



Ricerca di Sistema elettrico

Dispositivi luminescenti organici (OLED) realizzati impiegando materiali di nuova sintesi, i triazatruxeni

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

DISPOSITIVI LUMINESCENTI ORGANICI (OLED) REALIZZATI IMPIEGANDO MATERIALI DI NUOVA SINTESI, I
TRIAZATRUXENI

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

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

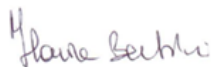
Piano Annuale di Realizzazione 2013

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 - C.1 Materiali e componenti utilizzati per l'emissione e la trasmissione della luce

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Si ringraziano dott.ssa Paola Manini, dott.ssa Valeria Criscuolo, ing. Salvatore Aprano.

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI OLED	5
CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI OLED	8
CONCLUSIONI	9
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	9
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	9

Sommario

In questo documento sono descritte le attività di ricerca inerenti la fabbricazione di dispositivi luminescenti organici (OLED, Organic Light Emitting Diode), realizzati e caratterizzati nel Centro Ricerche ENEA di Portici, impiegando materiali di nuova sintesi della famiglia dei triazatruxeni (TAT), sviluppati presso il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II".

Tali materiali presentano fluorescenza blu e buona stabilità termica, tali da renderli interessanti per lo sviluppo di OLED. Infatti, per la fabbricazione di OLED efficienti, in particolare con emissione intensa ed efficiente di luce blu, c'è ancora necessità di esplorare nuovi materiali organici attivi.

Da qui l'interesse ad investigare i materiali luminescenti nel blu e sintetizzati all'Università di Napoli.

I dispositivi realizzati in ENEA con i TAT hanno esibito buone performance in termini di luce generata, che li rendono interessanti per ulteriori futuri approfondimenti e miglioramenti, continuando l'attività di ricerca sia sui materiali (TAT) sia sui dispositivi OLED in cui utilizzarli.

Introduzione

Per realizzare OLED in luce bianca è necessario disporre di materiali che generino luce in almeno tre colori, rosso, verde e blu.

Attualmente, OLED verdi e rossi vengono preparati con buona intensità ed efficienza [1][2].

Gli OLED blu, invece, presentano ancora prestazioni inferiori a queste, che riducono quelle complessive della luce bianca prodotta, che rendono gli OLED in luce bianca ancora non soddisfacenti per la piena commercializzazione.

Le attività svolte nel Progetto si sono poste l'obiettivo di sperimentare la realizzazione di OLED blu mediante l'impiego di nuovi materiali di sintesi, i triazatruxeni (TAT), sviluppati presso l'Università di Napoli "Federico II" [3]. L'attività sperimentale di preparazione e caratterizzazione dei dispositivi è stata svolta presso il Centro Ricerche ENEA di Portici.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Realizzazione di dispositivi OLED

Per realizzare OLED in luce bianca utilizzabili come sorgenti di illuminazione, possono essere impiegate varie diverse strutture dei dispositivi sia per il materiale attivo elettroluminescente sia per gli altri strati componenti il dispositivo [4].

Per semplificare il processo di fabbricazione, per gli obiettivi dei progetti che ENEA UTTP-NANO conduce, si è inizialmente scelto di realizzare OLED con la struttura esemplificata in figura 1, scegliendo opportunamente la composizione dello strato emissivo. Questo tipo di dispositivo consente di utilizzare un numero ridotto di maschere da evaporazione, per la deposizione sia degli strati organici sia dei metalli per il catodo dei dispositivi.

Per ottenere l'emissione di luce bianca, vengono depositati strati emissivi per tre diversi colori, la cui combinazione ed intensità relativa permette di ottenere il punto di colore desiderato: ad esempio, si possono selezionare le emissioni di sorgenti corrispondenti ai punti di colore posti nei vertici del triangolo mostrato sul diagramma CIE 1931 in figura 2, rispettivamente rosso, verde e blu, per poter ottenere tutti i colori contenuti all'interno di tale triangolo, ed in particolare il bianco (punto D65).

