



## Ricerca di Sistema elettrico

Prototipi di sorgenti luminose OLED  
realizzate con materiali organici, impieganti  
anche materiali elettroluminescenti bio-  
ispirati, per future applicazioni in edifici  
intelligenti

M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini

PROTOTIPI DI SORGENTI LUMINOSE OLED REALIZZATE CON MATERIALI ORGANICI, IMPIEGANTI ANCHE MATERIALI ELETTROLUMINESCENTI BIO-ISPIRATI, PER FUTURE APPLICAZIONI IN EDIFICI INTELLIGENTI

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

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

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

Tematica di ricerca: "Edifici intelligenti"

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

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 ANALISI MORFOLOGICA DELLO STRATO ATTIVO.....	7
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI DISPOSITIVI OLED IMPIEGANTI COMPLESSI A BASE DI IRIDIO.....	11
3. CONCLUSIONI.....	16

## Sommario

Nell'ambito della ricerca sull'elettronica organica, ed in particolare sui diodi organici ad emissione di luce (OLED, organic light emitting diode), si sta affermando un filone di attività che mira a rendere questi dispositivi con impatto ambientale sempre più basso. Infatti, sempre maggiore attenzione viene rivolta a quella che viene chiamata elettronica "verde", per indicare il rispetto verso l'ambiente che ispira tutti gli aspetti del settore, a partire dall'ideazione dei prodotti, alla produzione, alle materie prime e ai materiali di processo, al consumo energetico durante l'utilizzo, fino alla gestione del fine-vita.

Riguardo lo studio degli OLED, ed in particolare dei materiali con cui realizzarli, si stanno studiando e sviluppando nuove sostanze da impiegare per i vari strati che li compongono, e specialmente per lo strato in cui la luce viene generata per elettroluminescenza, per ottenere dispositivi con caratteristiche sempre migliori in termini sia di efficienza e intensità della radiazione emessa sia di eco-compatibilità. Grazie alle grandissime possibilità di "design" nella sintesi dei composti organici, per poterne modificare in maniera controllata le proprietà elettriche, ottiche, meccaniche, ecc., si stanno sviluppando nuove molecole di cui è possibile 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, volta alla realizzazione di OLED ad alte prestazioni, e la collaborazione con il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II, che è in grado di sintetizzare nuovi materiali elettroluminescenti organici ispirati alla natura. L'utilizzo di materiali naturali o bio-ispirati, quindi potenzialmente sostenibili, è uno degli aspetti che i ricercatori stanno sviluppando per migliorare bio- ed eco-compatibilità dei dispositivi elettronici.

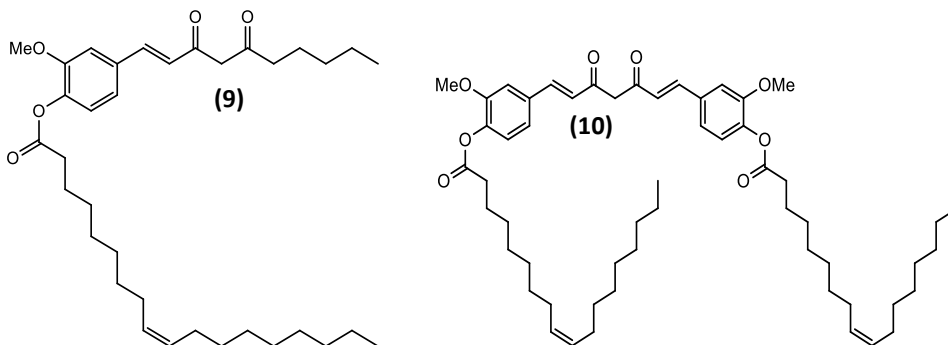
Per questo lavoro, sono stati sintetizzati dei complessi a base di iridio e zinco con leganti  $\beta$ -diketonici ( $O^{\wedge}O$ ) estratti da piante del genere Ginger. I materiali a base di iridio sono stati sperimentati quali strati emissivi in sistemi di tipo host-guest in strutture OLED tradizionali. In particolare, sono stati realizzati due differenti gruppi di dispositivi aventi spessori differenti dello strato attivo, e confrontate le loro prestazioni. Tutti i dispositivi preparati hanno mostrato una intensa emissione nel verde, riconducibile ai complessi sintetizzati, con un lieve miglioramento delle caratteristiche osservate con il diminuire dello spessore e della rugosità dello strato attivo.

## 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 nel PAR 2017 del Laboratorio ENEA SSPT-PROMAS-NANO nel Centro Ricerche ENEA Portici. Sono stati realizzati e caratterizzati dispositivi OLED utilizzando complessi elettroluminescenti fosforescenti di nuova sintesi a base di iridio(III) e zinco(II), sviluppati presso il DSC-UniNA impiegando leganti estratti dalle piante del genere Ginger (*Curcuma Longa* e *Zingiber Officinale*), rispettivamente curcumina (o curcuma) e 6-deidrogingerdione (o zenzero).

