



Ricerca di Sistema elettrico

Prototipi di OLED realizzati utilizzando nuovi materiali elettroluminescenti bio-spirati

Maria Grazia Maglione, Paolo Tassini, Carla Minarini

Report RdS/PAR2017/079

PROTOTIPI DI OLED REALIZZATI UTILIZZANDO NUOVI MATERIALI ELETTROLUMINESCENTI BIO-ISPIRATI

M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

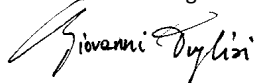
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: "Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici"

Progetto: D1 "Tecnologie per costruire gli edifici del futuro"

Obiettivo: a.1 Architetture impiantistiche ibride per la climatizzazione degli edifici

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi ENEA



Si ringrazia la dott.ssa Tania Prontera

Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 REALIZZAZIONE DISPOSITIVI OLED CON COMPLESSI A BASE DI IRIDIO.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DISPOSITIVI OLED CON COMPLESSI A BASE DI IRIDIO.....	8
2.3 PROVE PRELIMINARI CON COMPLESSI A BASE DI ZINCO.....	15
3. CONCLUSIONI.....	17

Sommario

Nell'ambito della ricerca sui diodi organici ad emissione di luce (OLED) l'attenzione si sta via via focalizzando sul design di nuove molecole organiche da utilizzare come strato attivo elettroluminescente, in grado di dare dispositivi con caratteristiche sempre migliori in termini di efficienza e intensità della radiazione emessa.

Inoltre, la possibilità di "design" nella sintesi di composti organici così da poterne modificare in maniera controllata le proprietà elettriche, ottiche, meccaniche, ecc. è un grosso vantaggio nell'ambito dell'elettronica organica, ed in particolare per i dispositivi OLED questo rappresenta la possibilità di modulare a piacimento la lunghezza d'onda di emissione e quindi il colore del dispositivo per poter rispondere appieno a quelle che sono le richieste del mercato.

In tale contesto si inserisce l'attività di ricerca del Laboratorio SSPT-PROMAS-NANO nel C. R. ENEA Portici, e la collaborazione con il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II, rivolta alla sintesi di nuovi materiali elettroluminescenti ispirati alla natura.

Nell'ambito dell'elettronica organica infatti, sempre maggiore attenzione viene posta a quella che viene definita elettronica "verde". L'utilizzo di materiali naturali o bio-ispirati, quindi potenzialmente sostenibili, è uno degli aspetti che i ricercatori stanno sviluppando per migliorare la bio- ed eco-compatibilità dei dispositivi elettronici.

Per questo lavoro, sono stati sintetizzati dei complessi a base di iridio e zinco con leganti β -dichetonici ($O^{\wedge}O$) estratti da piante del genere Ginger. Come composto di riferimento avente legante β -dichetonico, è stato sintetizzato e testato lo $Ir(ppy)_2acac$. Tali materiali sono stati sperimentati quali strati emissivi in sistemi di tipo host-guest in strutture OLED tradizionali. Tutti i dispositivi preparati hanno mostrato una intensa emissione nel verde riconducibile ai complessi sintetizzati.

1. Introduzione

Il miglioramento delle caratteristiche elettro-ottiche, la possibilità di modulare la lunghezza d'onda di emissione e la riduzione dell'impatto ambientale nella realizzazione dei dispositivi sono alcuni degli aspetti fondamentali nell'ambito della ricerca sui diodi organici emettitori di luce (OLED).

In questo contesto si inserisce l'attività del Laboratorio ENEA NANO nel PAR 2017 in cui, presso il Centro Ricerche ENEA Portici, sono stati realizzati e caratterizzati dispositivi OLED utilizzando complessi di nuova sintesi a base di iridio e zinco, sviluppati presso il DSC-UNINA impiegando leganti estratti dalle piante del genere Ginger, rispettivamente curcumina e 6-deidrogingerdione.

Vengono qui riportati i complessi a base di iridio sintetizzati utilizzando i leganti β -dichetonici.