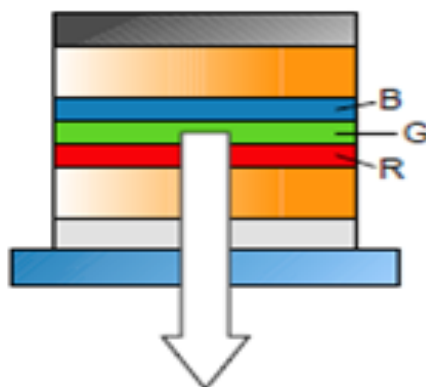


Figura 1. Struttura base adottata per gli OLED realizzati.

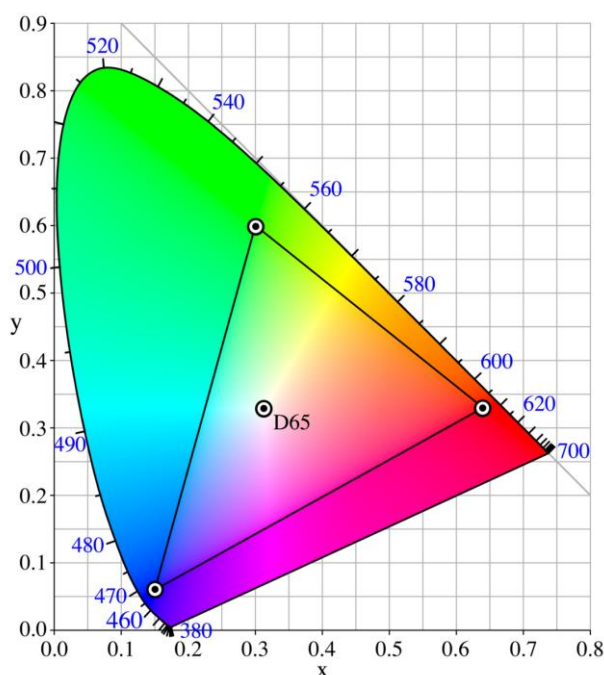


Figura 2. Rappresentazione dello spazio di colori CIE 1931, ed esempio di insieme dei colori ottenibili con la scelta di opportune sorgenti base (RGB, in questo caso) [5].

Allo stato attuale, le preparazioni degli OLED bianchi risultano ancora non ottimizzate, a causa delle prestazioni non ottimali degli strati con emissione blu. Le molecole solitamente utilizzate per il blu hanno uno spettro di emissione con picco intorno 460 – 470 nm, mentre sarebbero preferibili lunghezze d’onda più corte, intorno a 430 nm.

Una famiglia di molecole molto interessante a tal riguardo è quella dei triazatruxeni (TAT), attivamente studiata presso il Dipartimento di Chimica dell’Università di Napoli “Federico II” [6][7][8].

Sulla base delle evidenze osservate nella caratterizzazione delle diverse molecole sintetizzate e di precedenti sperimentazioni [6], è stata scelta quella mostrata in figura 3 per essere sperimentata nelle strutture OLED fabbricate nei laboratori UTTP-NANO.

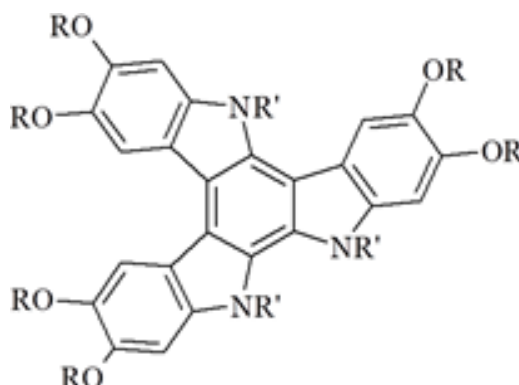


Figura 3. TAT utilizzato negli OLED preparati in questo lavoro.