Obiettivo per tali materiali era che presentassero una maggiore solubilità rispetto ai materiali studiati precedentemente, quindi fossero più facilmente processabili per ottenere film sottili da impiegare negli OLED, con il vincolo che le modifiche strutturali apportate che non influissero sulle proprietà optoelettroniche e sulle prestazioni dei dispositivi. Sono state quindi messe a punto delle procedure sintetiche per inserire catene alifatiche (acido oleico) sulla curcumina e sul 6-deidrogingerdione. Sia i ligandi **(9-10)** che i relativi complessi con l'iridio(III) **(11-12)** sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala, e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. E' stata inoltre eseguita l'analisi delle proprietà fotofisiche sia in soluzioni diluite sia su film sottile mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. Per quanto riguarda la sintesi di complessi con metalli bio-compatibili, seguendo un approccio analogo al precedente, è stata sintetizzata una 9,10-fenantrolina funzionalizzata con una catena alifatiche mediante reazione con l'1-bromo-*n*-undecano **(13)**; questa è stata impiegata per preparare il relativo complesso con lo zinco(II) **(14)**.



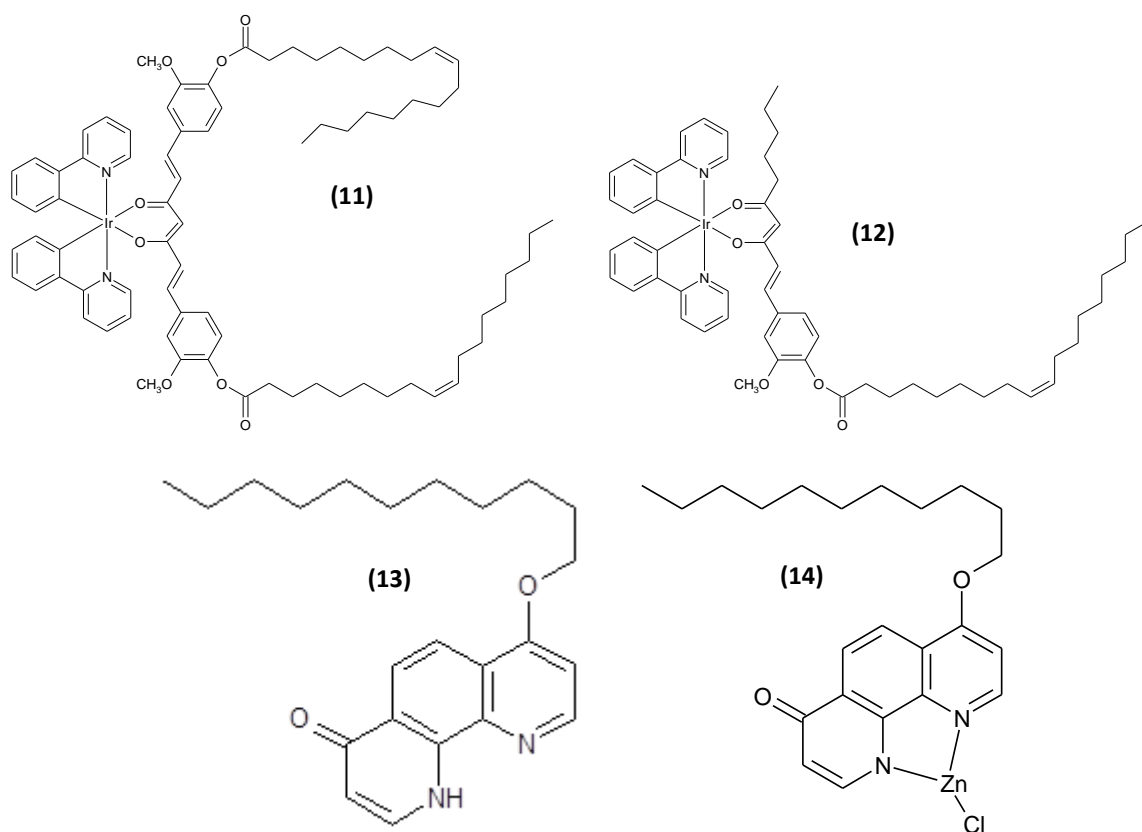


Figura 1: Molecole sintetizzate presso il DSC-UniNA nel corso del trimestre

Nel presente rapporto vengono riportati i risultati della messa a punto delle deposizioni dei film a base dei nuovi materiali impieganti iridio e degli OLED realizzati con questi materiali.

## 2. Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Realizzazione dispositivi OLED con complessi a base di iridio

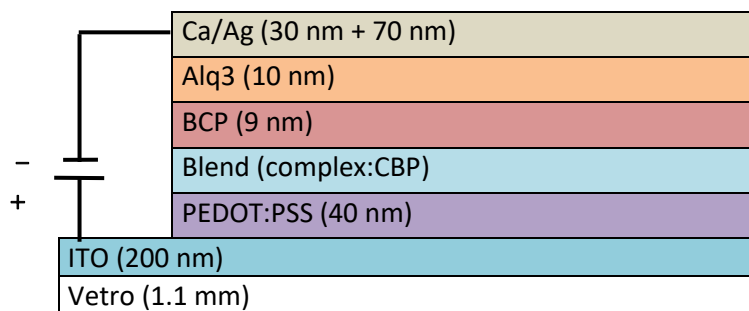
I materiali sintetizzati sono stati utilizzati come materiali emissivi in dispositivi OLED con la seguente struttura multi-strato: ITO/PEDOT:PSS/Strato emissivo/BCP/Alq<sub>3</sub>/Ca/Ag.