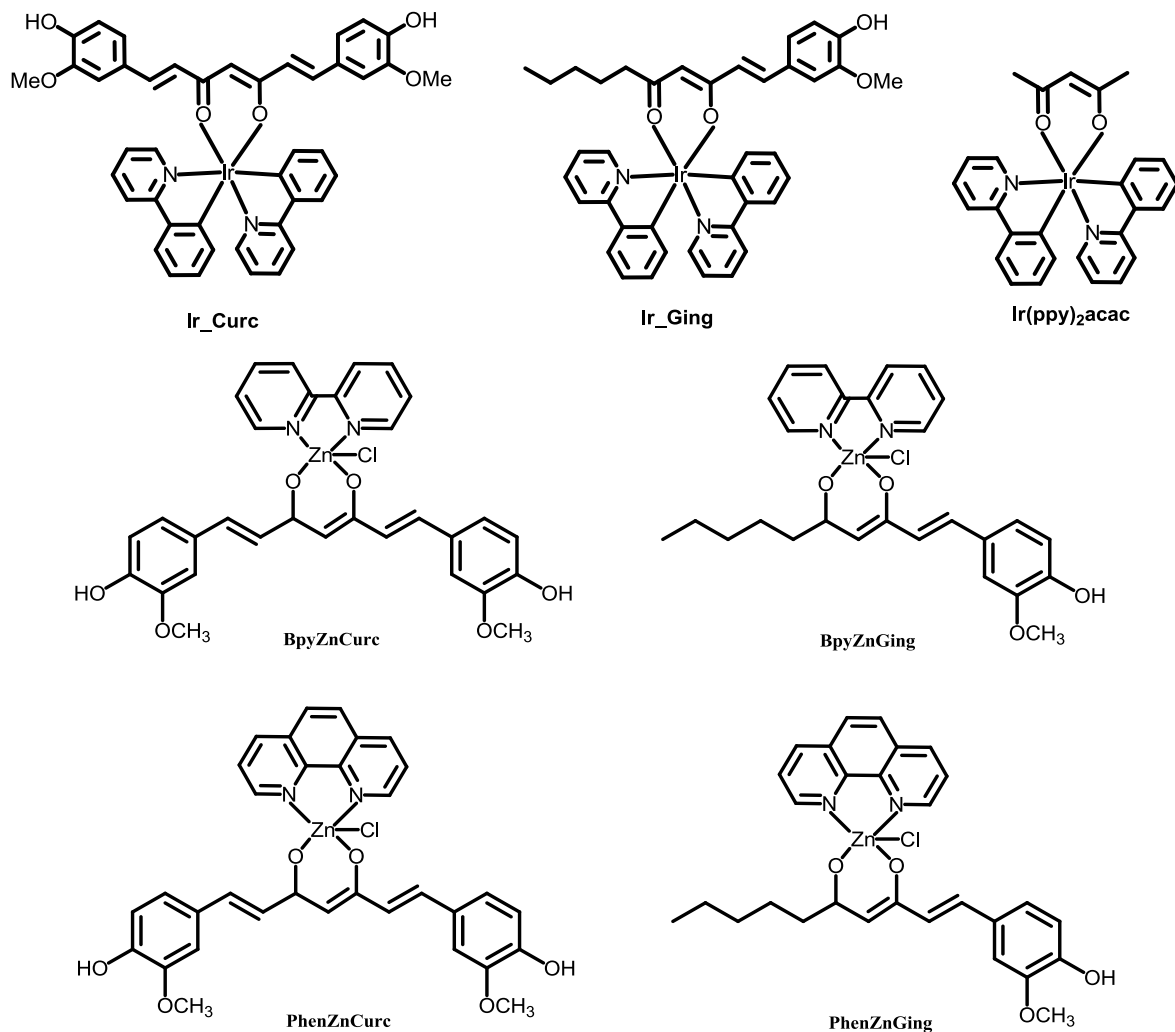


Figura 1: Molecole emittive sintetizzate presso il DSC-UNINA nel corso del PAR 2017

I complessi a base di iridio sintetizzati differiscono tra di loro nella tipologia di legante β -dichetonico legato al metallo centrale. Nel caso piú semplice $(Ir(ppy)_2acac)$, il legante non presenta alcuna catena laterale. Nel caso di Ir_Ging , il legante presenta una catena laterale alchilica ed una aromatica; infine il complesso Ir_Curc presenta un legante β -dichetonico simmetrico con 2 catene laterali aromatiche.

L'approccio si basa sullo studio della relazione tra la struttura chimica dei materiali sintetizzati e le caratteristiche del dispositivo finale, per poter ingegnerizzare opportunamente la struttura dei materiali ai fini del loro impiego nei dispositivi.

I complessi a base di zinco sintetizzati presentano due tipologie di leganti $N^{\wedge}N$, rispettivamente biperidina e fenantrolina, oltre che le due tipologie di leganti β -dichetonici.

2. Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Realizzazione dispositivi OLED con complessi a base di iridio

I materiali sintetizzati sono stati testati come materiali emissivi in dispositivi OLED con la seguente struttura multi-strato: ITO/PEDOT:PSS/Strato emissivo/BCP/Alq₃/Ca/Ag.

L'anodo, a base di ITO (ossido misto di indio e stagno), è stato ottenuto a partire da substrati commerciali di vetro/ITO: nello specifico, sono state realizzati dei pattern mediante fotolitografia ed etching in umido. Tali substrati vetro/ITO sono stati lavati con acqua e detergente Deconex a 80°C in sonicatore, e successivamente risciacquati con sola acqua, acetone ed infine isopropanolo.

Quindi, la superficie del ITO è stata sottoposta ad un trattamento in UV/ozono di 5' per migliorare la qualità della deposizione successiva.

E' stato quindi depositato uno strato di PEDOT:PSS, in funzione di iniettore di lacune (HIL), attraverso tecnica spin coating (3000x500x30s) a partire da soluzione acquosa commerciale. Lo spessore finale degli strati impiegati nei dispositivi risulta di circa 40 nm. I campioni sono stati posizionati in stufa a 115°C per almeno 2 ore, per permettere al solvente del materiale di evaporare totalmente.

Lo strato emissivo sulla superficie del PEDOT:PSS (HIL) si basa su un sistema host-guest (spessore di circa 30-40 nm), in cui il CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl) funge da host, mentre percentuali variabili (2%÷12%) dei complessi sintetizzati fungono da guest. Strutture host-guest sono ampiamente utilizzate in letteratura per realizzare strati emissivi a base di materiali fosforescenti, poiché risulta difficile ottenere buone efficienze di fosforescenza a partire da film omogenei di materiali di questo tipo, a causa dei processi di auto-quenching. Per questo motivo, il materiale fosforescente è miscelato con un materiale "host" che funge anche da trasportatore di carica.

