



Ricerca di Sistema elettrico

## Sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi per applicazioni OLED

*P. Manini, V. Criscuolo, M. G. Maglione, P. Tassini, S. Aprano, C. Minarini*



## SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER APPLICAZIONI OLED

P. Manini, V. Criscuolo (Univ. di Napoli "Federico II", Dip. Sc. Chimiche)  
M. G. Maglione, P. Tassini, . Minarini (ENEA)  
S. Aprano (SESMAT S.r.l.)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

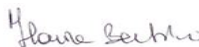
Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi

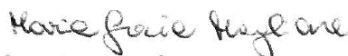
Obiettivo: Sviluppo di prodotti efficienti per l'illuminazione - Materiali e componenti utilizzati per l'emissione e la trasmissione della luce

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi per applicazioni OLED"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione



Responsabile scientifico UNINA: Paola Manini



Ringraziamenti:

Si ringraziano Anna De Girolamo per la collaborazione nella deposizione dei polimeri e Giuseppe Pandolfi per il patterning dell'ITO.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI TRIAZATRUOXENI 1A E 1B.....	5
2.2 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI OLED.....	10
2.2.1 <i>Strutture OLED semplici</i> .....	10
2.2.2 <i>Strutture OLED semplici con blend</i> .....	12
2.2.3 <i>Strutture OLED evolute con blend</i> .....	15
2.2.4 <i>Confronto tra gli OLED preparati</i> .....	19
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22
6 CURRICULUM VITAE.....	22

## Sommario

Per la fabbricazione di OLED (organic light emitting diode) con caratteristiche sempre migliori, in particolare con emissione intensa ed efficiente di luce blu, c'è necessità di esplorare nuovi materiali organici attivi.

Una famiglia molto interessante da questo punto di vista è quella dei triazatruxeni (TAT), che presentano generalmente fluorescenza blu e buona stabilità termica.

In questo lavoro sono stati sintetizzati due nuovi isomeri TAT. In particolare, uno dei essi è stato sperimentato nella realizzazione di vari tipi di OLED, con differenti strutture degli strati utilizzati, in cui lo strato attivo è formato dal nuovo TAT, da solo od in blend con un polimero, PVK o PFO.

I diversi tipi di dispositivi hanno funzionato quasi tutti, benché con prestazioni inferiori a quelle attese. Molto probabilmente, le blend provate non sono ottimali per fornire le migliori prestazioni dei materiali e dei dispositivi.

Si ritiene che continuare la sperimentazione con questi materiali, ed in generale con questa famiglia di TAT, possa essere comunque interessante, per le potenzialità che essi mostrano, sia per il colore della luce prodotta sia per la stabilità termica ed ambientale. È necessario, in ogni caso, ancora dedicare attività al miglioramento della struttura degli OLED in cui utilizzare tali materiali, per incrementare le prestazioni dei dispositivi ottenuti, in termini di luce generata ed efficienza.

## 1 Introduzione

Il Progetto di collaborazione con ENEA ha come obiettivo la realizzazione di OLED mediante l'impiego di nuovi triazatruxeni (TAT) opportunamente sintetizzati, caratterizzati da un'emissione nella regione blu del visibile. L'attività sperimentale è stata svolta presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II e, successivamente, presso il Centro Ricerche ENEA di Portici.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sintesi e caratterizzazione dei triazatruxeni 1a e 1b

La prima parte del lavoro sperimentale ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione spettroscopica di materiali organici innovativi emettenti nel blu, i triazatruxeni (TAT) **1a** e **1b**. Questa parte è stata svolta presso il Dip. di Scienze Chimiche-UniNA.

Per la sintesi è stata seguita una procedura precedentemente messa a punto dal gruppo di ricerca della Dott.ssa Manini e riportata in letteratura [1]. In particolare, trattando il 5,6-dimetossiindolo, disponibile in commercio, con il persolfato di sodio in mezzo acquoso acido è possibile ottenere in un unico stadio i due TAT isomerici **1aNH** e **1bNH**, il primo caratterizzato da una simmetria di tipo  $C_3$  e il secondo asimmetrico, isolati in miscela mediante centrifugazione (Figura 1). Al fine da migliorare la loro solubilità, la miscela dei due TAT è stata sottoposta ad *N*-alchilazione con 1-bromoundecano/KOH in DMSO anidro sotto flusso di argon. Dopo 18 ore, la miscela di reazione è stata estratta con cloroformio ed una soluzione acquosa di HCl 1.5 M, anidrificata e sottoposta a separazione cromatografica su gel di silice. Questo ha permesso di ottenere i due TAT **1a** e **1b** per la prima volta in forma pura ed in rese soddisfacenti.

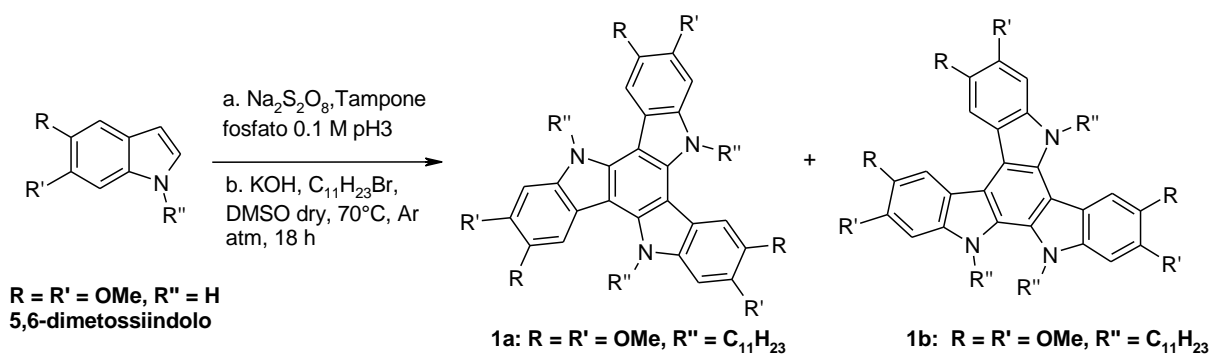


Figura 1. Sintesi di 1a e 1b a partire dal 5,6-dimetossiindolo.

I TAT isolati sono stati quindi caratterizzati mediante risonanza magnetica nucleare mono- e bidimensionale (1D e 2D NMR), spettrometria di massa, spettroscopia UV-visibile e di fluorescenza. È stato inoltre esaminato il comportamento termico di **1a** e **1b** mediante analisi termogravimetrica (TGA).

Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR (Figura 2a) del composto **1a** ha mostrato un semplice pattern di segnali dovuti alla simmetria della molecola. È possibile notare infatti due singoletti a  $\delta$  7.85 e 7.37 relativi ai protoni aromatici dell'anello indolico, un tripletto a  $\delta$  4.97 relativo ai protoni del gruppo etilenico della catena alifatica in  $\alpha$  all'azoto indolico, due singoletti a  $\delta$  4.01 e 4.00 relativi ai protoni del gruppo metossile, un multipletto a 1.83 relativo ai protoni del gruppo metilenico in  $\beta$  rispetto all'azoto indolico, un multipletto a  $\delta$  1.0-1.3 e un tripletto a  $\delta$  0.84 relativi ai protoni dei gruppi metilenici e metilici della catena alifatica. Lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR (Figura 2b) ha mostrato le otto risonanze del nucleo indolico nella regione dei carboni aromatici, due segnali a  $\delta$  57.5 e 56.4 relativi ai carboni dei gruppi metossilici, e nella regione a campi alti le risonanze della catena alifatica.