L'anodo, a base di ITO (ossido di indio e stagno), è stato ottenuto a partire da substrati commerciali di vetro/ITO. I substrati sono stati preventivamente lavati con acqua e detergente Deconex a 80°C in sonificatore, e successivamente risciacquati con sola acqua, acetone ed infine isopropanolo. Le geometrie degli anodi sono state ottenute mediante fotolitografia ed attacco chimico in umido. Quindi, la superficie del ITO patternato è stata sottoposta ad un trattamento UV/ozono di 5' per migliorare la qualità della

deposizione dello strato successivo. E' stato depositato uno strato di PEDOT:PSS che funge da iniettore di lacune (HIL), attraverso tecnica spin coating (3000x500x30s) a partire da soluzione acquosa commerciale (spessore dello strato ottenuto di circa 40 nm). I campioni sono stati poi 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 tra 30 e 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 guest viene miscelato con un materiale "host" che funga anche da efficiente trasportatore di carica e di energia verso il guest, e così permettere un'efficace generazione della luce.

Per i dispositivi qui sperimentati, la miscela (blend) di host-guest è stata preparata in soluzione di clorobenzene (10 mg/ml), 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 Alq<sub>3</sub> (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 \*10<sup>-7</sup> mbar). In figura 2 è riportata la successione degli strati negli OLED realizzati.



**Figura 2: Struttura multistrato degli OLED preparati**

## 2.2 Analisi morfologica dello strato attivo

In Tabella 1 sono riportate le caratteristiche di spessore e rugosità dei doppio strato HIL/Strato emissivo, in cui quest'ultimo è stato depositato a due differenti velocità di spin coating.

Tabella 1: Caratteristiche morfologiche di HIL/Strato emissivo

Strati	Spessore (nm) (2500 rpm, 500 rpm/s)	Rugosità (Sq nm) (2500 rpm, 500 rpm/s)	Spessore (nm) (3500 rpm, 500 rpm/s)	Rugosità(Sq nm) (3500 rpm, 500 rpm/s)
HIL/Ir_Ging 2%	87.3	14.4	70.1	6.3
HIL/Ir_Ging 6%	91.0	8.2	73.4	8.8
HIL/Ir_Ging 12%	77.3	8.2	70.6	6.5
HIL/Ir_Curc 2%	78.7	10.4	65.5	5.9
HIL/Ir_Curc 6%	81.7	12.2	69.0	5.5
HIL/Ir_Curc 12%	71.0	9.4	64.9	6.2

La caratterizzazione profilometrica dei layer realizzati a 2500 rpm è stata riportata nel precedente report; qui è riportata la caratterizzazione dei layer ottenuti a 3500 rpm.