Nelle strutture di tipo host-guest, l'emissione avviene attraverso intrappolamento diretto della carica e formazione dell'eccitone da parte della molecola luminescente, o per formazione di eccitoni nell'host e successivo trasferimento al guest.

In figura 2 sono riportati i due possibili meccanismi di trasferimento di carica in questa tipologia di sistemi.

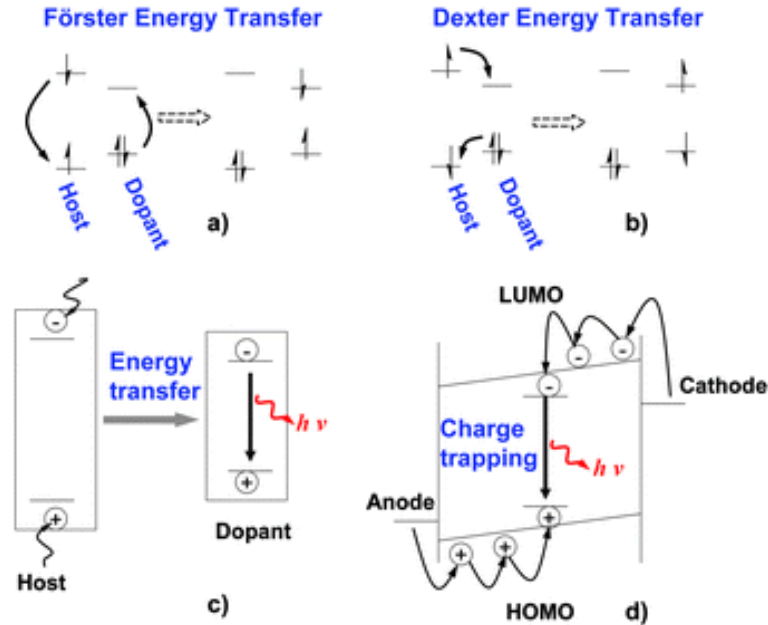


Figura 2: Meccanismi di trasferimento di carica in sistemi host-guest

Per i dispositivi qui sperimentati, la miscela (blend) di host-guest è stata preparata in soluzione di clorobenzene, e gli strati impiegati nei dispositivi sono stati realizzati con tecnica spin coating, senza la necessità di effettuare alcuna operazione in ambiente controllato, in quanto i materiali utilizzati risultano stabili in aria. La deposizione dei successivi strati organici (BCP (spessore 9 nm) e AlQ₃ (10 nm)) e del catodo metallico (Ca (30 nm) e Ag (70 nm)) è stata eseguita per evaporazione termica attraverso una maschera per evaporazione (pressione di vuoto base di $2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar). In figura 3 è riportata la successione degli strati negli OLED realizzati.

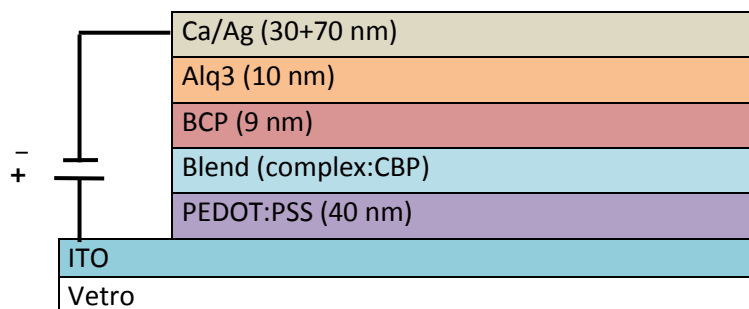


Figura 3: Struttura multilayer dispositivi OLED

2.2 Caratterizzazione dei dispositivi OLED impieganti complessi a base di iridio

Le caratterizzazioni elettro-ottiche riportate di seguito sono state effettuate all'interno di una glove box in atmosfera inerte (contenuto di ossigeno e di vapore acqueo entrambi inferiori a 1 ppm). Le misure elettriche sono state acquisite con un Keithley 2400 SourceMeter. L'emissione luminosa è stata misurata utilizzando un fotodiodo Newport 810UV, posto direttamente di fronte al dispositivo, e connesso ad un elettrometro Keithley 6517A. Gli spettri sono stati acquisiti tramite uno spettrometro Optronics Laboratories OL770.

Di seguito è riportata la tabella riassuntiva delle caratteristiche elettro-ottiche dei dispositivi realizzati.

Tabella 1: Caratteristiche elettro-ottiche dispositivi realizzati presso il C.R ENEA di Portici

Emitting Layer	Luminance (cd/m ²) @ 10/11 V	Efficiency (cd/A) @ 10/11 V	Lum. Max (cd/m ²)	Eff. max (cd/A)	Power Efficiency max (lm/W)	λmax EL max (nm)	CIE coordinates (1931)
Ir_Ging (2%)	482	0.13	482 @ 10.7V	0.14 @ 9.7V	0.052 @ 8V	517	0.32, 0.54
Ir_Ging (6%)	390	0.18	491 @ 11.2V	0.19 @ 9.6V	0.061 @ 9.6V	522	0.35, 0.56
Ir_Ging (12%)	195	0.34	336 @ 13 V	0.34 @ 11V	0.11 @ 10.15V	525	0.37, 0.55
Ir_Curc (2%)	142	0.067	210 @ 7.6V	0.18 @ 7.6V	0.076 @ 7.6V	507	0.27, 0.35
Ir_Curc (6%)	143.7	0.17	143.7 @ 11.5V	0.17 @ 11.5V	0.046 @ 11.5V	521	0.33, 0.45
Ir_Curc (12%)	78	0.14	116 @ 14.4V	0.15 @ 10.2V	0.045@10.2	534	0.38, 0.47
Ir(ppy) ₂ acac (2%)	883 @ 8.5V	0.22 @ 8.5V	883 @ 8.5V	0.22 @ 8.5V	0.081 @ 8.5V	519	0.31, 0.63
Ir(ppy) ₂ acac (6%)	807	0.56	915 @ 8.5V	1.28 @ 8.5V	0.49 @ 7.2V	521	0.32, 0.62
Ir(ppy) ₂ acac (12%)	673	0.47	2586 @ 8.6V	2.26 @ 8.6V	0.83 @ 8.6V	523	0.32, 0.63