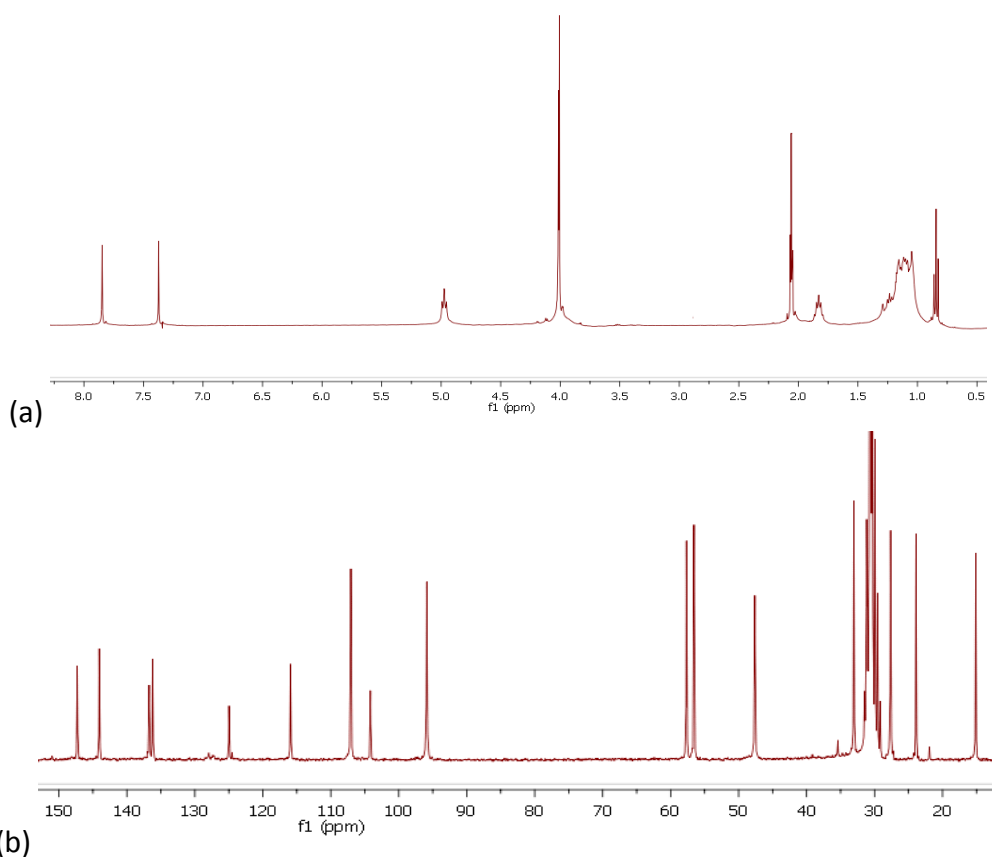
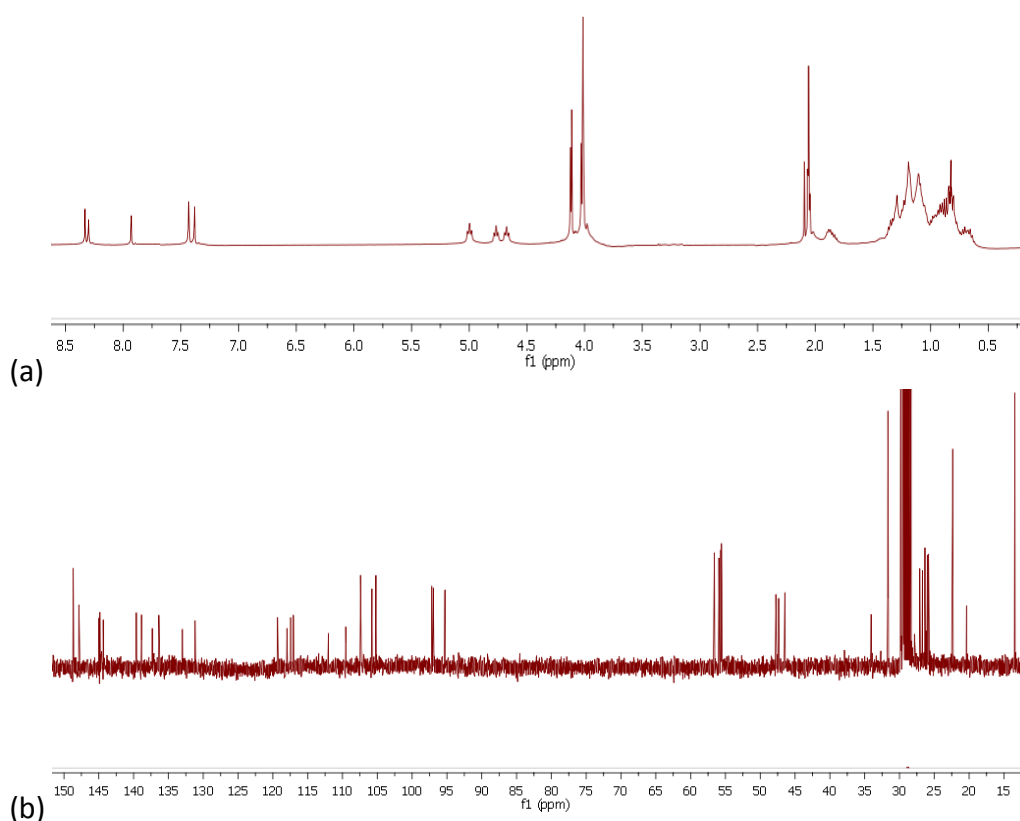


Figura 2. Spettri  $^1\text{H}$  (a) e  $^{13}\text{C}$  (b) NMR (acetone- $d_6$ ) di **1a**.

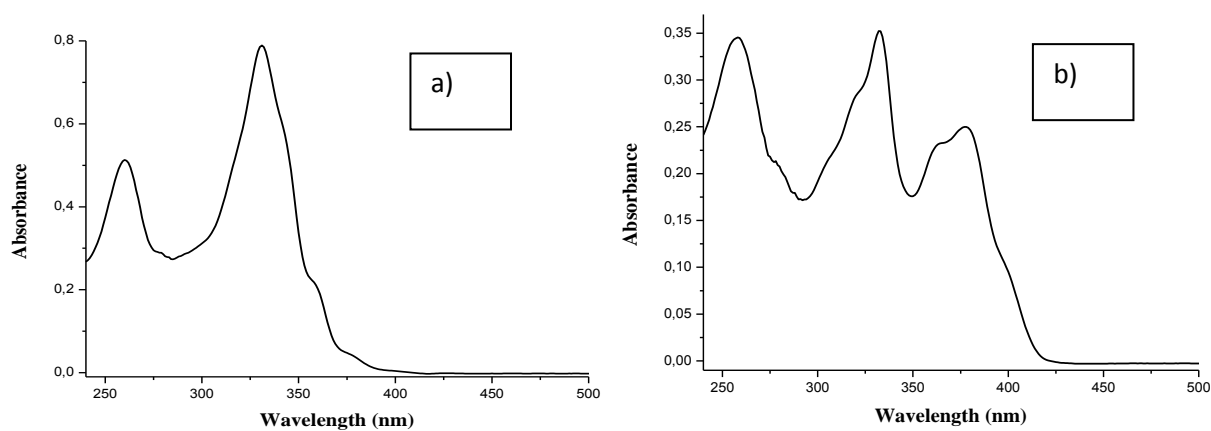
Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR del composto **1b** (Figura 3) appaiono più complessi rispetto a quelli del composto **1a** a causa dell'asimmetria della molecola. In particolare, lo spettro  $^1\text{H}$  NMR ha mostrato cinque singoletti a  $\delta$  8.33, 8.30, 7.93, 7.43 (due protoni) e 7.38, tre tripletti a  $\delta$  4.99, 4.77 e 4.67 relativi ai protoni gruppo metilenico della catena laterale, quattro singoletti a  $\delta$  4.12 (3H), 4.11 (3H), 4.03 (3H) e 4.02 ( $2 \times 3\text{H}$ ) relativi ai protoni dei gruppi metossilici, un multipletto a  $\delta$  1.4-0.6 relativo ai protoni dei gruppi metilenici e metilici della catena alifatica. Lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ha mostrato le risonanze di tre unità indoliche.