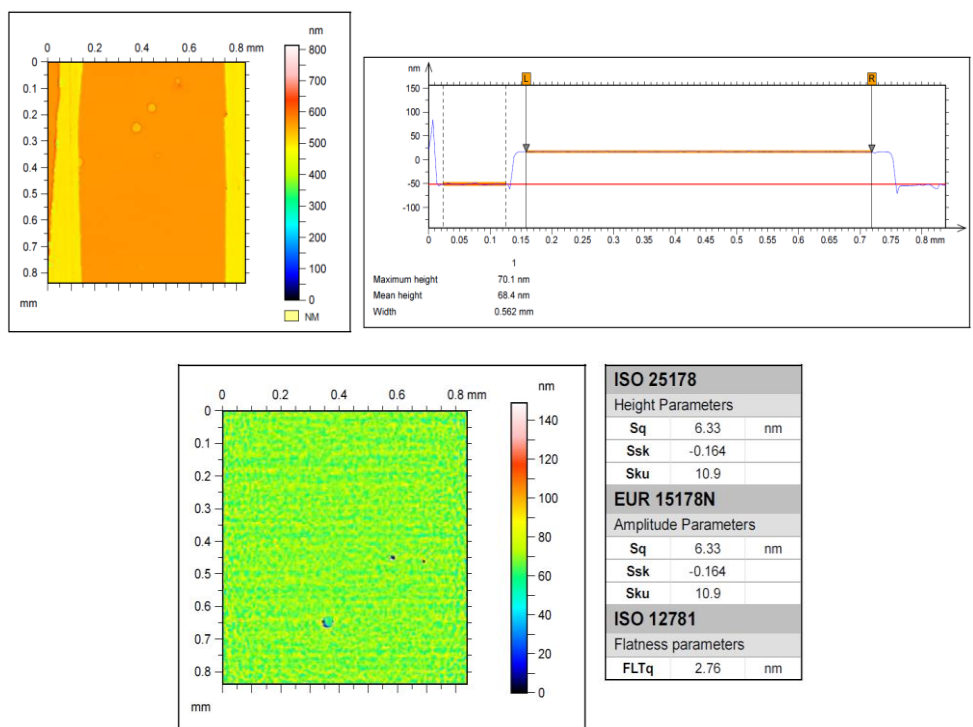


Figura 3: Caratterizzazione profilometrica bilayer HIL/CBP:Ir\_Ging 2%



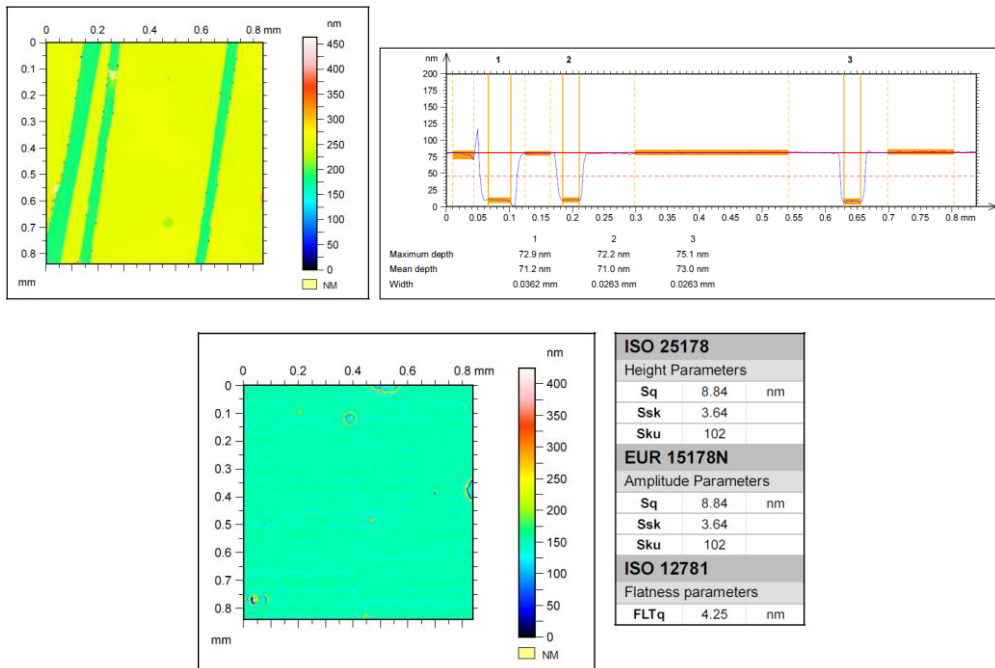


Figura 4: Caratterizzazione profilometrica bilayer HIL/CBP:Ir\_Ging 6%

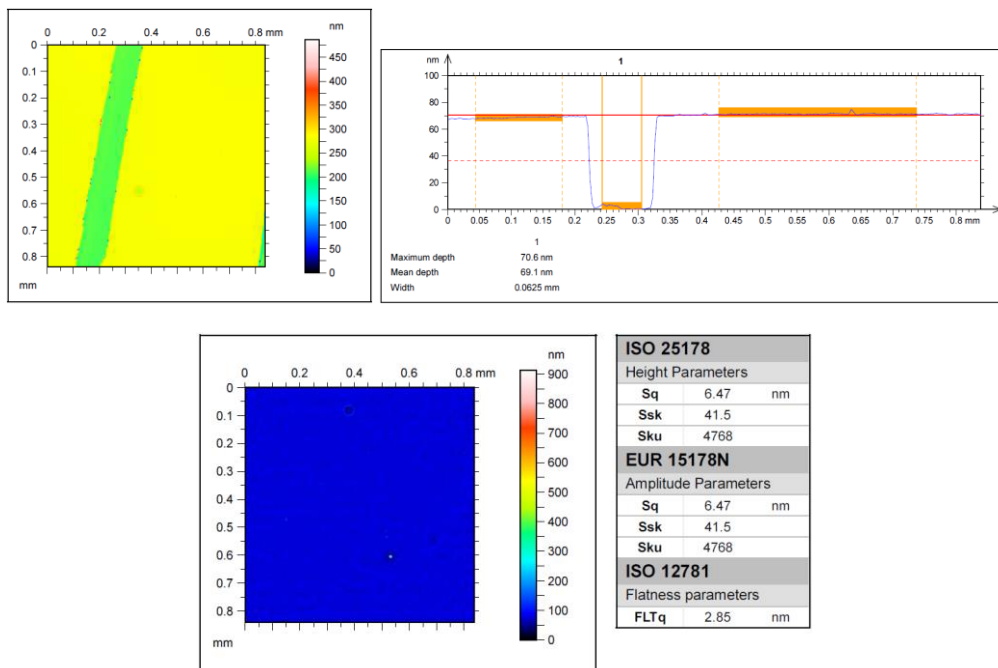