Sono anche riportati i grafici riassuntivi delle curve corrente-tensione, delle curve di elettroluminescenza, e gli spettri dei vari OLED, oltre che le immagini dei dispositivi accesi.

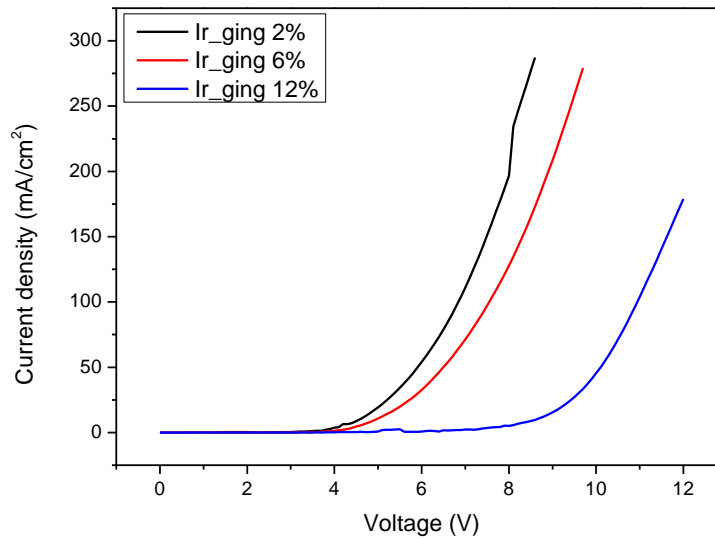


Figura 4: Curve IV dispositivi con Ir_ging

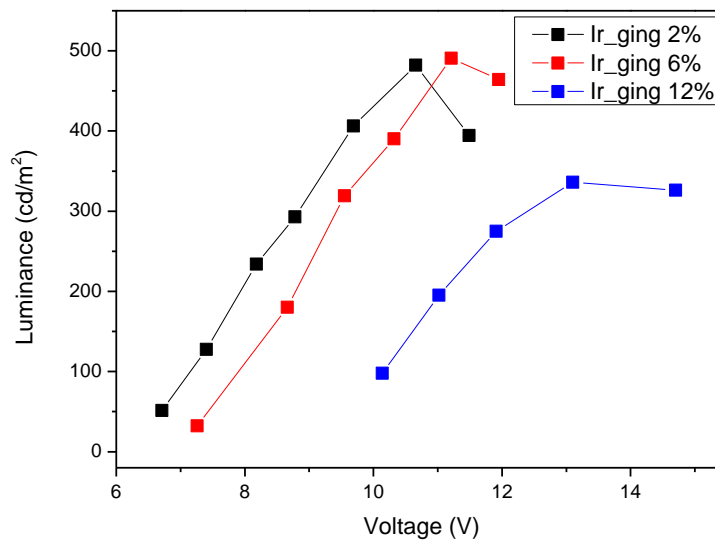


Figura 5: Curve EL dispositivi con Ir_ging

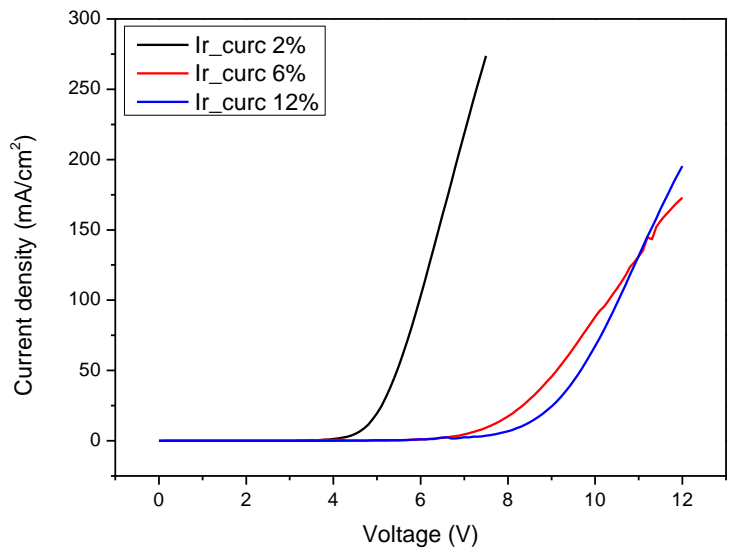


Figura 6: Curve IV dispositivi con Ir_curc