Gli OLED realizzati hanno la struttura mostrata in figura 4, in cui sono indicati anche i materiali che costituiscono i vari strati. Esplicitando i vari acronimi e gli spessori degli strati, si ha:

- ◆ substrato = vetro Corning Eagle XG (1.1 mm)
- ◆ anodo = ITO (indium tin oxide) (200 nm)
- ◆ strato iniettore di lacune (HIL, hole injection layer) = PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)) (40 nm)
- ◆ strato emettitore (EML, emitting layer) = blend di PVK + TAT (polivinilcarbazolo + triazatruxene) (30 nm) oppure PFO + TAT (polifluorene + triazatruxene) (30 nm)
- ◆ strato bloccante le lacune (HBL, hole blocking layer) = BCP (bathocuproine) (10 nm)
- ◆ strato trasportatore di elettroni (ETL, electron transport layer) = Alq3 (tris(8-hydroxyquinolato)aluminium) (10 nm)
- ◆ catodo = doppio strato Ca ed Al (calcio, alluminio) (30 nm + 50 nm).

Lo strato di ITO è realizzato per sputtering e le geometrie degli anodi ottenuti tramite fotolitografia ed etching chimico. Lo strato di PEDOT:PSS è depositato mediante spin-coating, ricoprendo dapprima l'intero campione e poi rimuovendo il materiale dove non necessario. Quindi, anche lo strato della blend è depositato mediante spin-coating. Questi processi sono effettuati in aria. I campioni vengono poi inseriti in glove box, in atmosfera inerte, per realizzare tutti gli altri strati organici ed i metalli mediante deposizione per evaporazione termica in ultra alto vuoto (pressione base dell'ordine di 10⁻⁸ mbar), con velocità di deposizione di circa 1 Å/s, producendo le geometrie desiderate tramite maschere da evaporazione.

I dispositivi finiti non sono stati incapsulati, ma sono stati mantenuti all'interno della glove box, per evitarne il degrado indotto dal vapore acqueo e dall'ossigeno dell'atmosfera.

Questa successione degli strati dell'OLED, in particolare l'inserimento di un HBL ed un ETL, e la loro composizione sono ben note in letteratura [9], e sono utilizzate con l'obiettivo di migliorare sia l'intensità di emissione sia l'efficacia del dispositivo. Lo 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.

In figura 5 sono mostrate le molecole dei materiali host utilizzati per le blend dello strato emettitore (PVK e PFO).

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

Figura 4. Struttura OLED utilizzata per le sperimentazioni effettuate.

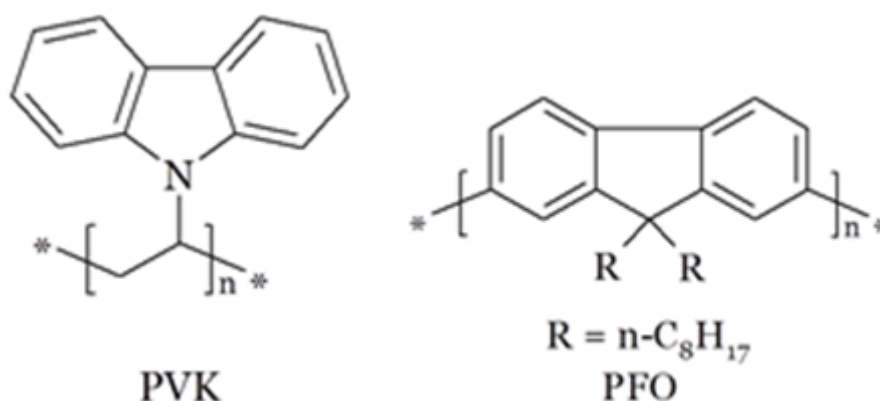


Figura 5. Materiali host utilizzati per le blend che formano gli strati emissivi degli OLED.

Caratterizzazione di dispositivi OLED

Le caratterizzazioni elettro-ottiche sono state effettuate all'interno di una glove box in atmosfera inerte (contenuto di ossigeno e di 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. I vari strumenti sono connessi ad un computer e le misure sincronizzate tramite un apposito software dedicato sviluppato in ENEA.