Figura 5: Caratterizzazione profilometrica bilayer HIL/CBP:Ir\_Ging 12%

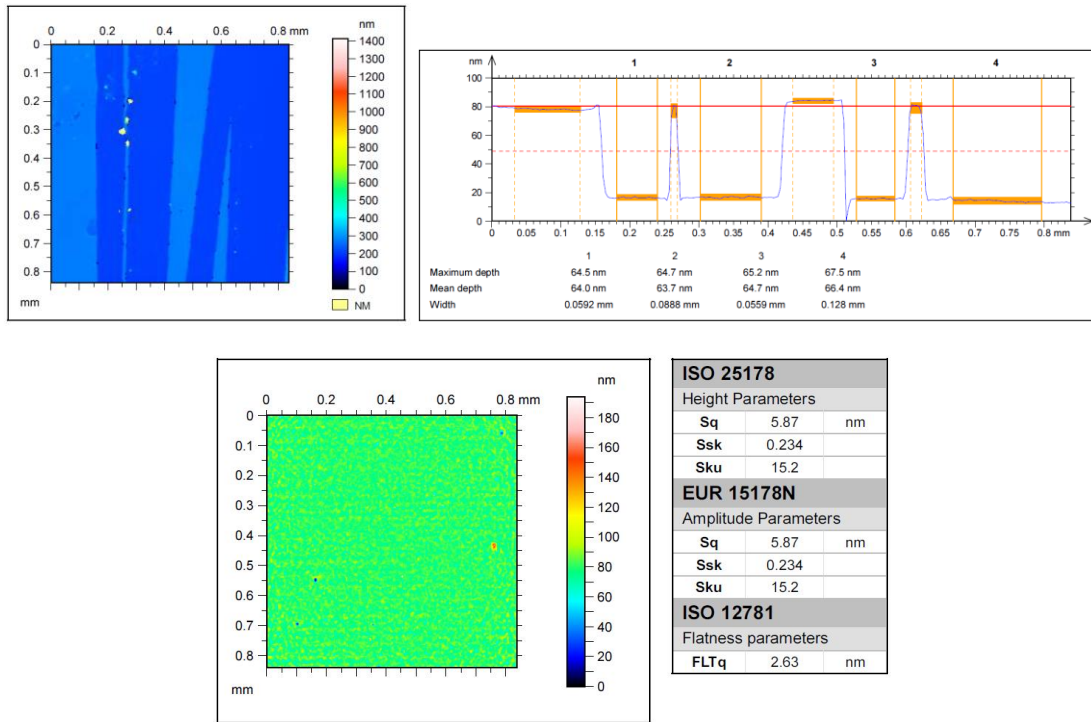


Figura 6: Caratterizzazione profilometrica bilayer HIL/CBP:Ir\_Curc 2%

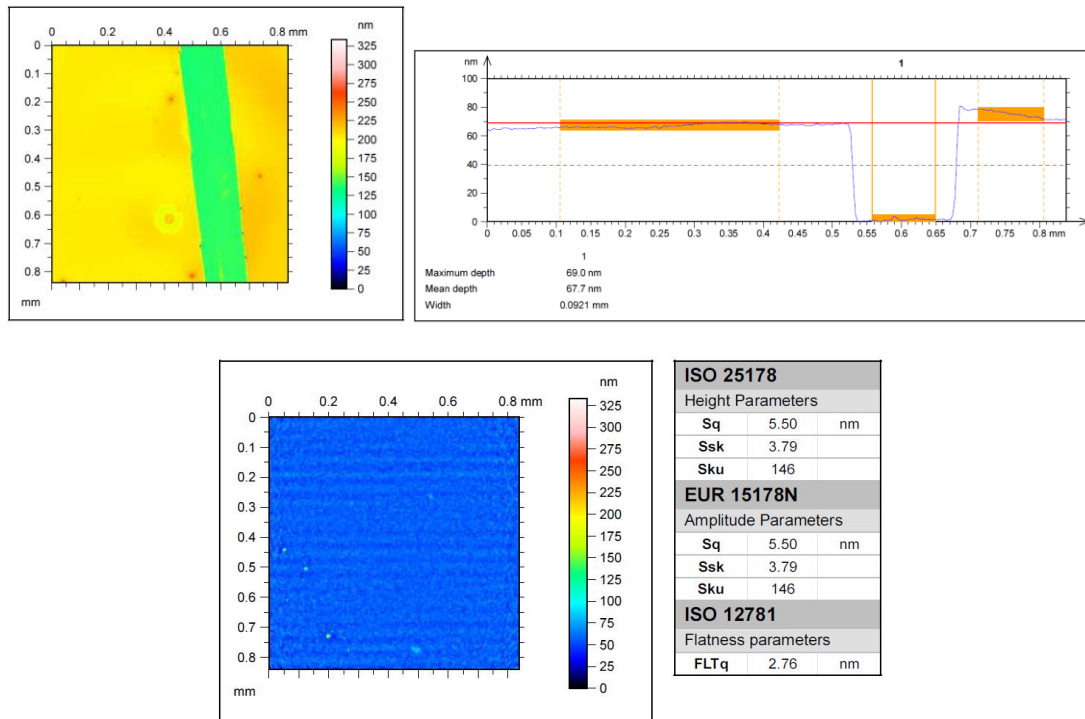
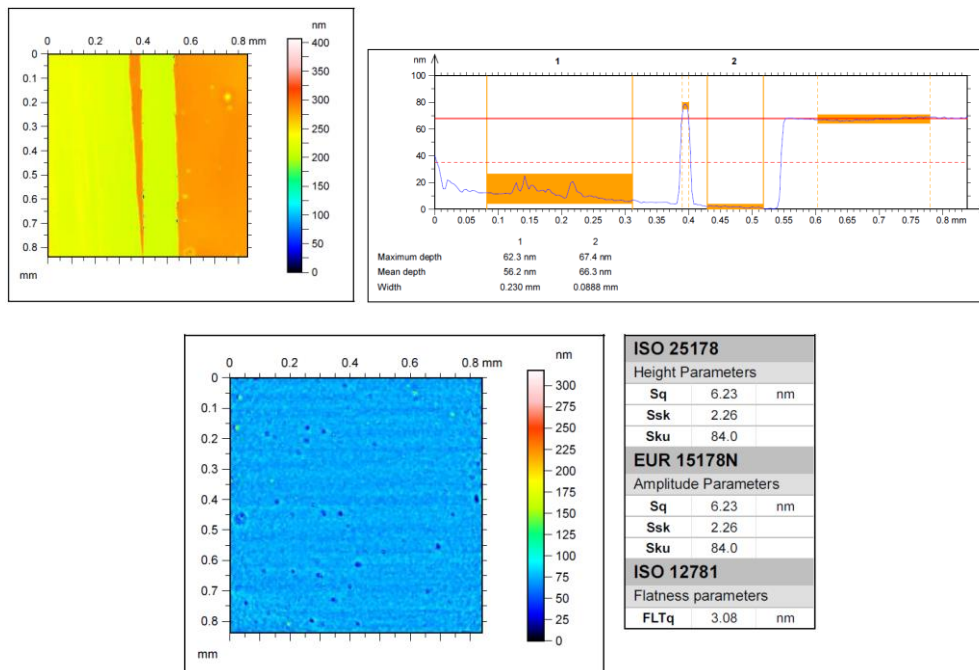