**Figura 3. Spettri  $^1\text{H}$  (a) e  $^{13}\text{C}$  (b) NMR (acetone- $d_6$ ) di 1b.**

L'analisi di massa effettuata con la tecnica Laser Desorption Ionization (LDI) ha mostrato per entrambi i composti il picco relativo allo ione pseudomolecolare a  $m/z$  988, confermandone la struttura.

Le proprietà ottiche dei TAT sintetizzati sono state studiate mediante spettroscopia UV-visibile e fluorescenza, sia in soluzioni diluite in THF ( $1 \times 10^{-5}$  M) sia in film sottile su quarzo (Figure 4, 5 e 6). In Tabella 1 sono riassunti i dati foto-fisici di **1a** e **1b**.



**Figura 4. Spettri di assorbimento UV-visibile di 1a (a) e 1b (b) in soluzione di THF.**

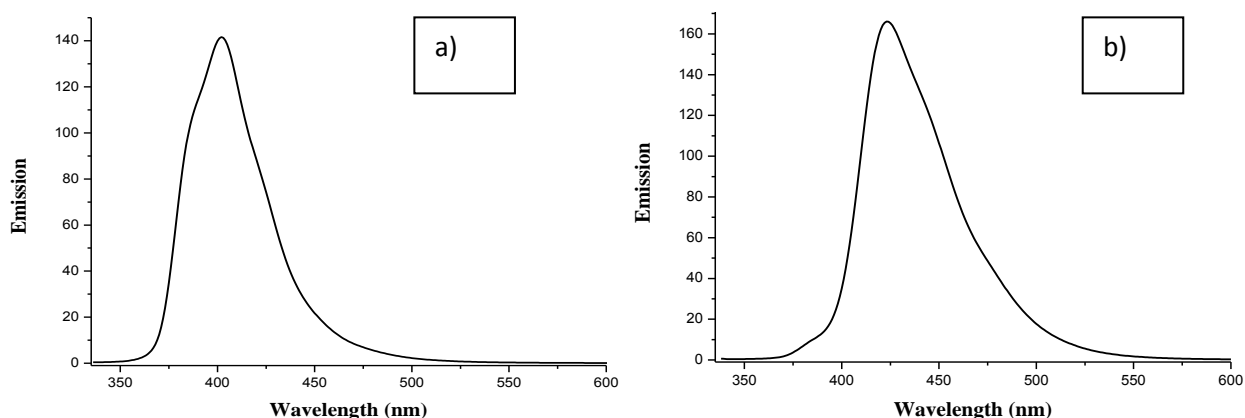


Figura 5. Spettri fluorescenza di 1a (a) e 1b (b) in soluzione di THF.

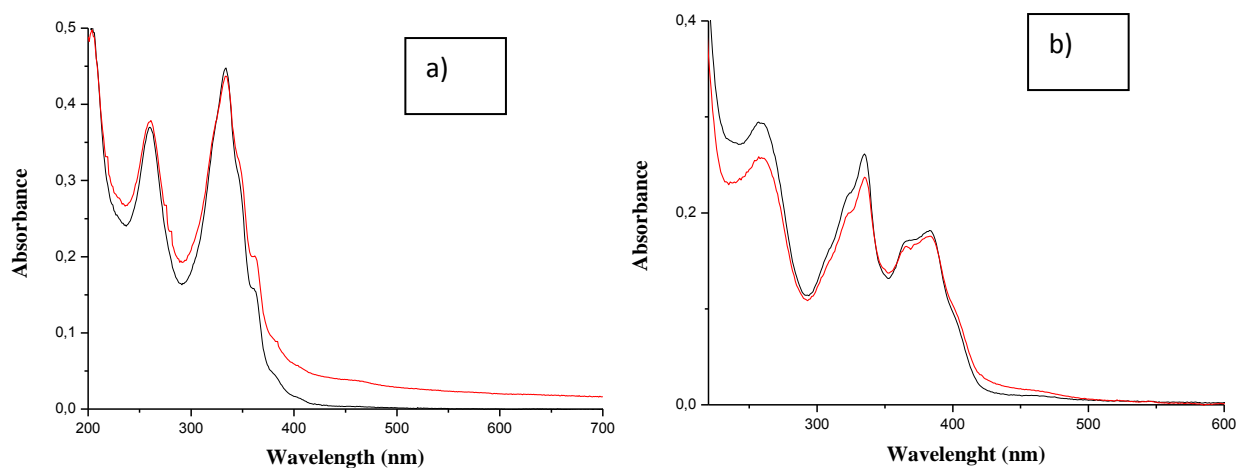


Figure 6. Spettri di assorbimento di film sottili di 1a (a) e 1b (b) su quarzo, prima (traccia nera) e dopo annealing (traccia rossa).

**Tabella 1. Dati foto-fisici di TAT 1a e 1b in soluzione e in film.**

Composto	$\lambda_{max}$ , nm (log $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ , nm (film)	$\lambda_{em}$ , nm ( $\lambda_{ex}$ )	$\Phi$ (%) <sup>(a)</sup>	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>(b)</sup> soluzione/film
<b>1a</b>					
THF	260, 331 (4.90), 340 (sh), 355 (sh), 371 (sh)	260, 334, 344 (sh), 361 (sh)	402 (331)	27	3.15/3.08
<b>1b</b>					
THF	257, 323 (sh), 333 (4.41), 365 (4.22), 379 (4.25), 394 (sh)	257, 325 (sh), 335, 368 (sh), 383 (sh), 398 (sh)	423 (333)	39	2.97/2.93

a) Resa quantica di fluorescenza relativa al solfato di chininio in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M ( $\Phi = 0.546$ ).

b) Band gap ottico stimato dalla discesa del massimo di assorbimento a lunghezza d'onda maggiore.

Nel complesso, i dati riportati in tabella 1 ed evidenziati negli spettri mostrati nelle Figure 4-6 suggeriscono che l'isomero asimmetrico **1b** ha delle caratteristiche spettrofotometriche più



promettenti per quanto riguarda la sua potenziale applicazione nella realizzazione di dispositivi OLED.

I dati forniti dall'analisi TGA condotta su **1a** e **1b** hanno evidenziato una maggiore stabilità termica dell'isomero simmetrico ( $T_d = 271^\circ\text{C}$ ) rispetto al suo analogo asimmetrico ( $T_d = 177^\circ\text{C}$ ).

## 2.2 Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi OLED

La seconda fase dell'attività sperimentale è stata dedicata alla realizzazione di dispositivi OLED ed è stata condotta in collaborazione con il laboratorio UTTP NANO del Centro Ricerche Enea di Portici.

Sono state sperimentate varie strutture OLED, diverse tra loro sia per il materiale attivo elettroluminescente sia per gli altri strati componenti il dispositivo.

Tutte le caratterizzazioni elettro-ottiche riportate nel report sono state effettuate all'interno di una glove box in atmosfera inerte (contenuto di ossigeno e vapor 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.

