idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ). I multistrati organici depositati con la tecnica di Langmuir-Blodgett

sono chiamati di **tipo y** se il trasferimento delle molecole organiche dalla soluzione al substrato avviene sia durante l'immersione sia durante il ritiro del substrato. I multistrati vengono detti di **tipo x** se il trasferimento avviene solo durante la fase di immersione. Essi sono, inoltre, denominati di **tipo z** se il trasferimento avviene solo durante la fase di ritiro del substrato dalla soluzione di acqua, come mostrato in Fig. 9.9. I substrati di tipo *x* e *y* sono mostrati in Fig. 9.10.



**Fig. 9.10** – *Substrati (a) di tipo x e (b) di tipo y*

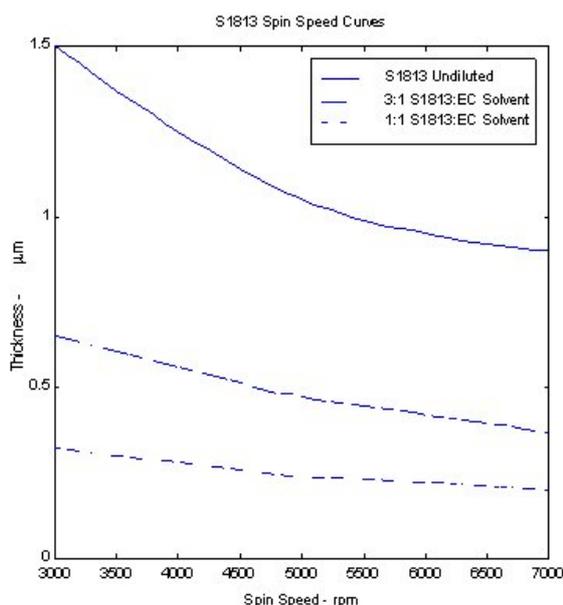
La qualità del film risultante dipende dalla qualità, dalla purezza dei materiali usati per la deposizione e dal tipo di soluzione utilizzata. Se i materiali non sono di eccellente qualità i film cresciuti presenteranno con grandissima probabilità *pin-hole*. Poiché le molecole organiche devono galleggiare sull'acqua, è necessario che questa abbia una purezza elevata. Si può osservare che anche il più piccolo contaminante compromette le proprietà elettriche dei monostrati depositati.

I primi lavori sulla deposizione di film col metodo di *Langmuir-Blodgett* sono stati condotti su molecole di acidi grassi ed idrocarburi aromatici. Visto che tali molecole non presentavano le caratteristiche di stabilità termica e chimica richieste dai dispositivi elettronici ed optoelettronici, sono stati recentemente sintetizzati nuovi materiali, fra cui: antracene, ftalocianina e suoi derivati, etc. I film di *Langmuir-Blodgett*, per quanto detto, devono essere preparati in un ambiente micropulito e senza vibrazioni. È importante anche la scelta del materiale con cui è fabbricata la vasca contenente l'acqua con le molecole organiche. I metalli non sono adatti, in quanto dissolvono ioni metallici nella soluzione. Le vasche vengono quindi fabbricate in PTFE (poli-tetra-fluoro-etilene), dal momento che tale materiale risulta idrorepellente ed, inoltre, facile da pulire.

### 8.5.3 *Spinning e dipping*

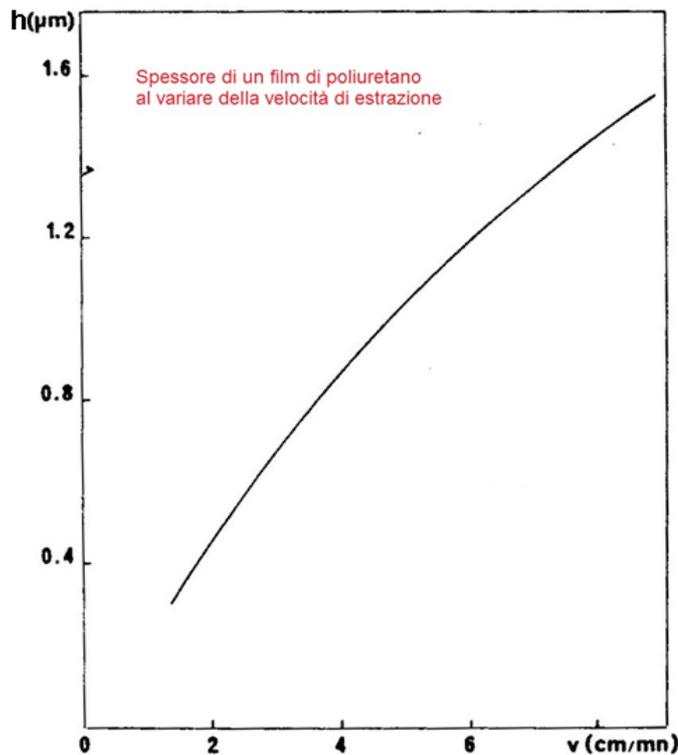
La tecnica utilizzata per accrescere film polimerici, quindi ad alto peso molecolare, è la tecnica della **centrifugazione ad alta velocità (*spinning*)**. La soluzione liquida contenente il materiale da depositare viene posta mediante una siringa, o spruzzata, sulla superficie di un substrato che viene poi fatto ruotare ad alta velocità (migliaia di rpm).

Lo spessore del film risultante dipende dalla velocità di rotazione e dalla viscosità della soluzione. Questa tecnica, usata normalmente per depositare fotoresist, permette di realizzare film organici con spessori che vanno da qualche decina di nm a diversi  $\mu\text{m}$  in dipendenza della viscosità della soluzione e della velocità di rotazione. La Fig. 9.11 mostra un tipico andamento dello spessore di un tipico fotoresist (Shípley AZ 1350) al variare della velocità di rotazione del substrato.



**Fig. 9.11** – Spessore di un film di fotoresist (Shípley 1350) al variare della velocità di spinning e della diluizione

Quando il film che si intende depositare è più spesso di  $1\ \mu\text{m}$  si utilizza la tecnica di **dipping** o **immersione**. Tale tecnica consiste nell'immergere il substrato in una soluzione contenente il materiale da depositare, ritirandolo successivamente: più rapidamente si ritira il substrato e più spesso risulterà il film organico. In Fig. 9.12 è mostrata la curva dello spessore  $h$  di un film di poliuretano al variare della velocità  $v$  di ritiro del substrato dalla soluzione. Lo spessore  $h$  risulta proporzionale a  $v^{2/3}$ .