Figura 7: Caratterizzazione profilometrica bilayer HIL/CBP:Ir\_Curc 6%



**Figura 8: Caratterizzazione profilometrica bilayer HIL/CBP:Ir\_Curc 12%**

Dall'analisi profilometrica è possibile dedurre che le blend preparate con CBP ed i complessi di iridio permettono di ottenere film omogenei e di buona qualità. In particolare è possibile osservare una riduzione dello spessore all'aumentare delle velocità alla quale si effettua lo spin coating, oltre che una riduzione della rugosità del film. Uno strato emissivo più sottile e meno rugoso potrebbe influenzare positivamente le performance dei dispositivi.

### 2.3 Caratterizzazione dei dispositivi OLED impieanti 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 fotodiode 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.

La tabella 2 riassume le caratteristiche elettro-ottiche degli OLED realizzati depositando lo strato attivo a 3500 rpm e, per confronto, anche le caratteristiche dei dispositivi con strato depositato a 2500 rpm (report precedente).

**Tabella 2: Caratteristiche elettro-ottiche degli OLED realizzati**

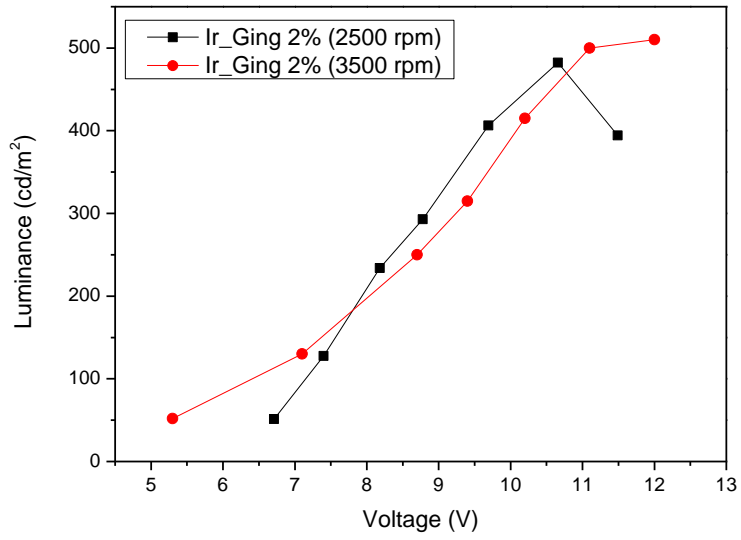
Strato emissivo	Lum. Max (cd/m <sup>2</sup> )	Eff. max (cd/A)	Power Efficiency max (lm/W)	Lum. Max (cd/m <sup>2</sup> )	Eff. max (cd/A)	Power Efficiency max (lm/W)
	2500 rpm / 500 rpm/s			3500 rpm / 500 rpm/s		
Ir_Ging (2%)	482 @ 10.7V	0.14 @ 9.7V	0.052 @ 8V	510 @ 12V	0.17 @ 11.1	0.063 @ 7.1V
Ir_Ging (6%)	491 @ 11.2V	0.19 @ 9.6V	0.061 @ 9.6V	530 @ 12.3V	0.20 @ 9.1V	0.06 @ 9.1V
Ir_Ging (12%)	336 @ 13 V	0.34 @ 11V	0.11 @ 10.15V	375 @ 15V	0.35 @ 11.2V	0.13 @ 11.2V
Ir_Curc (2%)	210 @ 7.6V	0.18 @ 7.6V	0.076 @ 7.6V	238 @ 8.6V	0.19 @ 8.6V	0.09 @ 7.2 V
Ir_Curc (6%)	143.7 @ 11.5V	0.17 @ 11.5V	0.046 @ 11.5V	115 @ 11.5 V	0.21 @ 11.5V	0.039 @ 11.5
Ir_Curc (12%)	116 @ 14.4V	0.15 @ 10.2V	0.045@10.2	136 @ 15V	0.14@10.3V	0.051 @ 10.3V