### 2.2.1 Strutture OLED semplici

Dei due materiali sintetizzati, si è scelto di utilizzare il TAT 1b. La struttura più semplice provata è costituita da un singolo strato di materiale posto tra i due elettrodi del dispositivo (Figura 7). Su un substrato di vetro, è realizzato l'anodo dell'OLED tramite deposizione per sputtering di ossido di indio e stagno (indium tin oxide, ITO), e patterning mediante fotolitografia ed etching in umido. Lo strato emissivo è costituito da TAT 1b depositato mediante spin-coating (5000 RPM per 1 min, acc. 500) a partire da una soluzione in clorobenzene (CB) con concentrazione di 30 mg/ml. Il catodo è costituito da un doppio strato metallico formato da calcio (30 nm) ed alluminio (50 nm), depositati per evaporazione termica attraverso una maschera per evaporazione (pressione di vuoto base di  $2.0 \cdot 10^{-7}$  mbar), con velocità di deposizione di circa 1 Å/s. Purtroppo, tali dispositivi non hanno funzionato, presentando tutti un cortocircuito tra gli elettrodi.

catodo - Ca/Al
strato emissivo - TAT 1b
anodo - ITO
substrato - vetro

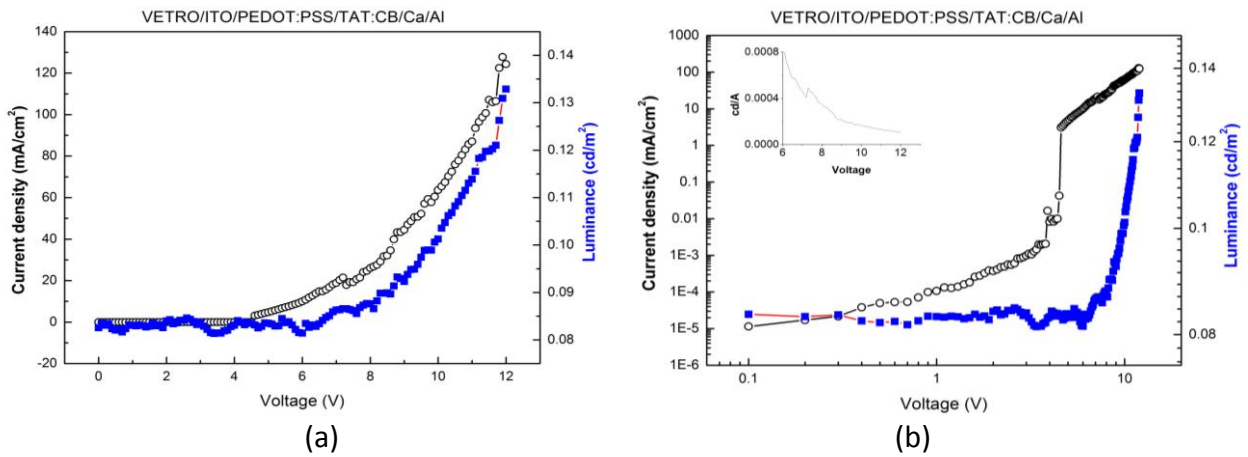
Figura 7. Struttura dell'OLED più semplice sperimentato.

Per tentare di ridurre tali problemi di cortocircuito e contemporaneamente migliorare l'iniezione di cariche dall'anodo, si è inserito uno strato di poly(3,4-ethylenedioxythiophene) drogato con poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) con funzione hole injection layer (HIL) [2], depositato mediante spin-coating, con spessore di circa 50 nm (Figura 8). In figura 9 sono riportate le caratterizzazioni elettroottiche di uno di tali dispositivi, che mostra una bassissima emissione luminosa.

catodo - Ca/Al
strato emissivo - TAT 1b

HIL - PEDOT:PSS
anodo - ITO
substrato - vetro

**Figura 8. OLED semplice con strato HIL.**



**Figura 9. Caratteristiche J-V ed EL-V di un OLED di TAT 1b con strato HIL, (a) in scala lin-lin; (b) in scala log-log. Nell'inset in (b), l'andamento dell'efficienza in corrente in funzione della tensione applicata.**

### 2.2.2 Strutture OLED semplici con blend

Per cercare di migliorare le prestazioni dei dispositivi, e facilitare la lavorabilità del materiale scelto, sono state preparate delle miscele (blend), disperdendo il TAT 1b in due diversi polimeri, il polivinilcarbazolo (PVK) ed il polifluorene (PFO), materiali ben noti in letteratura per essere impiegati come materiali ospitanti (host) per altre sostanze [3][4], poiché sono in grado di trasferire energia al materiale ospitato e quindi incrementare le prestazioni dei dispositivi.

Le strutture OLED preparate sono mostrate in figura 10. Le blend sono state preparate in soluzione di CB, con rapporto in peso tra i materiali host e drogante nelle blend di 5:1. Gli strati dei dispositivi sono stati depositati per spin-coating (3000 RPM per 1 min, acc. 500).

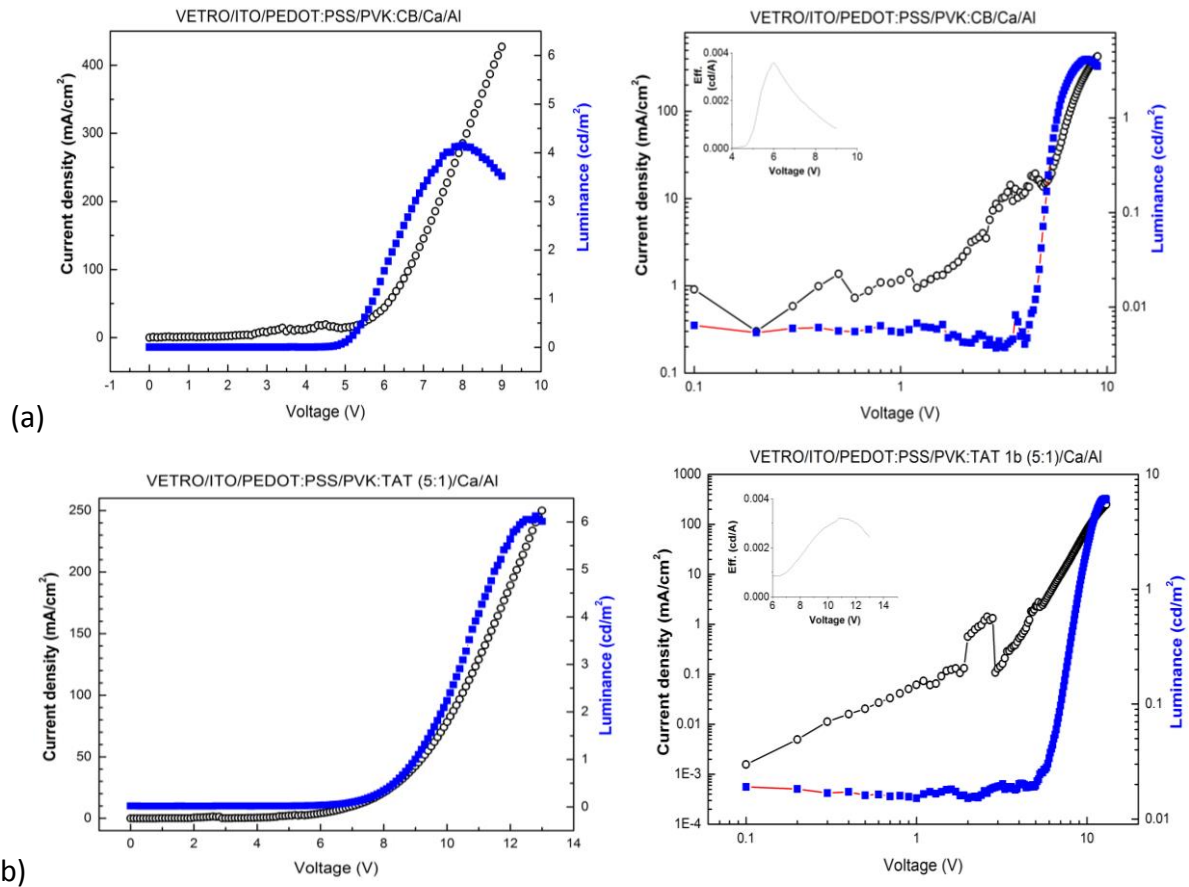
Come dispositivi di riferimento, si sono realizzati anche OLED in cui lo strato emissivo è costituito soltanto dal polimero host, senza l'aggiunta del TAT 1b, a partire da soluzioni con concentrazione di 6 mg/ml e depositati mediante spin coating (3000 RPM per 1 min, acc. 500).