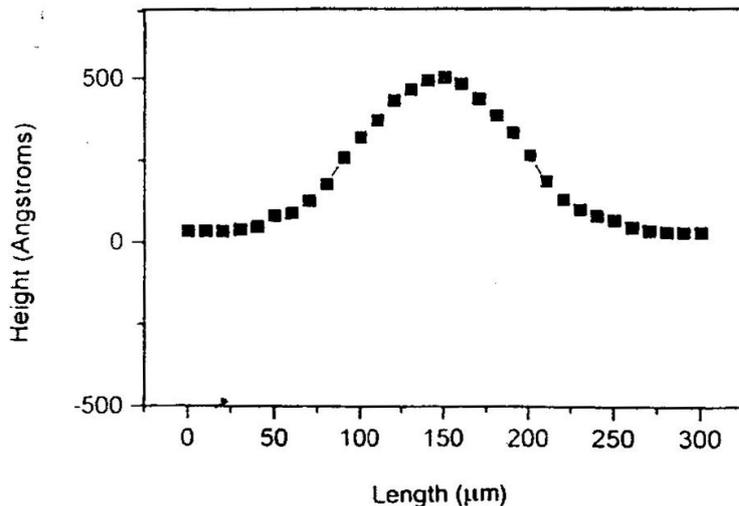
**Fig. 9.12** – Spessore di un film di poliuretano al variare della velocità di ritiro

#### 8.5.4 *Stampa a getto d'inchiostro (ink-jet printing)*

Un'altra tecnica utilizzabile per depositare film polimerici è quella della **stampa a getto di inchiostro (ink-jet printing)**. A tal fine si utilizzano le normali stampanti a getto d'inchiostro per la stampa su carta. Queste stampanti utilizzano una tecnologia di tipo piezoelettrico per l'apertura e la chiusura degli ugelli da cui fuoriesce l'inchiostro. Il beccuccio da cui fuoriesce l'inchiostro ha un'apertura dell'ordine di  $65\ \mu\text{m}$ . La stampante, inoltre, può stampare contemporaneamente quattro colori differenti in quanto sono presenti quattro cartucce e quattro beccucci separati. L'unica differenza rispetto alle stampanti tradizionali risiede nel contenuto delle cartucce, le quali sono riempite con soluzioni di polimeri.

Con questa tecnologia è stato possibile stampare film sottili polimerici su un foglio flessibile di poliestere ricoperto di ITO, il quale è un conduttore trasparente che – come vedremo nei prossimi paragrafi – funge spesso da anodo.

La Fig. 9.13 mostra il profilo di spessore della superficie del punto stampato.



**Fig. 9.13** – Profilo di un singolo punto stampato da una stampante ink-jet

Lo spessore massimo centrale dei punti varia da 40 a 70 nm e la loro larghezza varia da 150 a 200 μm. I punti più larghi tendono ad essere più spessi e ciò vuol dire che lo spessore dipende dalla quantità di soluzione depositata.

Gli OLED fabbricati con la tecnica dello spinning presentano densità di corrente maggiori per tensioni minori, cioè una tensione di soglia più bassa, mentre l'efficienza luminosa degli OLED costruiti con la stampa a getto d'inchiostro risulta dimezzata rispetto all'efficienza di un OLED in cui il polimero viene depositato per spinning.

#### 8.5.5 Purificazione del materiale

In tutte le tecniche descritte è necessario che il materiale di partenza, sia esso in forma solida (polvere) o liquida (soluzione), abbia un elevato grado di purezza, per evitare che durante la crescita del film si depositino impurità. I materiali vengono purificati mediante la tecnica della **sublimazione a gradiente di temperatura** (*gradient sublimation*). Il sistema in cui si effettua tale processo è riportato in Fig. 9.14. Parecchi grammi di polvere del materiale sorgente da purificare vengono posti all'estremità di un tubo di vetro lungo 60 cm. Viene quindi posto all'interno del tubo un manicotto di vetro, utilizzato per catturare il materiale sublimato, seguito da un filtro in lana di vetro posto all'estremità aperta del tubo, utilizzato per proteggere la pompa da vuoto da eventuali contaminanti. Il tubo viene portato ad un livello di vuoto inferiore a  $10^{-6}$  Torr mediante una pompa

turbomolecolare, e l'estremità contenente il materiale da purificare viene inserita in una fornace, la cui temperatura viene lentamente innalzata fino a raggiungere la temperatura di sublimazione del materiale.

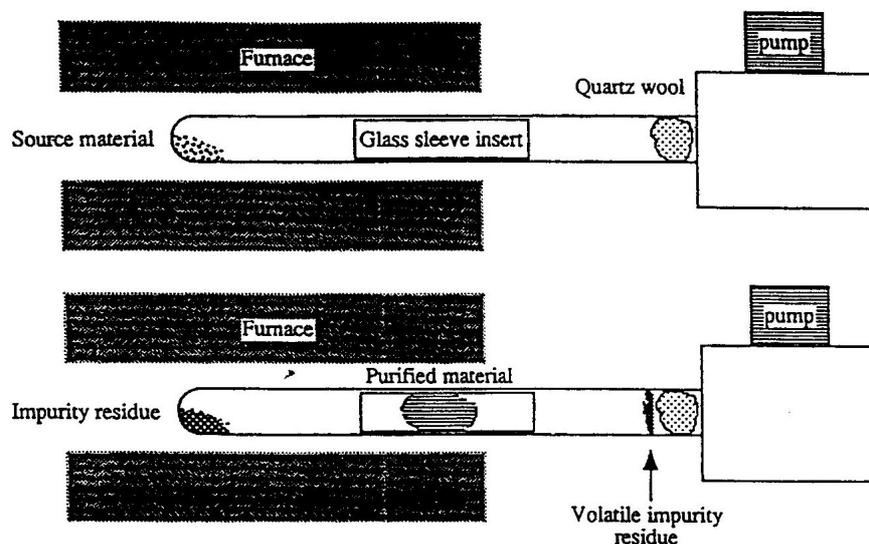


Fig. 9.14 – Sistema usato nella tecnica del gradient sublimation

Tale processo è molto lento e richiede tipicamente parecchi giorni. Il materiale organico purificato si deposita sulle pareti del manicotto di vetro che stanno a contatto con la parte calda della fornace, mentre le impurità più volatili vengono espulse, aspirate dalla pompa e bloccate dal filtro. Il manicotto di vetro viene quindi rimosso, il materiale purificato viene estratto per un successivo ciclo. Prima di essere utilizzato per le deposizioni il materiale viene sottoposto a parecchi cicli di purificazione.

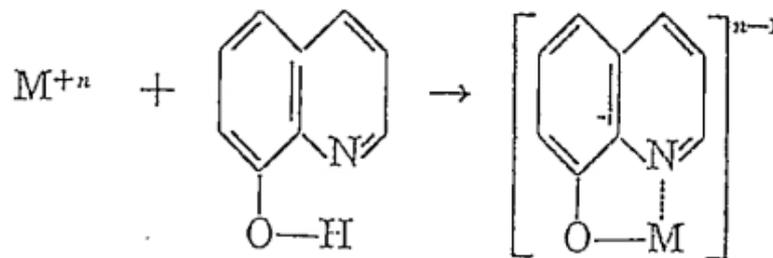
## 9.6 Materiali organici fotoemissivi

Il materiale organico con proprietà emissive più usato è l'Alq<sub>3</sub>, la cui formula di struttura è mostrata in Fig. 9.15. L'Alq<sub>3</sub> è un composto aromatico dell'azoto, appartenente alla famiglia dei **chelati**, i quali sono costituiti da uno ione complesso, cioè formato da un atomo metallico centrale carico positivamente che coordina attorno a sé un numero definito di ioni negativi. L'atomo centrale e gli ioni negativi ad esso legati prendono il nome di **ligandi**. I chelati dell'**8-chinolina** sono caratterizzati dalla formula:



in cui  $n$  è la valenza dello ione metallico  $M$ . Il composto  $C_9H_6NO$  è l'8-chinolina, indicato spesso con **q**, ed è lo ione negativo legato allo ione metallico  $M$ . L'alluminio è uno dei tanti metalli che

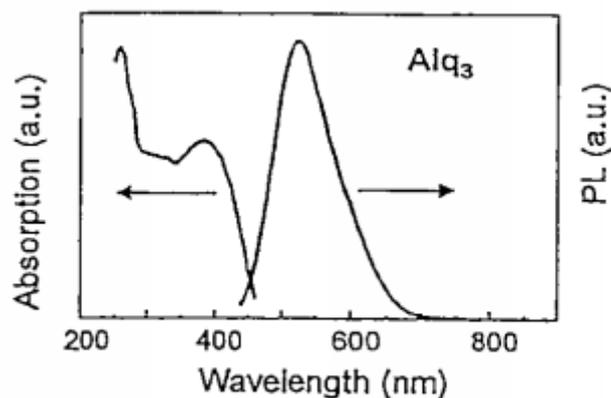
formano chelati con l'8-chinolina. Il composto organico risultante si chiama Alq<sub>3</sub>, in quanto la valenza n dello ione di alluminio è 3.