Nei grafici seguenti sono confrontate le curve di elettroluminescenza dei dispositivi per le due differenti velocità di deposizione, che hanno causato differenti spessori degli strati emissivi. Tutti i dispositivi fabbricati hanno mostrato una buona emissione nel verde, riconducibile ai complessi sintetizzati, con prestazioni emissive stabili nel tempo.

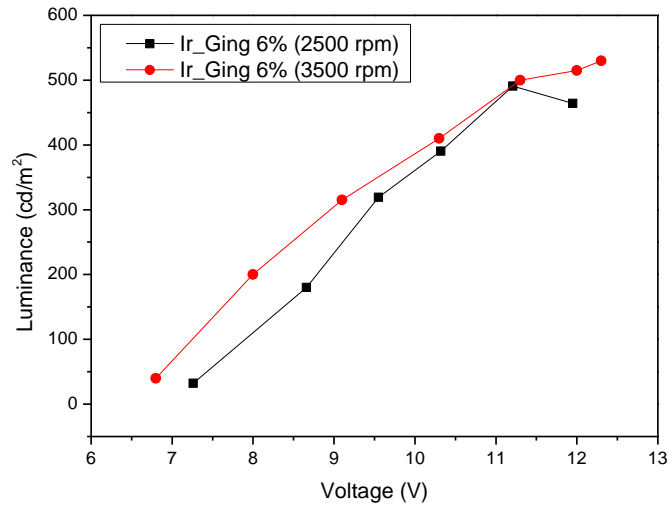
Anche per i dispositivi realizzati con strato emissivo depositato a 3500 rpm, cioè più sottile, una maggiore quantità di materiale guest tende a peggiorare le prestazioni dei dispositivi. Tale effetto è stato ricondotto alla tendenza ad aggregare dei complessi sintetizzati, che causano quindi quenching dell'emissione. Per tale motivo si è pensato di ridurre lo spessore dello strato emissivo, per valutare come questo possa influenzare le caratteristiche elettro-ottiche.

In generale, si osserva che la riduzione della rugosità, grazie ad una migliore processabilità dei materiali che così tendono meno a formare aggregati, ed uno spessore inferiore per lo strato emissivo, per la maggiore velocità di spinning nella deposizione, comportano un modesto miglioramento delle caratteristiche di luminanza, efficienza e stabilità dei dispositivi realizzati, grazie alla minor presenza di difetti.

Inoltre, i migliori dispositivi restano quelli con una minore percentuale del complesso, che in tal modo riesce a formare un minor numero di aggregati o a formarne di più piccoli, confermando quanto già osservato nei precedenti materiali e dispositivi.