catodo - Ca/Al	catodo - Ca/Al
strato emissivo - PVK:TAT 1b	strato emissivo - PFO:TAT 1b
HIL - PEDOT:PSS	HIL - PEDOT:PSS
anodo - ITO	anodo - ITO
substrato - vetro	substrato - vetro

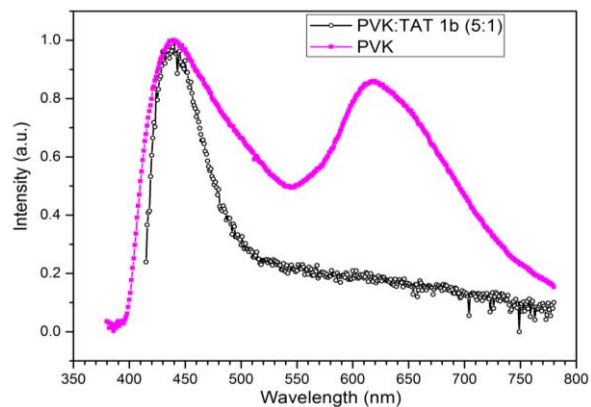
Figura 10. Strutture degli OLED aventi strato emissivo costituito da blend del TAT 1b in polimero.

In figura 11 ed in figura 12 sono mostrati, rispettivamente, gli andamenti delle caratteristiche J-V ed EL-V e gli spettri di emissione dei dispositivi basati sul PVK.

Gli OLED utilizzando la blend con PVK presentano valori di densità di corrente più bassi di quelli del PVK da solo, mentre le elettroluminescenze sono inferiori, a parità di tensione applicata, ma il dispositivo con la blend degrada a tensioni più elevate dell'altro (intorno a 12.5 V, rispetto a 7.5 ÷ 8 V). Inoltre, la tensione di accensione ottica è leggermente più alta per la blend (circa 5 V rispetto a circa 4 V), e le efficienze in corrente dei dispositivi hanno valori piuttosto vicini tra loro, benché bassi in assoluto, ma in intervalli di tensione ben diversi, con la blend posizionata a tensioni più elevate del solo PVK. L'andamento degli spettri evidenzia come l'aggiunta del TAT riduca notevolmente la banda di emissione del PVK. Si può quindi dedurre che l'applicazione della blend aumenti l'impedenza elettrica complessiva del dispositivo, e che i meccanismi di generazione luminosa siano molto modificati, con un generale peggioramento delle caratteristiche.



**Figura 11. Caratteristiche J-V ed EL-V (in scala lineare e logaritmica) degli OLED aventi strato attivo di (a) PVK, e (b) blend PVK:TAT 1b (5:1)**



**Figura 12. Spettri normalizzati degli OLED realizzati con PVK e blend PVK:TAT 1b (5:1).**

In figura 13 sono mostrate le caratteristiche J-V ed EL-V dei dispositivi basati sul PFO. Purtroppo, il peggioramento dei dispositivi con la blend è evidente, con una bassissima emissione luminosa e tensioni di accensione molto più elevate. Inoltre, i dispositivi con il solo PFO si sono deteriorati già nel corso della misura (comportamento evidenziato dal tratto discendente dell'elettroluminescenza per tensione superiore a 9.5÷10 V) e quelli con la blend sono degradati molto rapidamente, cosa che ha impedito di registrarne lo spettro di emissione.

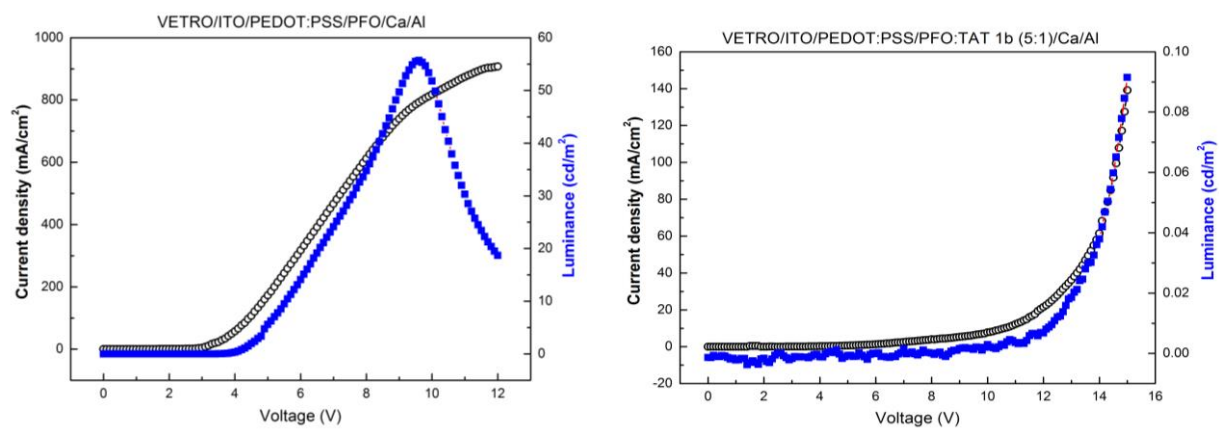


Figura 13. Caratteristiche J-V ed EL-V degli OLED aventi strato attivo di (a) PFO, e (b) blend PFO:TAT 1b (5:1)

### 2.2.3 Strutture OLED evolute con blend

Per verificare la possibilità di migliorare le prestazioni ottenute dai dispositivi con materiale attivo costituito da blend del TAT 1b con un polimero, sono stati preparati OLED in cui si sono aggiunti ulteriori strati alla struttura. In particolare (figura 14), al di sopra dello strato emissivo, si è inserito uno strato di blocco delle lacune (hole blocking layer, HBL), realizzato con la deposizione di Bathocuproine (BCP), e poi di uno strato trasportatore di elettroni (electron transport layer, ETL), composto di tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq3). Questi due materiali e questa loro applicazione sono ben noti in letteratura [5][6]. Entrambi tali strati sono stati depositati per evaporazione termica in vuoto (vuoto base  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar, velocità di deposizione  $0.8 \text{ \AA/s}$ ), mediante lo stesso evaporatore utilizzato per la deposizione dei metalli per il catodo.

La presenza dello strato HBL impedisce alle lacune di ricombinare al di fuori dello strato attivo elettroluminescente, mentre lo strato ETL facilita il trasporto degli elettroni dal catodo alla zona di ricombinazione. Tali funzioni hanno l'obiettivo di aumentare sia l'intensità di emissione sia l'efficacia del dispositivo.

Come ulteriore prova, per verificarne l'effetto sulle prestazioni di tali OLED, si è utilizzata anche una diversa formulazione delle blend, con rapporto tra host e drogante di 5:2. Quindi, nel complesso sono state utilizzate le quattro blend PVK:TAT 1b 5:1 e 5:2, PFO:TAT 1b 5:1 e 5:2. Il solvente utilizzato per preparare tutte le blend è stato il clorobenzene.

catodo - Ca/Al
ETL - Alq3
HBL - BCP
strato emissivo - blend
HIL - PEDOT:PSS
anodo - ITO
substrato - vetro

**Figura 14. Struttura evoluta per gli OLED, provata per migliorare le prestazioni delle blend.**

In figura 15 sono mostrate le caratteristiche dei dispositivi con blend a base di PVK. L'utilizzo di una blend con un maggior quantitativo di TAT 1b non ha comportato grosse variazioni sul funzionamento dei dispositivi: si osserva un piccolo incremento (pochi decimi di volt) delle tensioni di accensione, sia elettrica sia ottica, ed una riduzione sia delle correnti sia dell'emissione luminosa, a parità di tensione, con uno spostamento dell'efficienza in corrente verso tensioni più alte, ma con valori leggermente migliori. Purtroppo, sia le luminanze, sia le efficienze presentano valori ancora bassi.