**Fig. 9.15** – *Formazione del chelato dell'8-chinolina*

I chelati dell'8-chinolina sono molto stabili, ma risultano poco solubili in acqua. La formazione dei chelati avviene per passi successivi: una molecola di q viene fatta reagire con lo ione metallico M originando così la molecola  $M(C_9H_6NO)_{n-1}$ , come mostrato in Fig. 9.15. Questa molecola viene fatta reagire con un'altra molecola di q, originando la nuova molecola  $M(C_9H_6NO)_{n-2}$ , e così via fino ad ottenere un composto neutro.

In Fig. 9.16 sono riportati gli spettri d'assorbimento e d'emissione dell'Alq<sub>3</sub>. Lo spettro d'emissione presenta un picco a 550 nm (verde) ed un FWHM di circa 100 nm.

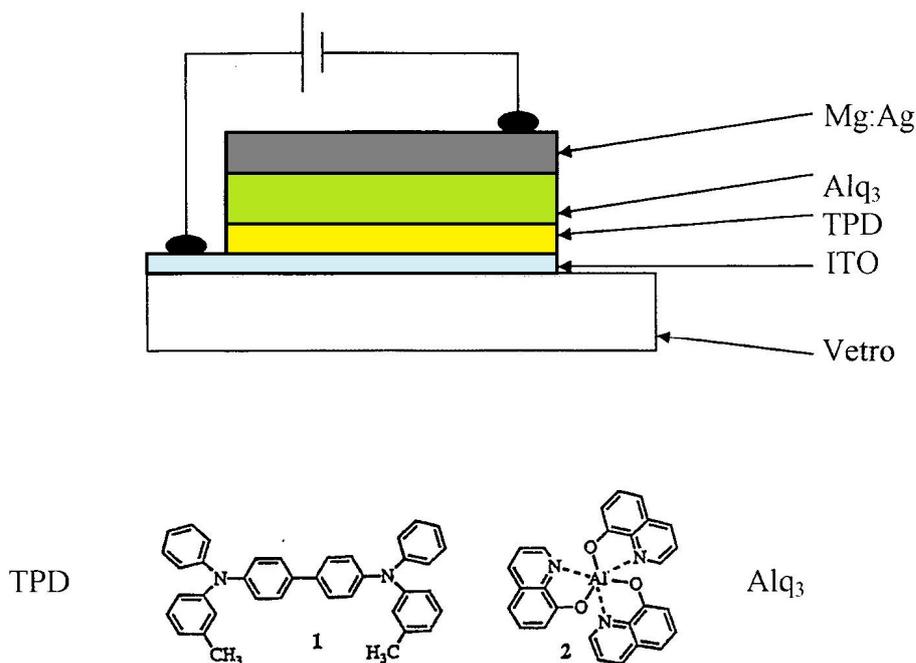


**Fig. 9.16** – *Spettri di assorbimento e di emissione dell'Alq<sub>3</sub>*

### 9.7 Meccanismi di conduzione negli OLED

Nella configurazione più semplice, un OLED è realizzato interponendo uno strato sottile di materiale organico tra due elettrodi metallici, utilizzati per l'iniezione dei portatori di carica. Generalmente uno dei due elettrodi è costituito da ossido d'indio e stagno (ITO), che funge da iniettore di lacune. L'ITO, oltre a possedere delle buone proprietà elettriche, come un basso valore di resistività, è trasparente alla luce visibile, e quindi può essere usato come finestra d'uscita per la radiazione luminosa.

Per meglio comprendere il funzionamento degli OLED dobbiamo rifarci al modello a bande dei materiali che lo compongono. Ricordiamo che nei materiali organici si indica con la sigla HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) l'orbitale molecolare più alto occupato, cioè il limite superiore della banda di valenza, e con LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) l'orbitale molecolare più basso non occupato, cioè il limite inferiore della banda di conduzione. Otteniamo, quindi, una struttura a bande in cui il gap di energia, cioè la banda proibita, è proprio dato dalla differenza dei valori delle energie dei due orbitali definiti prima.



**Fig. 9.17** – *Struttura fisica dell'OLED e formule di struttura di Alq<sub>3</sub> e TPD*

Gli OLED possiedono una struttura planare di tipo multistrato, in cui i vari strati vengono depositati l'uno sopra l'altro, formando una struttura a pila. In Fig. 9.17 è presentato l'archetipo di OLED, proposto nel 1987 da *Tang* e *VanSlyke*, consistente in uno strato di ITO depositato su un substrato di vetro, un film di TPD (*N,N'*-difenil-*N,N'*-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diarnmina) usato per trasportare lacune (HTL: *Hole Transporting Layer*), un film di Alq<sub>3</sub> utilizzato sia come materiale per il trasporto degli elettroni (ETL: *Electron Transporting Layer*), sia come strato emettitore di luce (EML: *EMitting Layer*); infine, è presente un film metallico (90% Mg e 10% Ag), che funge da catodo per l'iniezione di elettroni nel materiale organico ad esso adiacente.

In realtà, la struttura di Fig. 9.17 appena descritta si potrebbe semplificare ulteriormente, depositando un solo film sottile organico, quello responsabile dell'emissione luminosa, eliminando così lo strato di TPD. Si è però visto che quest'ultimo strato risulta indispensabile al fine di ottenere una buona efficienza luminosa, in quanto permette il trasporto delle lacune, mentre blocca gli

elettroni all'interfaccia con l' $\text{Alq}_3$ , confinando così all'interfaccia fra i due strati organici (TPD- $\text{Alq}_3$ ) la zona in cui avviene la ricombinazione delle cariche di segno opposto. Infatti, essendo la mobilità degli elettroni e delle lacune molto diverse tra loro (la mobilità degli elettroni nell' $\text{Alq}_3$  è  $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , mentre quella delle lacune è pari a  $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ), sia per i polimeri che per le molecole organiche leggere, la carica trasportata risulta essere sbilanciata; risulta, così, spostata verso gli elettrodi la zona di ricombinazione. Ciò ha come conseguenza l'attenuazione dell'emissione luminosa.