**Figura 9: Curve EL-V dispositivi Ir\_Ging 2%**



**Figura 10: Curve EL-V dispositivi Ir\_Ging 6%**

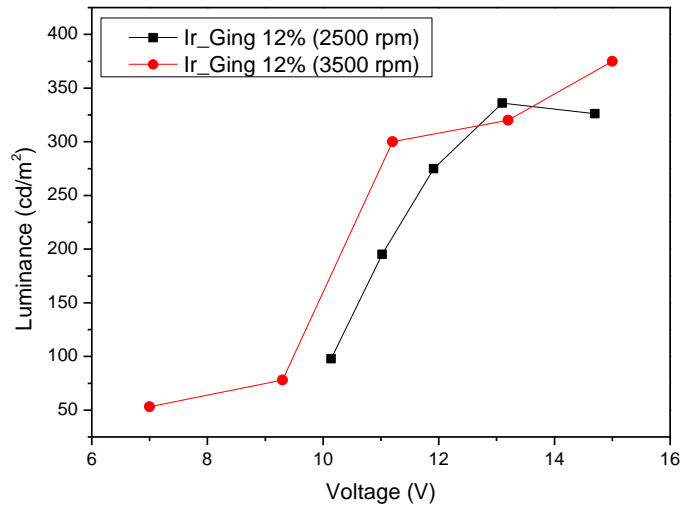


Figura 11: Curve EL-V dispositivi Ir\_Ging 12%

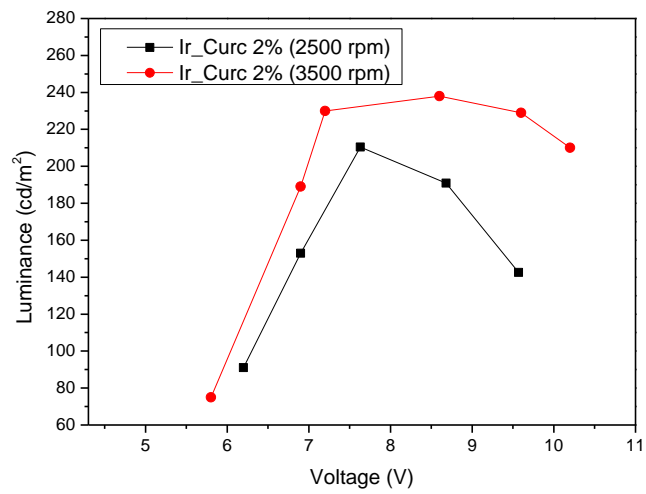
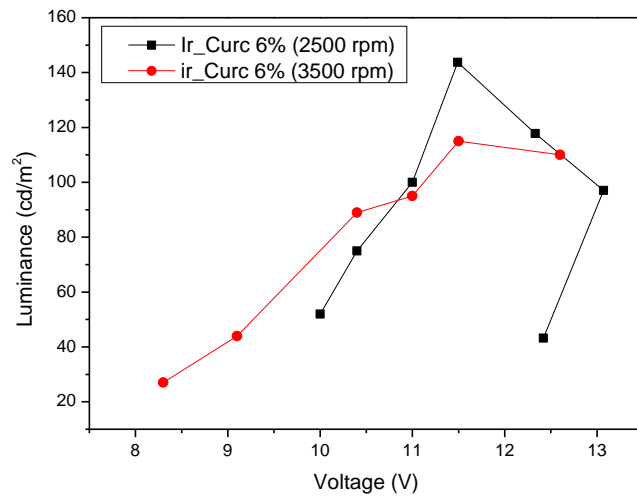
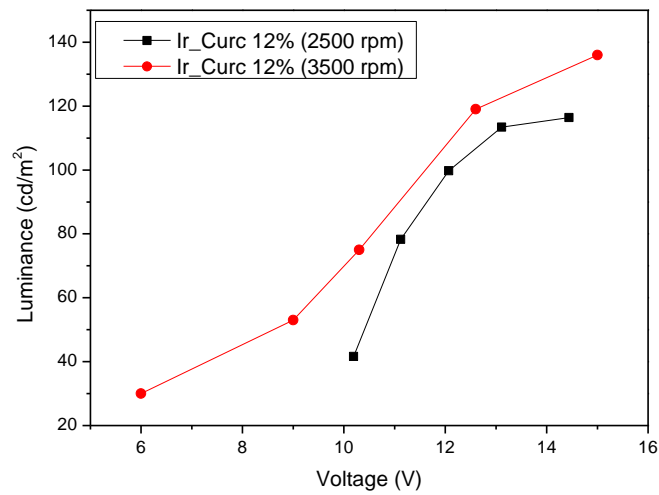


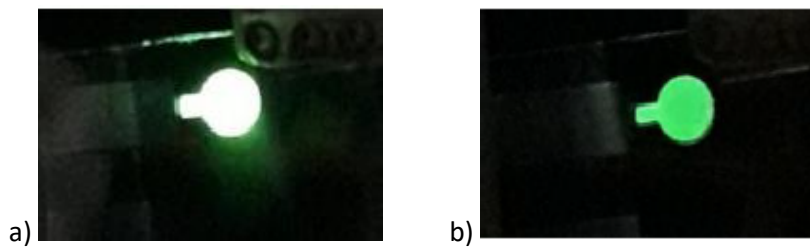
Figura 12: Curve EL-V dispositivi Ir\_Curc 2%



**Figura 13: Curve EL-V dispositivi Ir\_Curc 6%**



**Figura 14: Curve EL-V dispositivi Ir\_Curc 12%**



**Figura 15: OLED realizzati funzionanti: a) OLED con Ir\_ging 6%; b) OLED con Ir\_curc 12%**

### 3. Conclusioni

Sono stati realizzati OLED impieganti materiali di nuova sintesi per lo strato emissivo. Con l'obiettivo di realizzare dispositivi a basso costo, bio- ed eco-compatibili, tali materiali sono complessi a base di iridio e di zinco con leganti di origine naturale, curcumina e 6-deidrogingerdione, e con proprietà di fosforescenza. I materiali a base di iridio sono stati utilizzati in sistemi di tipo host-guest per lo strato emissivo degli OLED.

È stato effettuato uno studio morfologico dello strato emissivo, in funzione dei parametri di deposizione e di contenuto percentuale del materiale guest, e successivamente sono stati realizzati due differenti gruppi di OLED, per ciascun tipo di legante impiegato, e contenenti varie percentuali dei nuovi materiali.

Tutti i dispositivi fabbricati hanno mostrato una buona emissione nel verde, riconducibile ai complessi sintetizzati, con prestazioni emissive stabili, dimostrando che i complessi sintetizzati possono funzionare da materiali elettroluminescenti in sistemi host-guest.

Tuttavia, la tendenza all'aggregazione di tali molecole durante la deposizione limita le prestazioni dei dispositivi, con valori di luminanza ed efficienza non ancora utilizzabili per un uso diffuso di queste sostanze. Sulla base di quanto osservato, però, si può ipotizzare che piccole variazioni strutturali delle molecole potrebbero agevolare il loro impacchettamento in film sottili e quindi migliorare le prestazioni dei dispositivi.