In figura 16 sono mostrate le foto di due di questi dispositivi in funzione.

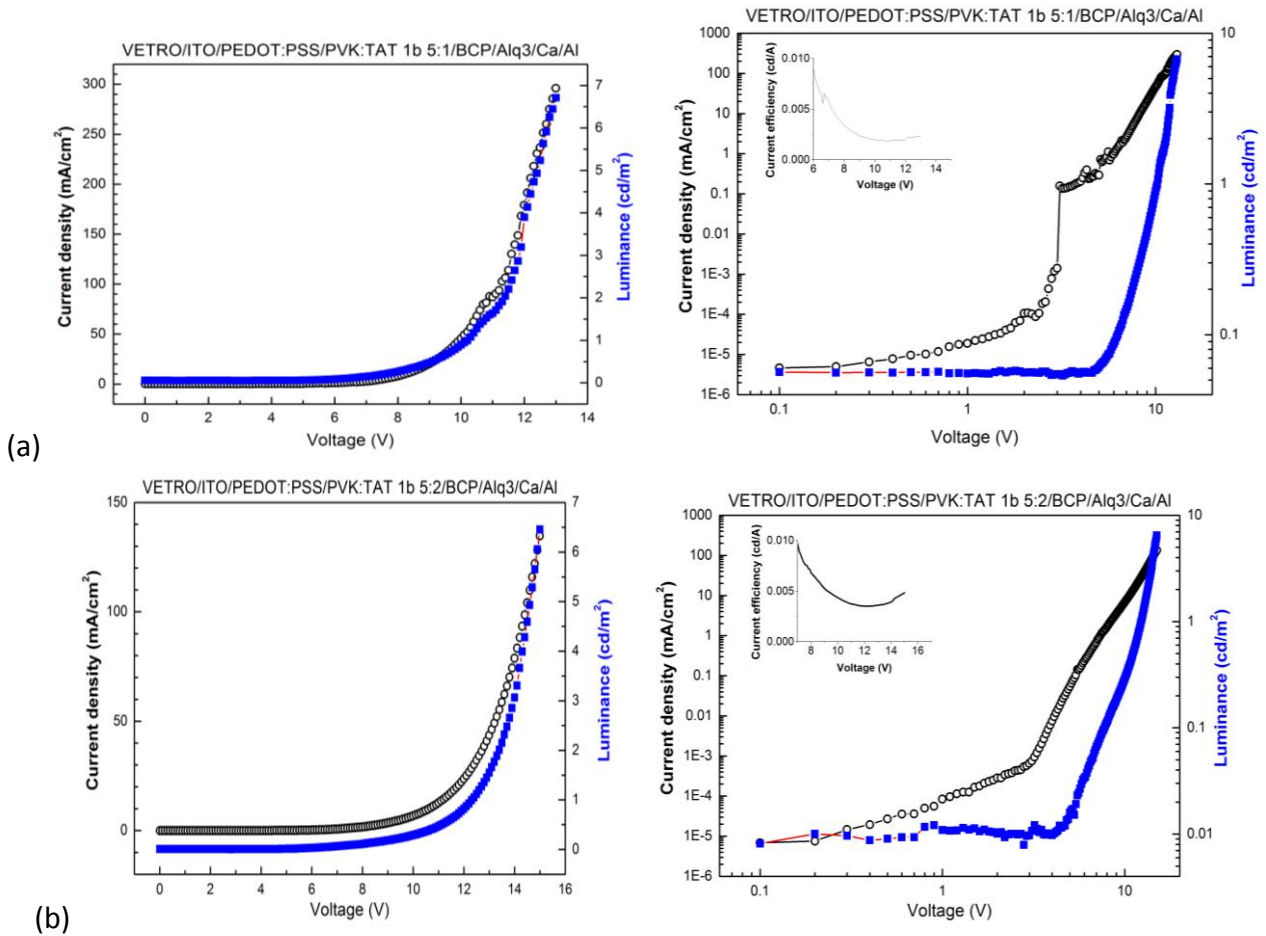


Figura 15. Caratteristiche J-V ed EL-V (scala lineare e logaritmica) degli OLED aventi come strato attivo le blend a base di PVK: (a) PVK:TAT 1b 5:1, (b) PVK:TAT 1b 5:2.

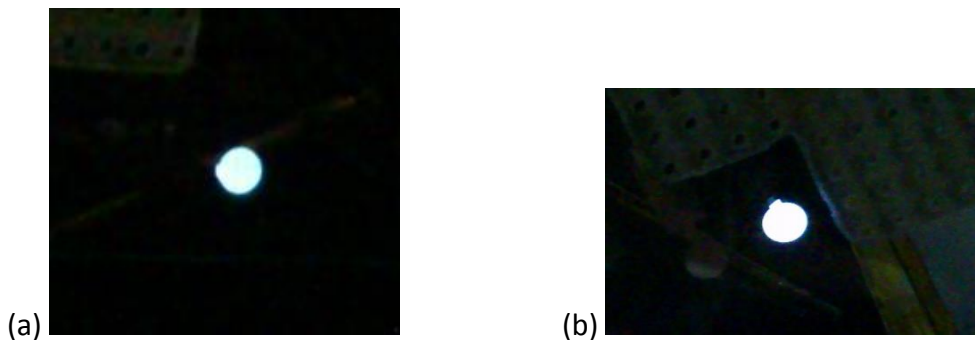
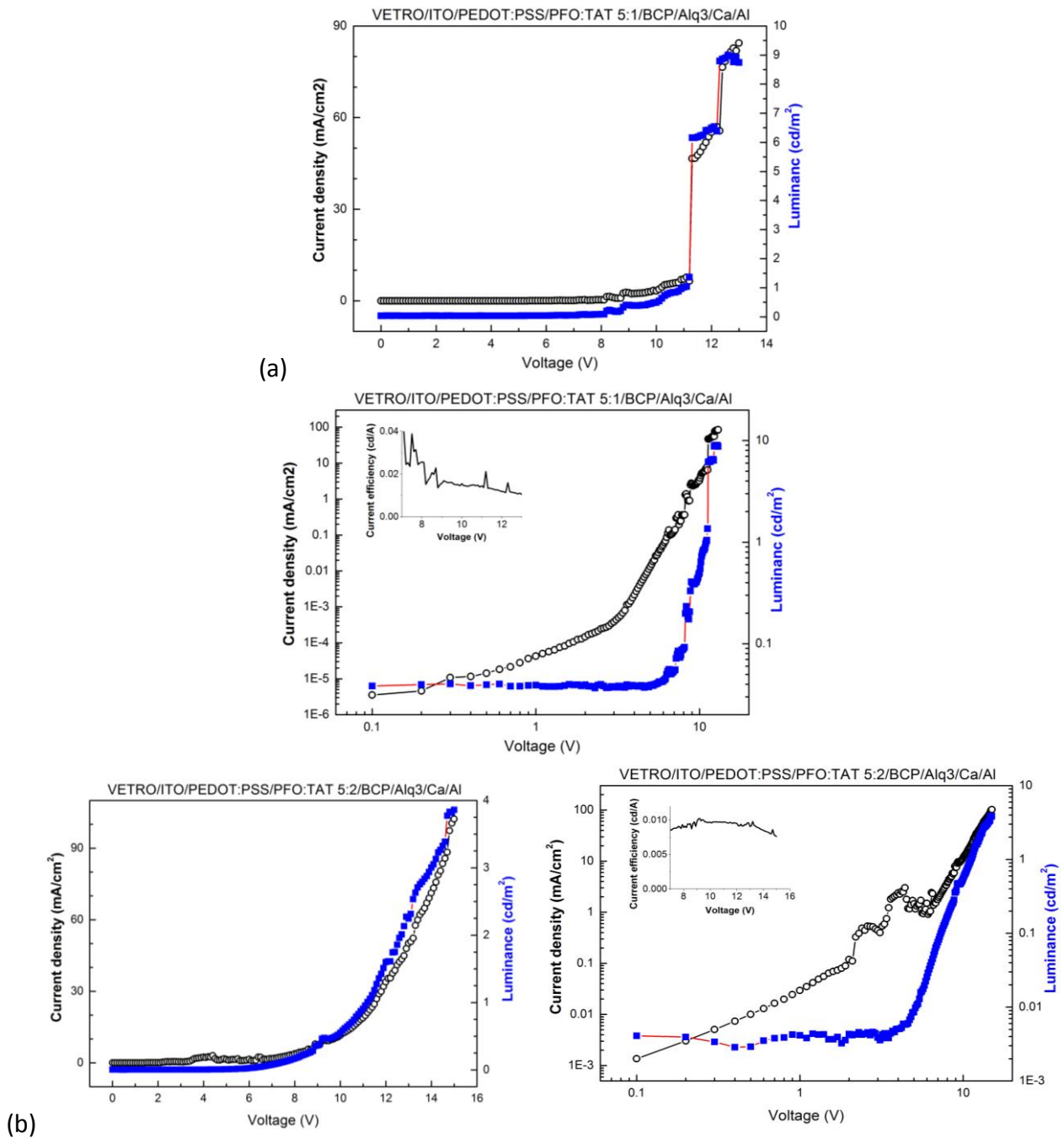