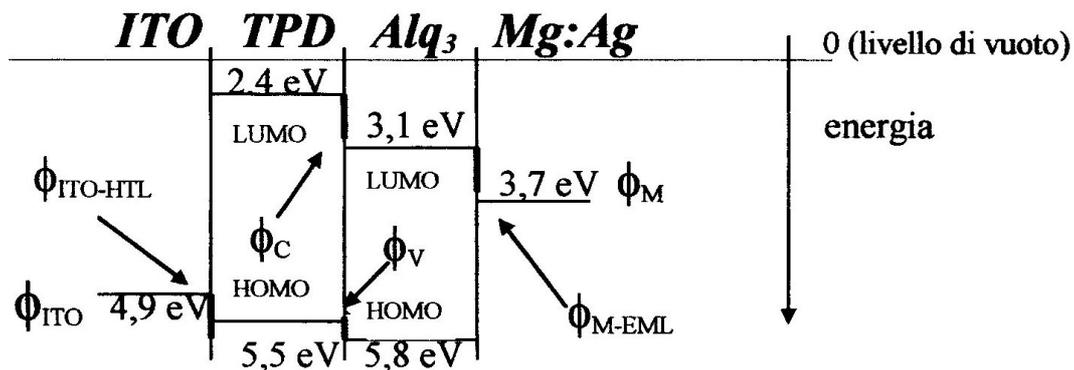


Fig. 9.18 – Diagramma a bande dell'OLED

Per un OLED efficiente, bisogna quindi che la carica trasportata sia quanto più possibile bilanciata. Tutto questo può essere chiarito meglio esaminando la struttura a bande del nostro OLED, mostrata in Fig. 9.18, in cui sono evidenziati i valori dei lavori di estrazione di tutti i materiali presenti nel dispositivo. Essa è ovviamente ottenuta applicando una tensione diretta tra anodo e catodo pari alla differenza tra i rispettivi lavori di estrazione (*flat band*). L'allineamento relativo tra le bande si ottiene ricordando che il livello di vuoto deve essere uguale per i vari materiali.  $\phi_V$  e  $\phi_C$  sono, rispettivamente, le barriere di potenziale che sussistono tra le bande di valenza e di conduzione dei due composti organici.

L'iniezione di cariche dipende soprattutto dai lavori di estrazione  $\phi_M$  e  $\phi_{\text{ITO}}$  degli elettrodi. Questi generano due barriere di potenziale all'interfaccia con gli strati organici:  $\phi_{M-\text{Alq}_3}$  e  $\phi_{\text{ITO}-\text{TPD}}$ . Se tali barriere sono grandi, difficilmente le cariche verranno iniettate dagli elettrodi, quindi è fondamentale scegliere i materiali per anodo e catodo in base non solo alle proprietà fisiche e chimiche, ma anche in base ai valori dei rispettivi lavori d'estrazione.

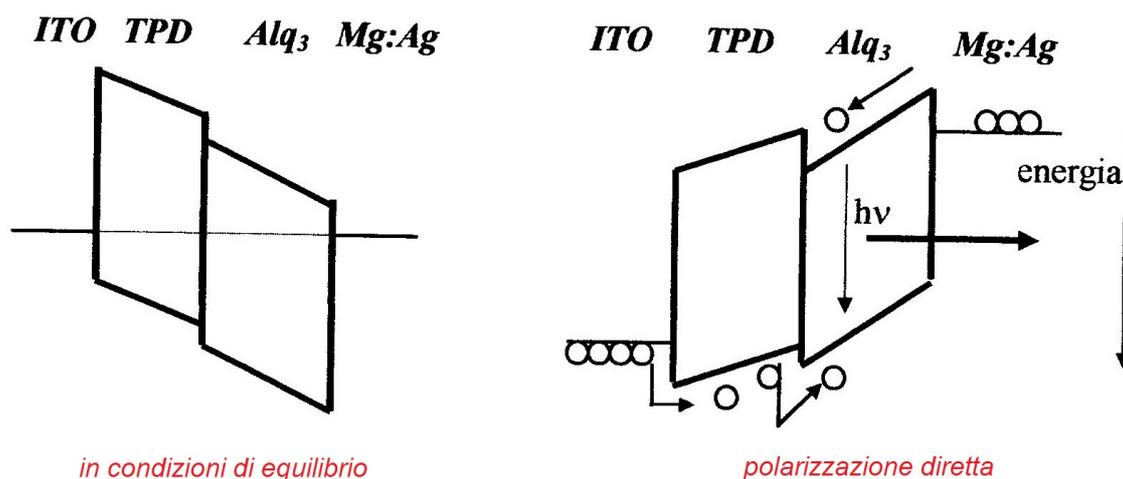
L'ideale sarebbe avere il lavoro d'estrazione dell'ITO coincidente col livello HOMO del TPD, ed il lavoro d'estrazione del catodo Mg:Ag coincidente col LUMO dell' $\text{Alq}_3$ , eliminando così le barriere tra gli elettrodi ed i materiali organici. Nella pratica si utilizzano anodi con lavoro d'estrazione più grande possibile e catodi con lavoro d'estrazione più piccolo possibile.

Fra gli anodi quello più usato è l'ITO, in quanto ha un lavoro d'estrazione che varia da 4,5 a 5,3 eV, a seconda delle modalità di deposizione e del trattamento subito, valore che è molto vicino a quello dell'HOMO del TPD, che è 5,5 eV. Inoltre la scelta dell'ITO è dettata pure dalle sue buone proprietà elettriche (bassa resistività) ed ottiche (trasparenza); uno dei due elettrodi, infatti, deve essere trasparente, in modo da permettere la fuoruscita della radiazione luminosa dal dispositivo.

Per quanto riguarda il catodo vengono usati metalli a basso lavoro d'estrazione, fra cui calcio ( $\phi_{Ca} = 2,9$  eV), magnesio ( $\phi_{Mg} = 3,7$  eV) o alluminio ( $\phi_{Al} = 4,3$  eV). Nonostante il calcio sia il metallo con lavoro d'estrazione più basso, è anche il meno usato, per la sua caratteristica di essere troppo reattivo, cioè per la tendenza a formare un sottile strato di ossido all'interfaccia col materiale organico.

Usando alluminio, le tensioni operative si alzano un po', perché la barriera che gli elettroni devono superare è più alta, però l'elettrodo, dal punto di vista chimico-fisico, risulta essere più stabile.

La presenza di barriere di potenziale all'anodo ed al catodo fa sì che l'iniezione dei portatori possa avvenire per tunneling oltre che per emissione termoionica cioè per scavalcamento diretto della barriera a causa dell'energia termica dei portatori di carica. Il modello a bande può essere utile per spiegare i possibili meccanismi per l'iniezione dei portatori. La Fig. 9.19b mostra che la polarizzazione diretta (positivo all'anodo, negativo al catodo) inclina le bande in direzione opposta rispetto alla situazione di equilibrio (nessuna tensione esterna applicata) mostrata in Fig. 9.19a.