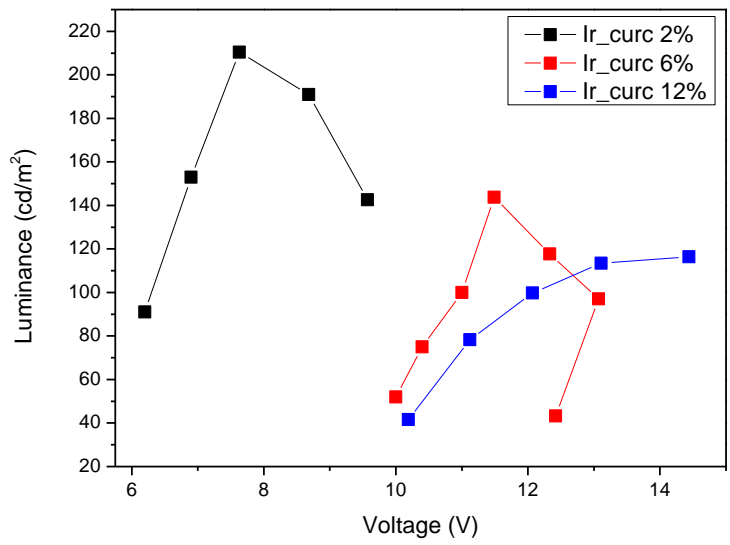


Figura 7: Curve EL dispositivi con Ir_curc

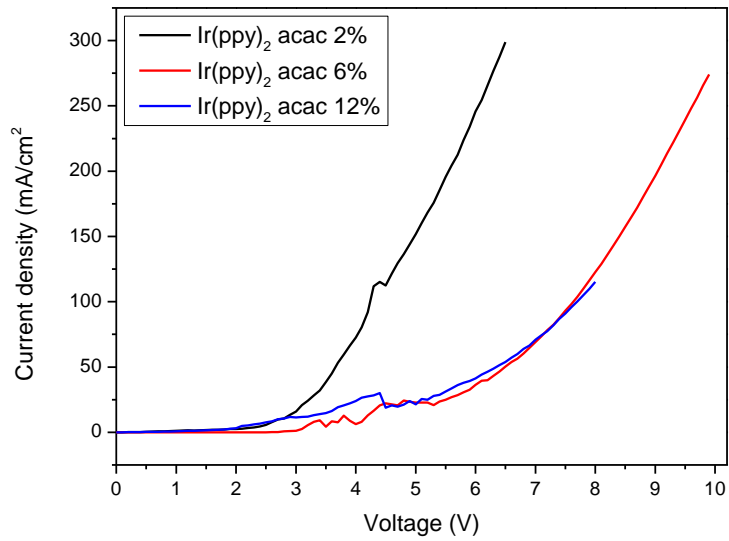


Figura 8: Curve IV dispositivi con Ir(ppy)₂acac

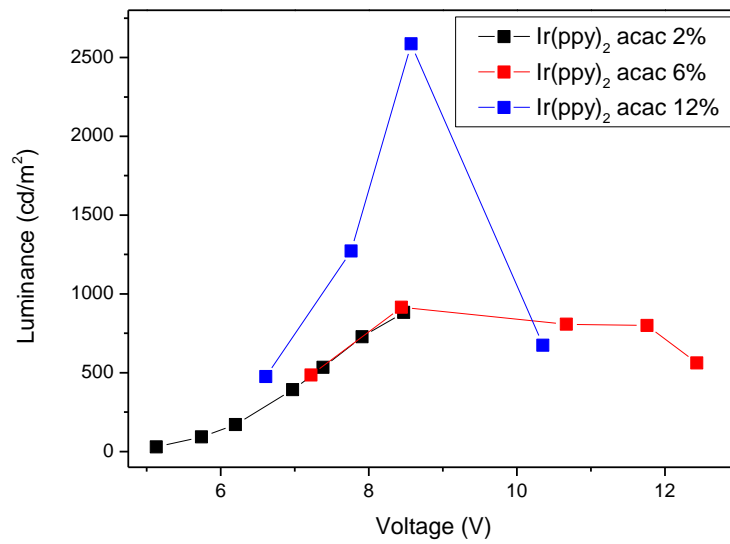


Figura 9: Curve EL dispositivi con Ir(ppy)₂acac

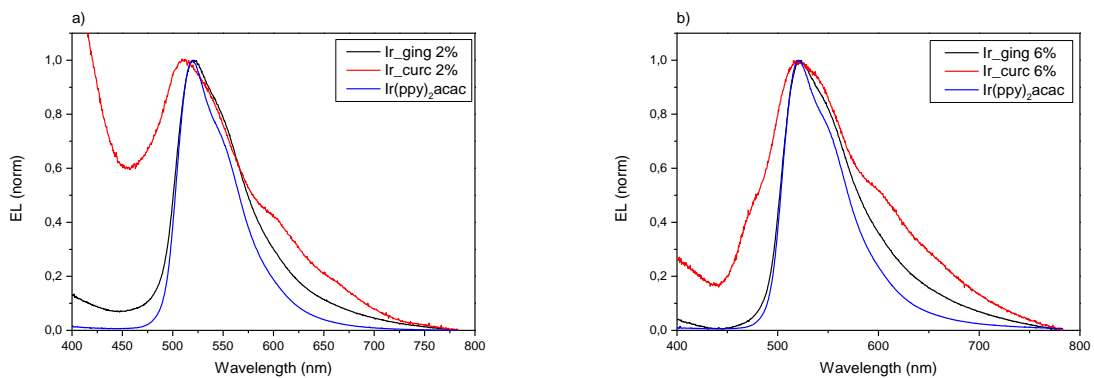


Figura 10: Spettri di elettroluminescenza normalizzati per dispositivi con a) 2% di complesso; b) 6% di complesso