Figura 16. OLED con struttura evoluta e con blend in PVK: (a) PVK:TAT 1b 5:1, (b) PVK:TAT 1b 5:2.

In figura 17 sono mostrate le caratteristiche dei dispositivi con blend a base di PFO. Anche in questo caso, le prestazioni complessive non sono molto positive. La blend con rapporto 5:2 sembra produrre un aumento della tensione di accensione elettrica (da circa 3 V a circa 5 V), mentre quella ottica diminuisce (da circa 7 V a circa 4 V), però con un forte aumento delle correnti ed una riduzione dell'emissione luminosa, e quindi una conseguente riduzione dell'efficienza. Per questi dispositivi, è stato possibile registrare gli spettri di emissione (figura 18). Nelle blend, si osservano dei picchi riconducibili ancora a quelli del PFO, anche se cambiano le loro altezze



relative, con un “arrossamento” della luce emessa per il dispositivo con la blend di rapporto 5:2. Viene riportata la fotografia di un dispositivo con rapporto 5:2.



**Figura 17. Caratteristiche J-V ed EL-V (scala lineare e logaritmica) degli OLED aventi come strato attivo le blend a base di PFO: (a) PFO:TAT 1b 5:1, (b) PFO:TAT 1b 5:2.**

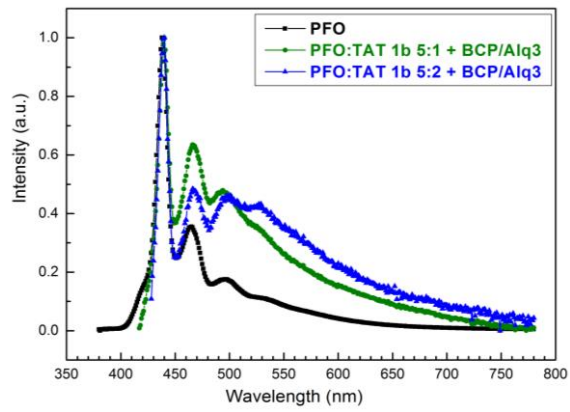


Figura 18. Andamento degli spettri normalizzati di OLED con strato attivo le due blend a base di PFO (struttura evoluta) ed il solo PFO (dispositivo con HIL e struttura semplice), ed OLED acceso, con rapporto PFO:TAT 1b di 5:2.

### 2.2.4 Confronto tra gli OLED preparati

Alcune delle caratterizzazioni qui presentate sono state riportate insieme, per confrontarne gli andamenti e valutare quanto ottenuto finora durante la sperimentazione del TAT.

In figura 19 sono mostrate le caratteristiche J-V ed EL-V dei dispositivi a base di PVK. Il PVK da solo ha mostrato una emissione luminosa praticamente nulla, benché mostri una corrente molto più alta degli altri dispositivi. Le tensioni di accensione elettrica dei dispositivi con le blend risultano tutte molto basse e vicine tra loro, circa tra 2 V e 3 V. Gli OLED con la struttura evoluta hanno un rapporto tra le correnti in stato di accensione ed in stato di spento molto elevato (anche superiore a  $10^5$ ), mentre non si evidenziano benefici per la quantità di luce prodotta, che si è rivelata, però, in ogni caso piuttosto bassa, dando così delle efficienze comunque ridotte (figura 20).

Si ritiene che le ragioni per questo comportamento risiedano, principalmente, nel non ottimale rapporto di concentrazione tra i materiali che compongono le blend, unito ad un controllo ancora non completo sugli spessori di questi strati inseriti nei dispositivi.

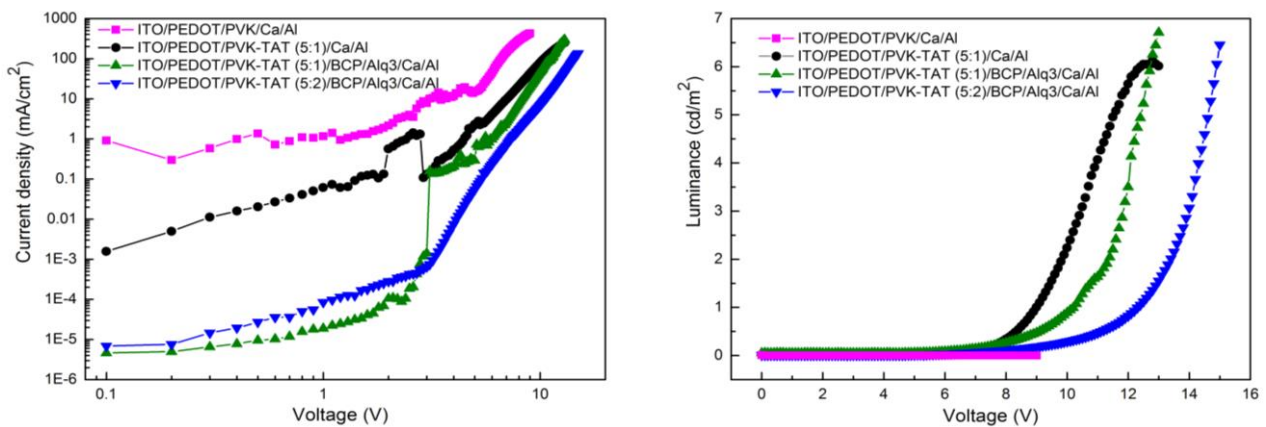


Figura 19. Confronto tra le caratteristiche J-V ed EL-V di OLED realizzati con blend PVK:TAT 1b e con PVK da solo.