**Fig. 9.19** – a) Modello a bande di un OLED in condizione di equilibrio.  
 (b) iniezione delle cariche e ricombinazione in un OLED polarizzato direttamente

Questo piegamento delle bande può facilitare l'iniezione delle cariche per effetto tunnel attraverso una barriera di forma triangolare all'interfaccia tra il materiale organico e l'elettrodo. In tali condizioni la corrente segue la legge fornita dall'equazione di *Fowler-Nordheim*:

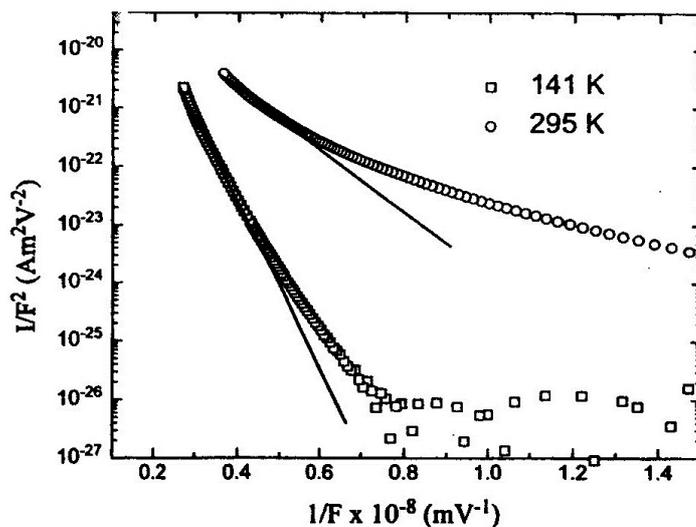
$$J \propto \frac{F^2}{\Phi_B} \exp\left(\frac{-k\Phi_B^{1.5}}{F}\right) \quad (9.2)$$

dove  $F$  è il campo elettrico applicato,  $\phi_B$  l'altezza della barriera,  $h$  la costante di Planck,  $m$  la massa dell'elettrone,  $q$  la sua carica e  $k$  una costante.

Se l'effetto tunnel fosse il meccanismo di iniezione di corrente dominante in un OLED, il grafico di  $\ln(J/F^2)$  al variare di  $1/F$  dovrebbe risultare una linea retta, per l'equazione (9.2).

In realtà il grafico sperimentale di Fig. 9.20 mostra dei tratti curvi, persino per valori elevati del campo elettrico applicato, valori in cui ci si aspetta che l'effetto tunnel sia dominante.

L'equazione (9.2) considera, inoltre, la corrente indipendente dalla temperatura. Tale risultato è contraddetto dal grafico di Fig. 9.20, in quanto a pari tensione applicata, i valori delle correnti per valori differenti della temperatura, sono notevolmente diversi. Il meccanismo d'iniezione di carica non avviene, quindi, per effetto tunnel, in quanto tutti i risultati sperimentali contraddicono l'equazione caratteristica (9.2).



**Fig. 9.20** – Grafico della corrente in funzione del campo applicato per un OLED costituito da uno strato di TPD spesso 27 nm e da un film di  $\text{Alq}_3$ , spesso 55 nm a due diverse temperature

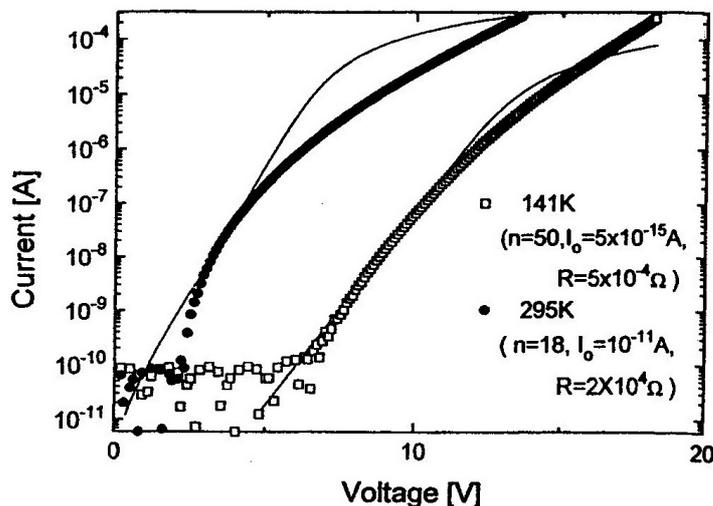
Come già detto, l'altro possibile meccanismo d'iniezione potrebbe essere l'emissione termoionica. Assumendo che l'OLED si comporti come un diodo in polarizzazione diretta con una resistenza serie  $R_s$ , possiamo applicare l'equazione della corrente dei diodi:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (9.3)$$

dove  $n$  è il fattore di idealità del diodo ( $1 < n < 2$  per i diodi inorganici) ed  $I_0$  è la corrente di saturazione del diodo.

In Fig. 9.21 è riportato l'andamento sperimentale della corrente in funzione della tensione per due differenti valori della temperatura: 141 K e 295 K. La curva a 295 K non è ben approssimata dall'equazione (9.3); la migliore approssimazione si ottiene se si assumono i valori  $n = 18$  ed  $R_S = 50 \text{ k}\Omega$ , mentre per la curva a 141 K i valori  $n = 50$  ed  $R_S = 20 \text{ k}\Omega$ . Il *fitting* è riportato nella stessa figura con linea continua.

Questi valori elevati di resistenza e del fattore di idealità suggeriscono che il meccanismo d'iniezione di corrente non è governato neanche dall'emissione termoionica. Ne consegue che la corrente in un OLED non è determinata dall'iniezione dei portatori dagli elettrodi ma piuttosto dalle proprietà di trasporto di carica degli stessi materiali organici.



**Fig. 9.21** – Grafico della corrente in funzione della tensione applicata per un OLED costituito da uno strato di TPD spesso 27 nm e da un film di Alq<sub>3</sub>, spesso 55 nm a due diverse temperature

Il meccanismo di trasporto che meglio si avvicina ai dati sperimentali risulta essere quello basato sul modello **TCL** (*Trapped-Charge-Limited*), nel quale si assume la presenza nell'Alq<sub>3</sub> di un'elevata densità di centri trappola per gli elettroni, dovuti alla natura essenzialmente amorfa del materiale stesso, con distribuzione energetica di tipo esponenziale posizionata all'interno della gap a circa 0,15 eV sotto il livello di LUMO. In questo tipo di modello la corrente è determinata dalle proprietà di trasporto del materiale organico piuttosto che dagli effetti dei contatti.

A basse tensioni ci aspettiamo che domini la corrente dovuta alla generazione termica di cariche libere piuttosto che la corrente dovuta alle cariche iniettate dagli elettrodi. In questo caso la densità di corrente  $J$  è proporzionale al campo elettrico applicato (conduzione ohmica):

$$J = q\mu_n n_0 V/d \quad (9.4)$$

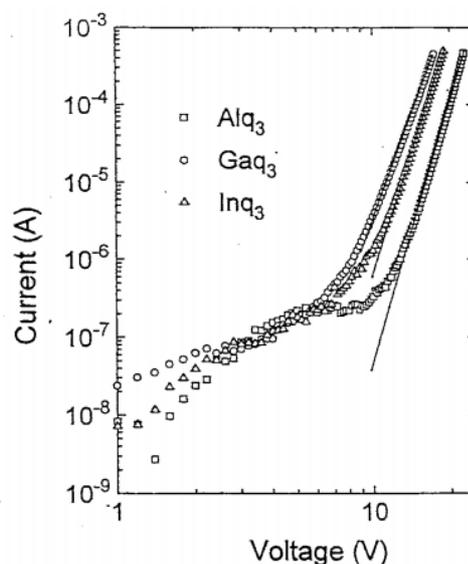
dove  $q$  è la carica elettronica,  $\mu_n$  è la mobilità degli elettroni,  $n_0$  è la densità di carica libera generata termicamente,  $V$  è la tensione applicata e  $d$  è lo spessore dello strato emettitore.