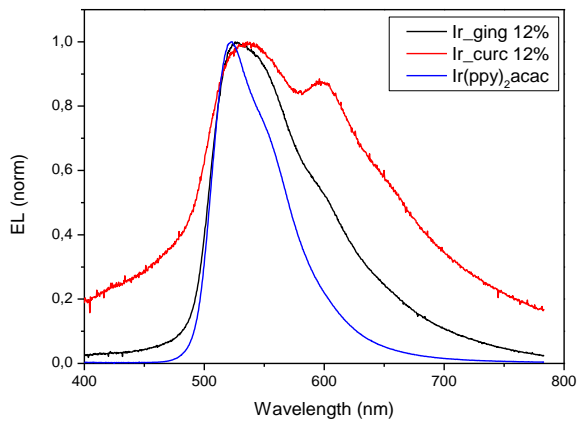


Figura 11: Spettri di elettroluminescenza normalizzati per dispositivi con 12% di complesso



Figura 12: a) OLED con Ir_ging 2%; b) OLED con Ir_ging 6%; c) OLED con Ir_ging 12%

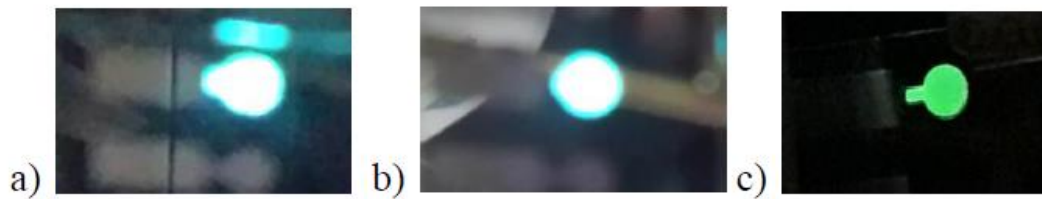


Figura 13: a) Device Ir_curc 2%; b) Device Ir_curc 6%; c) Device Ir_curc 12%

Valutando le curve I vs. V dei dispositivi realizzati, si evince che i dispositivi impieganti strati drogati con il 2% di complesso presentano correnti più elevate rispetto ai dispositivi con il 6% e 12%. Tale fenomeno può essere riconducibile alla minore quantità di materiale elettroluminescente nello strato emissivo, la cui conseguenza è una minore trasformazione della corrente applicata in luce emessa e quindi maggiore densità di corrente del dispositivo.

I dispositivi realizzati mostrano una intensa elettroluminescenza nella regione del verde, riconducibile ai complessi a base di iridio. Si osserva un massimo di elettroluminescenza che subisce un red-shift all'aumentare della percentuale di complesso nella struttura host-guest, causato probabilmente dalla formazione di aggregati nel film emissivo.

L'effetto di aggregazione risulta maggiormente evidente nei dispositivi a base del complesso Ir_Curc, in cui si osserva un red-shift di 27 nm passando dal dispositivo al 2% a quello al 12% di complesso emissivo. Questo dato sperimentale dimostra che le molecole di Ir_Curc tendono ad aggregare più facilmente rispetto alle molecole di Ir_Ging e Ir(ppy)₂acac. Probabilmente, il maggiore ingombro sterico delle 2 catene aromatiche presenti nelle molecole di Ir_Curc favorisce maggiormente il processo di aggregazione.

L'aggregazione si traduce anche in una riduzione delle prestazioni dei dispositivi. È possibile infatti osservare una riduzione della luminescenza massima e dell'efficienza dei dispositivi all'aumentare della percentuale di complesso per i dispositivi a base di Ir_Curc.

Per i dispositivi a base di Ir_Ging invece, tale effetto è meno marcato e si osserva solo una riduzione della luminescenza massima, mentre l'efficienza aumenta all'aumentare della percentuale di complesso.

In generale, si osserva che le prestazioni dei dispositivi a base di Ir_Ging risultano superiori a quelle dei dispositivi a base di Ir_Curc, a conferma del minor grado di aggregazione nei film a base di Ir_Ging.

Osservando gli spettri di elettroluminescenza dei dispositivi a base di Ir_Ging ed Ir_Curc, si osserva inoltre un picco di emissione aggiuntivo oltre a quello principale, spostato a lunghezze d'onda più alte. Anche questo risultato sperimentale è riconducibile alla formazione di aggregati nel film emissivo, ed infatti risulta più evidente nei dispositivi a base di Ir_Curc rispetto a quelli a base di Ir_Ging, e questo conferma quanto già affermato sulla maggiore tendenza del materiale Ir_Curc ad aggregare.

Una riduzione della percentuale di complessi nel sistema host-guest potrebbe comportare un minore effetto di aggregazione ed un miglioramento delle caratteristiche del dispositivo.

I dispositivi a base del complesso $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ mostrano prestazioni nettamente migliori rispetto ai dispositivi realizzati con i complessi di nuova sintesi (Ir_Curc ed Ir_Ging). L'assenza delle catene laterali sul legante β -dichetonico si traduce probabilmente in una minore tendenza all'aggregazione delle molecole di complesso. Si osserva quindi in tali dispositivi un aumento sia dell'efficienza sia della luminanza con l'aumentare della percentuale di dispositivo nel sistema host-guest.

Il differente legante β -dichetonico dei complessi sintetizzati non comporta solo una differenza nella tendenza ad aggregare della molecola, ma anche un effetto elettronico sulla lunghezza d'onda d'emissione e il relativo colore.