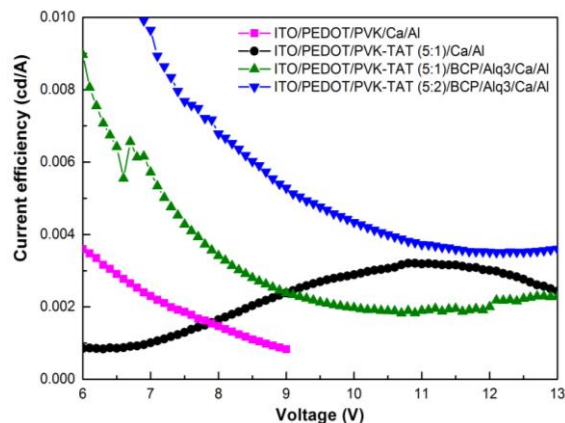


Figura 20. Confronto tra le efficienze in corrente degli OLED realizzati con blend PVK:TAT 1b.

I dispositivi che utilizzano il PFO come host (figura 21) mostrano comportamenti simili a quelli a base di PVK. Le caratteristiche elettriche hanno tensioni di accensione distribuite su un intervallo

di valori un po' più ampio, rispetto ai precedenti dispositivi, ma sempre dell'ordine di pochi volt, tra 2 V e circa 7 V. Le emissioni luminose sono ancora molto basse, con i dispositivi con struttura evoluta che presentano elettroluminescenza più elevata rispetto ai dispositivi senza strati HBL ed ETL, e con andamenti inizialmente molto simili tra loro.

Anche in questo caso, si ritiene che i rapporti di concentrazione non siano ottimali per il buon funzionamento di questi dispositivi.

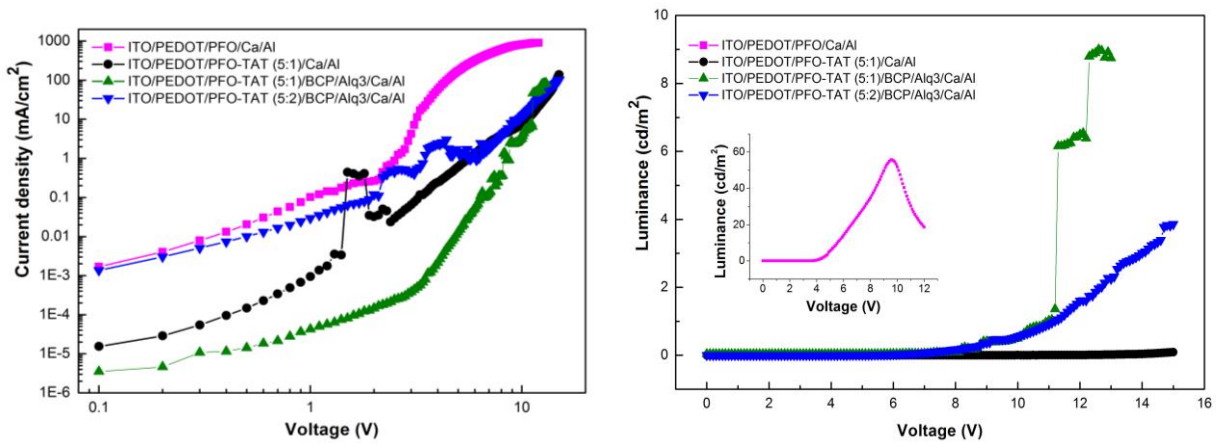


Figura 21. Confronto tra le caratteristiche J-V ed EL-V di OLED realizzati con blend PFO:TAT 1b e con PFO da solo. Inset: andamento della luminanza del solo PFO, per non comprimere eccessivamente i grafici degli altri dispositivi.

### 3 Conclusioni

In questo lavoro sono stati sintetizzati due nuovi isomeri semiconduttori della famiglia dei triazatruxeni (TAT), per utilizzarli in dispositivi OLED. I materiali presentano fluorescenza nel blu e risultano stabili termicamente. Il processo è risultato non eccessivamente complicato e con rese soddisfacenti.

Sono stati preparati vari tipi di OLED con differenti strutture degli strati utilizzati, in cui lo strato attivo è formato da uno dei TAT sintetizzati, da solo od in blend con un polimero, PVK o PFO. I diversi tipi di dispositivi hanno funzionato quasi tutti, benché con prestazioni inferiori a quelle attese, probabilmente per i non ottimali rapporti di concentrazione delle blend sperimentate.

Si ritiene che continuare la sperimentazione con questi materiali, ed in generale con questa famiglia di TAT, possa essere interessante, per le potenzialità che essi mostrano, sia per il colore della luce prodotta sia per la stabilità termica ed ambientale. È necessario, comunque, ancora dedicare attività sia alla sintesi di ulteriori nuove molecole, sia al miglioramento della struttura degli OLED in cui utilizzare tali materiali, per incrementare le prestazioni dei dispositivi ottenuti, in termini di luce generata ed efficienza.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. P. Manini, M. d'Ischia, M. Milosa, G. Prota, "Acid-promoted competing pathways in the oxidative polymerization of 5,6- dihydroxyindoles and related compounds: Straightforward cyclotrimerization routes to diindolocarbazole derivatives", *J. Org. Chem.* 63 (1998), pp.7002-7008.
2. L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future", *Adv. Mater.* 12 (2000), p. 481-494.
3. Fang-Chung Chen, Yang Yang, Mark E. Thompson, and Junji Kido, "High-performance polymer light-emitting diodes doped with a red phosphorescent iridium complex", *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), pp. 2308-2310.
4. Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi, 2012 Jan; 32(1) :53-5.
5. Zhong, G., Fang, P., Cao, Y., "Organic light-emitting diodes with varying thickness of bathocuproine layer", *Materials Science Forum* 694 (2011), pp. 901-907.
6. H. Mu, H. Shen, D. Klotzkin, "Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq3/Al organic luminescent diodes", *Solid-State Electronics* 48 (2004), pp. 2085-2088.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

Alq3	tris(8-hydroxyquinolato)aluminium
BCP	bathocuproine
CB	clorobenzene
EML	emissive layer
ETL	electron transport layer
HBL	hole blocking layer
HIL	hole injection layer
NMR	nuclear magnetic resonance
ITO	indium tin oxide
OLED	organic light emitting diode
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PFO	polifluorene
PSS	poly(styrenesulfonate)
PVK	polivinilcarbazolo
TAT	triazatruxeni
TGA	thermogravimetric analysis
THF	tetrahydrofuran

## 6 Curriculum Vitae

Education: laurea in chimica con lode e plauso della commissione (Univ. Napoli, 1997); Ph.D. in scienze chimiche (Univ. Napoli, 2002, supervisor Prof. G. Prota); assegnista di ricerca (Univ. Napoli, 2002); vincitrice delle seguenti borse di studio: Italian Association for the Research on Fanconi's Anaemia (AIRFA), Ministero della Salute e Ministero dell'Università e della Ricerca (2002-2006); dal 2006 ad oggi ricercatrice confermata presso il Dip. Di Chimica Organica e Biochimica, ora Dip. Scienze Chimiche).

Research interests: 1) sintesi e reattività di derivati diidrossiindolici ed altri precursori delle melanine; 2) studio delle modificazioni chimiche di molecole di rilevanza biologica in condizioni di stress ossidativo e sviluppo di metodologie analitiche per il dosaggio di marker di stress ossidativo. 3) design, sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali ispirati alle melanine con proprietà di potenziale interesse nell'organo-elettronica.

Scientific activity: 44 pubblicazioni (H-index 14) che includono 36 articoli su riviste internazionali, 5 reviews, un capitolo di libro e due commentari, e 27 comunicazioni a convegni nazionali ed internazionali

Referee di riviste internazionali tra cui Spectroscopy Letters e Molecules. Membro del comitato organizzatore di: 1st e 2nd edizione della Scuola delle Sostanze Naturali "Luigi Minale" (Salerno 2003 e Napoli 2005); Ischia Advanced School of Organic Chemistry (IASOC), dal 2008 fino ad oggi. Membro della Società Chimica Italiana-Divisione di Chimica Organica (1998-2013).