Aumentando, ulteriormente la polarizzazione diretta dell'OLED, il livello di quasi-Fermi degli elettroni  $E_n$  si alza, spostandosi verso il livello di LUMO. I centri trappola che si trovano al di sotto del livello di Fermi saranno tutti pieni. Si riduce, quindi, il numero di trappole vuote, aumentando così la mobilità degli elettroni all'interno del materiale organico. In questo regime TCL la corrente non varia più con il quadrato della tensione, ma dipende da potenze maggiori. Si dimostra che

$$I \propto V^{m+1} \quad (9.5)$$

dove  $m$  è proporzionale a  $1/T$ . Il parametro  $m$  determina, quindi, la dipendenza della caratteristica  $I$ - $V$  dalla temperatura.

In Fig. 9.22 è mostrato l'andamento della corrente al variare della tensione applicata in polarizzazione diretta di una serie di OLED costituiti da un film di TPD di spessore pari a 20 nm e da un film di materiale emissivo ( $\text{Alq}_3$ ,  $\text{GaQ}_3$ ,  $\text{Inq}_3$ ) di spessore pari a 40 nm. Le caratteristiche  $I$ - $V$  per ciascun materiale emissivo risultano ben approssimate mediante una legge di dipendenza del tipo (9.5). Tale legge conferma che siamo in presenza di un regime di tipo TCL, con  $m$  che varia da 0 per basse correnti (conduzione ohmica) a  $8 \pm 1$  per iniezione ad alto livello (conduzione in regime TCL).



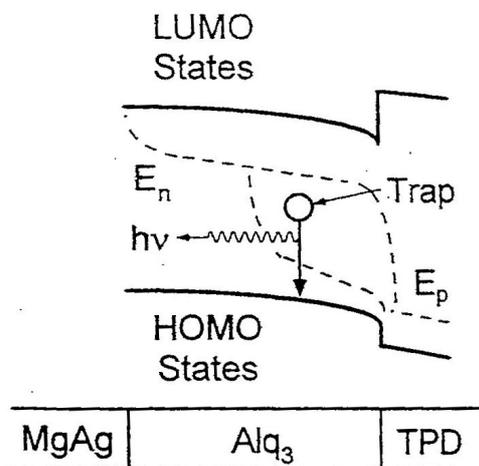
**Fig. 9.22** – Caratteristica tensione-corrente di un OLED costituito da uno strato di TPD di spessore pari a 20 nm e da uno strato emissivo di spessore pari a 40 nm. Le linee solide rappresentano le equazioni del regime TCL che approssimano le curve sperimentali

### 9.8 Il processo di emissione negli OLED

La generazione di radiazione luminosa avviene per effetto della ricombinazione di eccitoni all'interno del mezzo emissivo. Questi eccitoni sono formati da elettroni intrappolati nei centri trappola di densità  $N_t$  e da lacune iniettate dall'HTL. La ricombinazione radiativa avviene, dunque, principalmente nella regione definita dalla lunghezza di diffusione delle lacune, in prossimità dell'interfaccia con l'HTL. La Fig. 9.23 mostra il processo di ricombinazione assieme alla posizione dei livelli di quasi-Fermi degli elettroni e delle lacune ( $E_n$  ed  $E_p$  rispettivamente) nel caso d'iniezione ad alto livello.

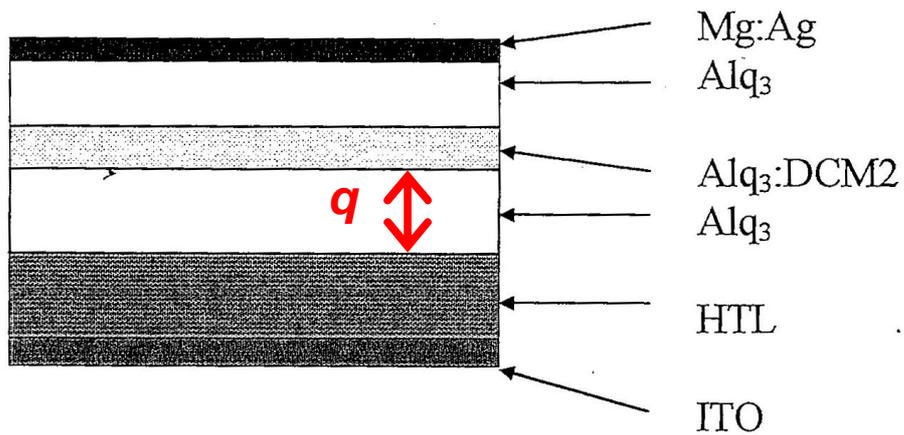
L' $\text{Alq}_3$  è un materiale conduttore che permette solo il trasporto di elettroni, mentre i materiali usati per l'HTL conducono preferenzialmente lacune. La mobilità delle lacune nell'HTL è così alta da consentire un rapido trasferimento di lacune dall'anodo all' $\text{Alq}_3$ .

L'HTL non permette il trasporto degli elettroni e quindi confina la zona di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna all'interno del materiale emissivo. In relazione alla mobilità degli elettroni e delle lacune all'interno del materiale emissivo, la zona di ricombinazione si troverà, quindi, in prossimità dell'interfaccia HTL-EML o dell'interfaccia catodo-EML. È facile stabilire dove sia posizionata la zona in cui avviene l'emissione se si inserisce un sottile strato di  $\text{Alq}_3$  drogato con colorante (con gap minore dell' $\text{Alq}_3$ ) all'interno dello strato emissivo di  $\text{Alq}_3$ .



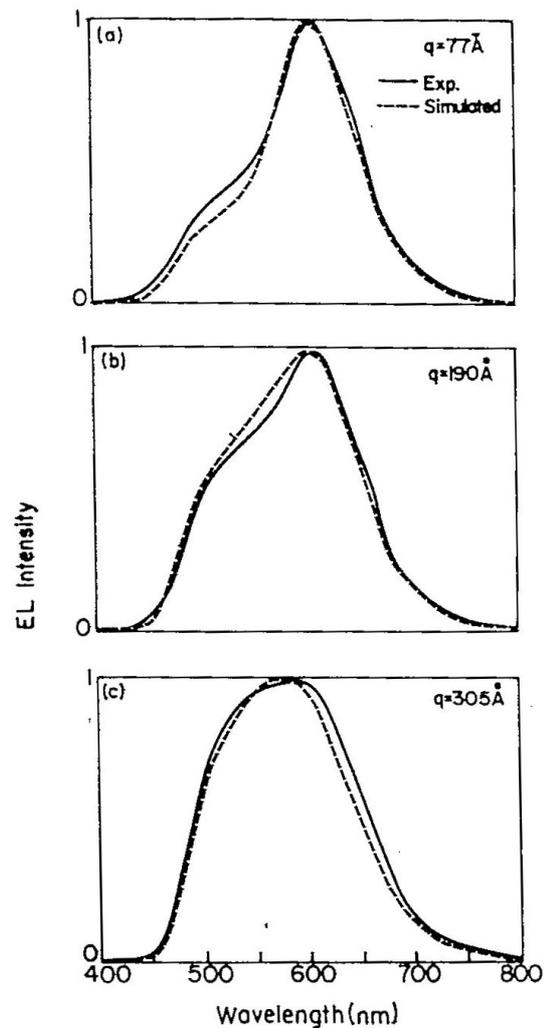
**Fig. 9.23** – *Processo di ricombinazione in un OLED nel caso di iniezione ad alto livello*

Per determinare l'estensione spaziale della zona di emissione in un celebre esperimento è stato utilizzato un OLED con la struttura di Fig. 9.24. È stato inserito uno strato di  $\text{Alq}_3$  drogato con il colorante DCM2, spesso 4 nm, all'interno del film di  $\text{Alq}_3$ , spesso 60 nm. È stato scelto il DCM2 come materiale drogante, in quanto esso emette nel rosso e quindi si riesce a distinguere facilmente dall'emissione dell' $\text{Alq}_3$ , che emette invece nel verde.