Il sostituito di tipo aromatico presente nella curcumina e nel 6-deidrogingerdione comporta un effetto di iper-coniugazione (batocromico), con conseguente spostamento nel rosso dell'emissione complessiva.

E' possibile valutare tale effetto osservando il plot delle coordinate CIE dei dispositivi realizzati.

I dispositivi a base di $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ mostrano delle coordinate CIE localizzate nella regione del verde. Queste coordinate si spostano verso il rosso nel caso dei dispositivi con Ir_Ging a causa dell'effetto del sostituito aromatico. Tale spostamento risulta ancora più evidente nel caso dei dispositivi a base di Ir_Curc a causa della presenza del doppio sostituito aromatico.

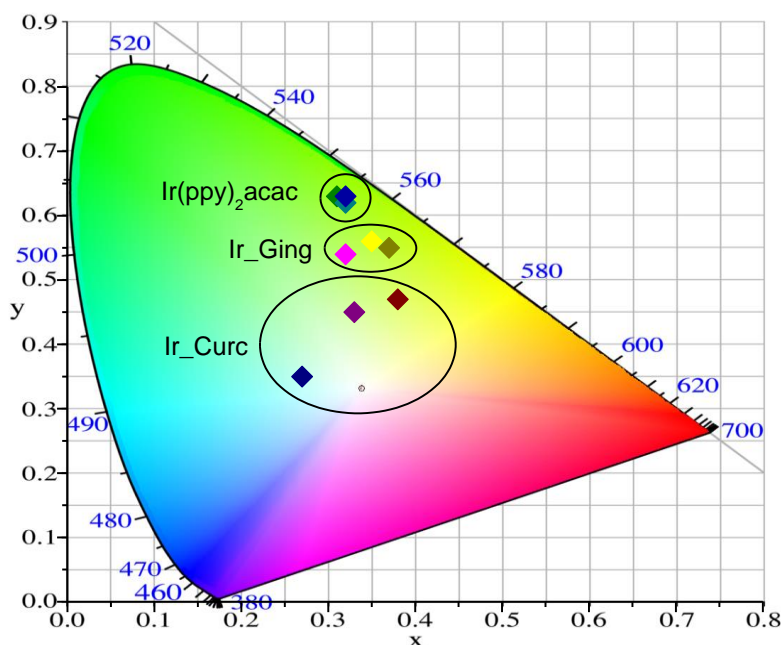


Figura 14: Coordinate CIE dispositivi realizzati presso il C.R. ENEA di Portici

2.3 Prove preliminari con complessi a base di zinco

A differenza dei complessi a base di iridio, i complessi dello zinco mostrano una emissione di fluorescenza e non di fosforescenza. Dispositivi OLED in cui vengono utilizzate piccole molecole fluorescenti come materiale emissivo, si basano su uno strato emissivo interamente composto da tale materiale fluorescente, a differenza di quanto visto per i materiali fosforescenti in cui il layer emissivo è composto da un sistema host-guest.

I complessi dello zinco sintetizzati risultano essere insolubili in tutti i solventi organici solitamente utilizzati per la deposizione di materiali organici, fatta eccezione per il DMSO.

I primi OLED sperimentati avevano la seguente struttura: ITO/PEDOT:PSS(HIL)/Zn complex/BCP/Alq₃/Ca/Ag, depositando quindi i complessi a base di zinco a partire da una soluzione a base di DMSO. Purtroppo, i dispositivi realizzati sono risultati essere in cortocircuito, in quanto il DMSO utilizzato nella fase di deposizione dei complessi dello zinco ha comportato la parziale solubilizzazione degli strati di PEDOT:PSS, con conseguenze drastiche sulla struttura globale del dispositivo.

In alternativa alla deposizione da soluzione con DMSO, sono stati fatti dei tentativi di evaporazione termica in camera da vuoto dei nuovi materiali emissivi. E' stato testato il materiale PhenZnCurc, che risulta essere quello con la maggiore resa di fotoluminescenza. Nello specifico, è stata fatta una preliminare caratterizzazione termica nel materiale con tecnica DSC (differential scanning calorimetry) ed è stato eseguito un confronto con l'Alq₃, molecola emissiva fluorescente molto ben conosciuta.

Dal grafico della misura DSC, si evince che l'Alq₃ e il complesso sintetizzato non mostrano grosse differenze in termini di comportamento termico; pertanto, sono state effettuate delle prove di evaporazione del complesso dello zinco utilizzando come parametri di riferimento quelli normalmente utilizzati per l'Alq₃.

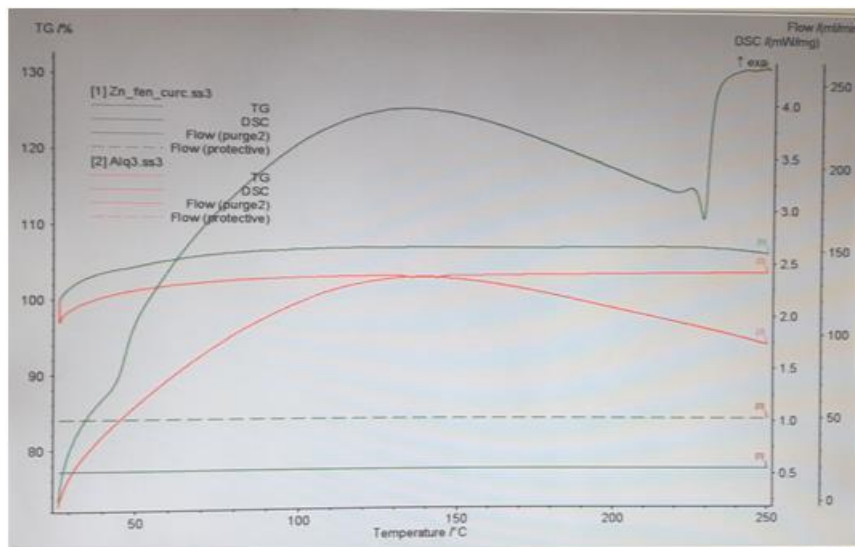


Figura 15: Caratterizzazione DSC del complesso dello zinco

La struttura OLED realizzata con tecnica da evaporazione è la seguente:

ITO/PEDOT:PSS (HIL)/NPD (40 nm)/Emitting Layer (25 nm)/BCP (9 nm)/Alq₃ (10 nm)/Ca/Ag.

Il dispositivo, il cui spettro di elettroluminescenza è riportato nella figura seguente, presenta una fotoluminescenza massima pari a 230 cd/m² a 7 V.

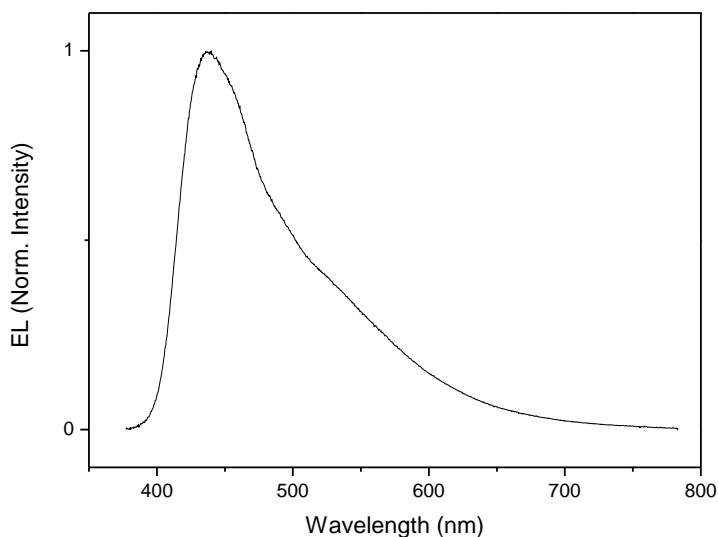


Figura 16: Spettro di elettroluminescenza dispositivo ITO/PEDOT:PSS/NPD/ComplessoZinco/BCP/Alq₃/Ca/Ag

Purtroppo, il picco predominante di questo dispositivo è nella regione del blu ed è dovuto all'emissione dello strato di NPD, che viene solitamente utilizzato come strato trasportatore di lacune ma che presenta anche una emissione nel blu.

Si osserva anche una leggera spalla nella regione del verde (tra 510 nm e 570 nm), riconducibile probabilmente all'emissione da parte del complesso dello zinco.

La spiegazione di tale emissione può risiedere nel piccolo spessore dello strato realizzato mediante evaporazione del complesso di zinco, spessore che risulta essere non sufficiente per permettere la ricombinazione di un gran numero di elettroni e lacune nello strato del complesso di sintesi, e quindi dare maggiore evidenza alla sua emissione.

Per testare un materiale depositato mediante evaporazione termica in vuoto sono necessarie quantità elevate rispetto a quelle necessarie per deposizione mediante tecnica spin coating; pertanto, testare l'evaporazione di un materiale di sintesi risulta essere un processo complicato e laborioso.

3. Conclusioni

Le prestazioni di un OLED sono estremamente sensibili a molteplici aspetti. I fattori sterici, morfologici ed elettronici dei materiali impiegati nei vari strati che lo compongono vanno valutati sinergicamente nella progettazione di un dispositivo.

I livelli energetici, e quindi la lunghezza d'onda di emissione, di una piccola molecola elettroluminescente possono essere modulati agendo sulla struttura molecolare. I fattori sterici e morfologici risultano più difficili da controllare. Purtroppo, non si ha ampia disponibilità di metodi affidabili per valutare a priori come un materiale possa impacchettarsi in un film sottile. Le variazioni strutturali infatti possono comportare variazioni nella capacità della molecola di aggregare e/o formare film uniformi. Gli effetti di aggregazione sulla molecola emissiva si traducono spesso in una riduzione delle prestazioni dei dispositivi per effetti di quenching.

Nel caso degli OLED realizzati in questo lavoro, i nuovi materiali sintetizzati presentano un legante di tipo naturale che riteniamo essere un buon punto di partenza per materiali maggiormente funzionali e a basso costo. I complessi preparati sono elettroluminescenti nella regione del verde, e le prestazioni risultano essere ridotte dalla tendenza dei materiali sintetizzati a formare aggregati nel film emissivo.

Le prestazioni degli OLED impieganti materiali basati su nuovi leganti β -dichetonici potranno essere migliorate attraverso la modulazione degli fattori prima ricordati, generati dai materiali stessi.

Per quanto riguarda gli OLED basati sui complessi a base di zinco, sono necessarie modifiche strutturali nei materiali per migliorarne la solubilità, oppure è necessario riuscire a produrre quantità maggiori di materiali per poter mettere a punto la deposizione mediante evaporazione termica. Solo in tal modo si potranno testare più efficacemente le potenzialità di questi materiali sintetizzati.