**Fig. 9.24** – *Struttura dell’OLED utilizzato per localizzare la zona di emissione*

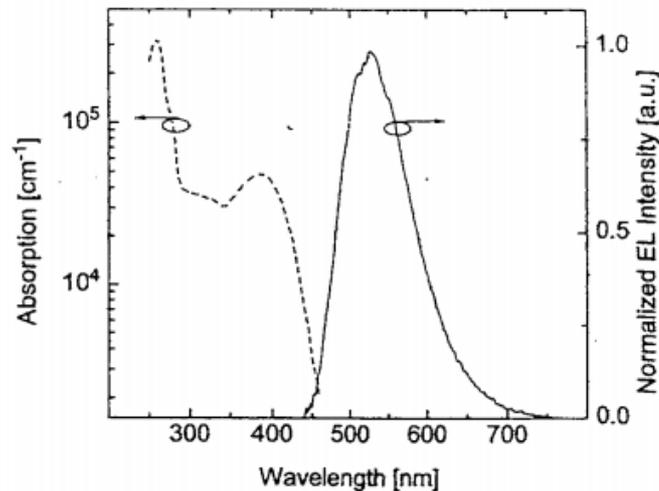
La Fig. 9.25 mostra gli spettri di emissione al variare della posizione dello strato drogato di Alq<sub>3</sub>.



**Fig. 9.25** – *Spettri d’emissione sperimentali e simulati al variare della posizione dello strato drogato.  $q$  è la distanza dello strato drogato dall’interfaccia con l’HTL*

Quando lo strato drogato è posizionato in prossimità dell'interfaccia con l'HTL (Fig. 9.25a), lo spettro d'emissione rassomiglia molto a quello del materiale drogante. A grandi distanze (Fig. 9.25b) il contributo dello strato drogante si sente sempre meno a 30 nm (Fig. 9.25c); diventa insignificante quando la distanza risulta pari a 40 nm. Questa distanza quindi è la misura della zona d'emissione nello strato di Alq<sub>3</sub> non drogato.

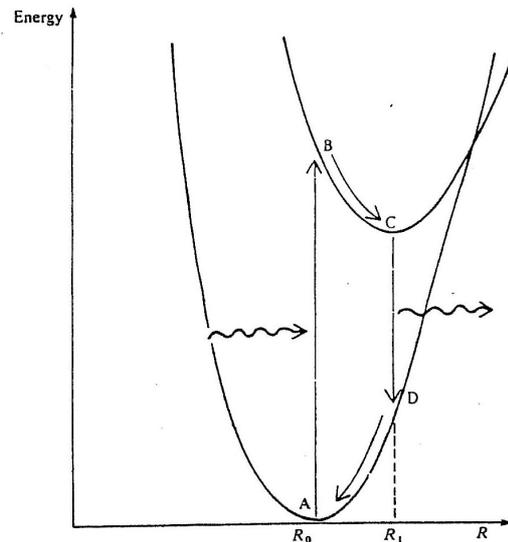
In Fig. 9.26 sono mostrati lo spettro d'assorbimento dell'Alq<sub>3</sub> e quello d'emissione di un OLED composto da un film di TPD di spessore pari a 20 nm ed un film di Alq<sub>3</sub> il cui spessore è pari a 40 nm. Lo spettro d'emissione, il cui picco si trova alla lunghezza d'onda di 550 nm, è spostato verso il rosso rispetto allo spettro d'assorbimento. Questo effetto va sotto il nome di **rilassamento di Franck-Condon**. Tale effetto è dovuto ai piccoli cambiamenti geometrici che si manifestano nella molecola in presenza di uno stato eccitato quale la presenza di un eccitone. Questi cambiamenti energetici avvengono quando in una molecola uno o più elettroni eccitati passano ad un livello energetico più alto. Essendo i nuclei più pesanti degli elettroni, la transizione elettronica si svolge più velocemente della risposta dei nuclei, i quali però iniziano a vibrare ed oscillano rispetto ad una nuova distanza  $R_1$  di equilibrio, maggiore della loro distanza originaria  $R_0$ , in quanto risentono di un nuovo campo di forza.



**Fig. 9.26** – Spettri d'assorbimento e d'emissione di un OLED composto da un film di TPD di spessore pari a 20 nm e da un film di Alq<sub>3</sub> di spessore pari a 40 nm

Il rilassamento di *Franck-Condon* è analogo a quello di *Stokes*, caratteristico dei coloranti organici dispersi in una soluzione, il quale viene messo in evidenza nel diagramma riportato in Fig. 9.27, in cui è mostrata l'energia della molecola organica nel suo stato fondamentale ed in quello eccitato. Inizialmente la molecola si trova, in condizioni di minima energia ( $R_0$ ) nel suo stato fondamentale (posizione A). L'assorbimento di un fotone causa il trasferimento istantaneo della

molecola in uno stato eccitato (posizione B). Immediatamente dopo la transizione A-B i nuclei degli atomi della molecola iniziano a vibrare fino a quando raggiungono una nuova posizione di equilibrio alla distanza  $R_1$  (posizione C), dalla quale la molecola eccitata decade radiativamente (posizione D). Il diagramma mette quindi in evidenza che la frequenza di assorbimento è diversa da quella di emissione.



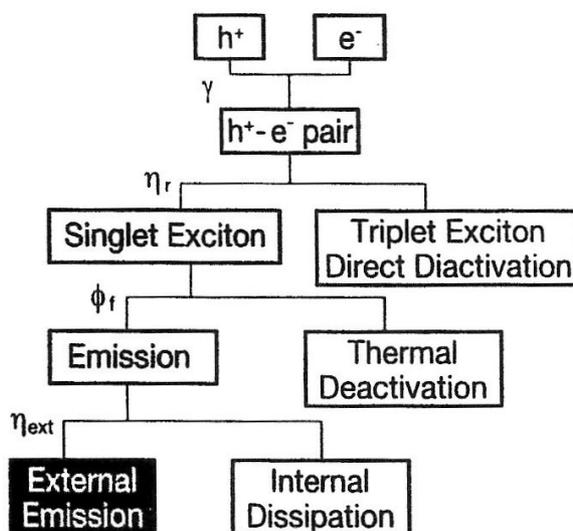
**Fig. 9.27** – Diagramma dell'energia di una molecola organica nel suo stato fondamentale ed in quello eccitato

### 9.9 La ricombinazione negli OLED

Tutti i materiali organici utilizzati per la realizzazione di LED sono praticamente isolanti, con valori tipici di resistività dell'ordine di  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ . Senza iniezione di carica nel materiale organico non è presente alcun elettrone libero. La ricombinazione radiativa avviene per mezzo di eccitoni, cioè coppie elettrone-lacuna ( $e-h$ ) legati da una forza di natura elettrostatica. Questo rende il processo di ricombinazione differente da quello nei LED inorganici dove l'emissione è tramite ricombinazione radiativa diretta banda a banda. La Fig. 9.28 mostra il processo elementare di ricombinazione, con conseguente produzione di eccitoni, terminante con l'emissione luminosa.

Gli elettroni e le lacune iniettati dagli elettrodi vengono trasportati verso lo strato emettitore. Il processo di ricombinazione inizia con la formazione di coppie  $e-h$ , conseguente all'incontro e alla cattura reciproca dei due tipi di portatori nello strato emettitore organico. In generale, non tutte le lacune formeranno coppia con gli elettroni presenti nell'emettitore, in quanto potrebbe essere presente uno squilibrio di iniezione e di trasporto che rende un tipo di portatori più numeroso dell'altro. Per tenere conto di questo squilibrio viene introdotto il fattore di bilancio di carica  $\gamma \leq 1$ ,

dato dal rapporto tra il numero effettivo di coppie elettrone-lacuna generate all'interno del materiale organico emettitore ed il totale dei portatori presenti in maggior quantità.

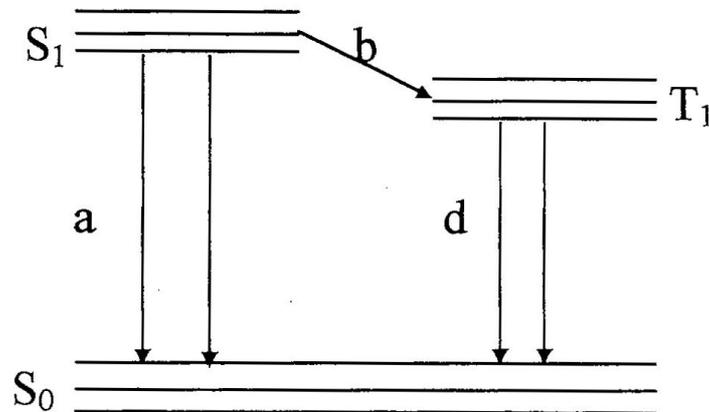


**Fig. 9.28** – Rappresentazione del processo di ricombinazione

Le coppie  $e-h$ , o eccitoni, così generati seguiranno le leggi statistiche della meccanica quantistica sullo  $spin$  dei portatori che regolano la formazione di stati eccitonici di singoletto e di tripletto, le quali prevedono la generazione di tali eccitoni in rapporto di 1:3. Per il principio di esclusione di *Pauli* in un orbitale possono esistere al più due elettroni con  $spin$  opposto ( $\uparrow\downarrow$ ), detti **appaiati**. È tuttavia possibile trovare un orbitale con due elettroni aventi  $spin$  paralleli ( $\uparrow\uparrow$ ). Gli  $spin$  paralleli differiscono da quelli antiparalleli (appaiati) per il momento angolare complessivo  $S$ , dato dalla somma degli  $spin$  dei singoli elettroni. Quando i due  $spin$  sono appaiati ( $m_s = 1/2, m_s = -1/2$ ) il momento complessivo è nullo. Tale disposizione si dice di **singoletto**. Se i due  $spin$  sono, invece, paralleli ( $m_s = 1/2, m_s = 1/2$  oppure  $m_s = -1/2, m_s = -1/2$ ) il momento complessivo risulta diverso da zero e lo stato che ne deriva si dice di **tripletto**. Quindi lo stato di singoletto si ha quando i due elettroni sono antiparalleli, cioè appaiati, mentre lo stato di tripletto si ha quando gli elettroni risultano paralleli, cioè hanno lo stesso  $spin$ . Secondo la regola di *Hund*, lo stato di tripletto ha energia minore rispetto a quello di singoletto; è per questa ragione che lo stato di tripletto si colloca, per gli stati che derivano dalla stessa configurazione, ad una energia minore di quella di singoletto, come mostrato in Fig. 9.29. L'efficienza di produzione di stati di singoletto  $\eta_r$  massima è  $1/4$ , in quanto, come detto, si prevede la formazione di uno stato di singoletto ogni tre di tripletto.

In Fig. 9.29 notiamo la presenza di bande e non di livelli di energia. Ciò è dovuto al fatto che nei composti organici si hanno transizioni di tipo molecolare, cioè si sfruttano le transizioni vibrazionali della molecola in esame. In realtà le molecole organiche, oltre a vibrare, possono

ruotare, per cui, oltre ai livelli vibrazionali, occorre considerare quelli rotazionali, i quali sono molto vicini tra loro, tanto che possiamo parlare di vere e proprie bande di energia.



**Fig. 9.29** – *Rappresentazione schematica degli stati di singoletto e tripletto*

Uno stato eccitato può disperdere la sua energia in diversi modi. Nel decadimento radiativo la molecola si libera dell'energia in eccesso generando un fotone. Nel decadimento non radiativo la molecola trasferisce l'energia in eccesso alle altre molecole sotto forma di vibrazione e rotazione. Nella degradazione termica l'energia in eccesso viene, invece, ceduta sotto forma di calore.

Negli eccitoni di tripletto, ad esempio, si ha generalmente un decadimento non radiativo e solo gli eccitoni di singoletto danno luogo ad emissione di fotoni.

La Fig. 9.29 mostra le possibili transizioni radiative tra i vari stati eccitonici. Il cammino (a) rappresenta il processo di fluorescenza, processo in cui la radiazione emessa spontaneamente cessa subito dopo l'estinzione della radiazione eccitante. Al contrario della fluorescenza, la fosforescenza è un processo in cui la radiazione emessa spontaneamente può persistere per un lungo periodo, anche ore, dopo l'estinzione della radiazione eccitante. La transizione  $T_1 \rightarrow S_0$  (cammino d), la quale è poco probabile in quanto presuppone la variazione dello spin degli elettroni, avviene non radiativamente per i materiali che non presentano fosforescenza, mentre avviene con emissione di fotoni per i materiali fosforescenti ( $T_1$  è uno stato metastabile, cioè a vita media molto lunga). Il cammino (b) di Fig. 9.29 rappresenta la transizione singoletto-tripletto, la quale, così come la transizione (d) risulta poco probabile, in quanto presuppone il cambiamento dello spin degli elettroni.

In conclusione, due sono i punti fondamentali da seguire per massimizzare l'efficienza luminosa di un OLED:

1. Un fattore di bilancio  $\gamma$  uguale all'unità ottimizza l'efficienza quantica interna. Ciò si può ottenere utilizzando una struttura di tipo multistrato con materiali organici predisposti al trasporto di un solo tipo di portatori (HTL ed ETL).

2. L'efficienza quantica di fluorescenza  $\phi_f$ , definita come il numero di eccitoni di singoletto che generano fotoni rispetto al totale (cfr. Fig. 9.28), dipende dalla natura elettronica del materiale emissivo usato; i materiali emissivi utilizzati devono quindi presentare valori di  $\phi_f$  prossimi a 1.

Si noti, infine, che l'aumento di tensione applicata dovuto alle barriere di potenziale agli elettrodi ed alla resistenza offerta dal materiale, così come l'energia persa per rilassamento termico di una parte degli eccitoni di singoletto prodotti, limitano l'efficienza di conversione d'energia (interna) a valori molto minori dell'unità.