I dispositivi hanno mostrato prestazioni molto interessanti, con tensioni di accensione di circa 3.5 V. L'emissione luminosa ha raggiunto intensità di circa 1500 cd/m² a 8 V (figura 6).

Rispetto ai risultati di precedenti lavori [6], si reputa che le migliori prestazioni qui ottenute siano dovute a materiali di partenza più purificati ed a un maggior controllo sui processi di deposizione, che rispettivamente hanno ridotto la presenza di inquinanti che inducevano il quenching degli eccitoni generati, ed hanno migliorato la qualità delle interfacce tra i materiali evaporati, con un più agevole passaggio delle cariche tra gli strati.

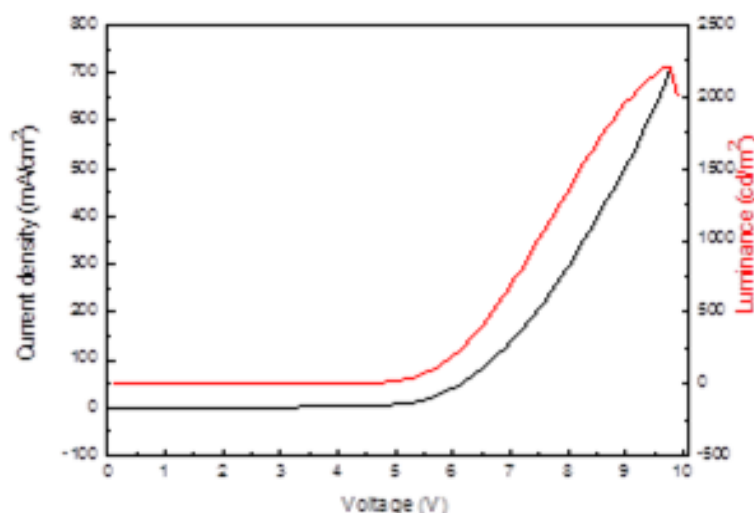
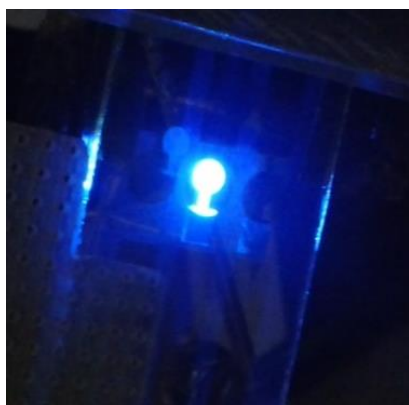


Figura 6. OLED realizzato con l'impiego della blend PFO + TAT, e relative caratteristiche I-V, EL-V.

Conclusioni

In questo lavoro sono stati realizzati dispositivi OLED utilizzando nuovi isomeri semiconduttori della famiglia dei triazatruxeni (TAT), sintetizzati presso il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II".

Tali materiali di sintesi presentano fluorescenza nel blu e risultano stabili termicamente.

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 in blend con un polimero, PVK o PFO.

L'efficienza dei dispositivi realizzati è migliorata, ottimizzando la purezza dei materiali ed i parametri di processo delle deposizioni dei singoli layer della struttura OLED. I dispositivi hanno infatti mostrato prestazioni interessanti, con tensioni di accensione di circa 3.5 V, ed emissione luminosa di circa 1500 cd/m² a 8 V.

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 hanno mostrato, sia per il colore della luce prodotta sia per la stabilità termica ed ambientale.

Riferimenti bibliografici

1. J. Wang, et al., "High efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes with a low roll-off at high brightness", *Org. Electron.* 14, 2854-2858 (2013).
2. W. S. Jeon, et al., "High efficiency red phosphorescent organic light-emitting diodes with single layer structure", *Org. Electron.* 11, 179-183 (2010).
3. 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.
4. S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, "White organic light-emitting diodes: Status and perspective," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85 (3), pp. 1245-1294, 2013.
5. http://it.wikipedia.org/wiki/File:CIExy1931_sRGB.png
6. P. Manini, V. Criscuolo, M. G. Maglione, P. Tassini, S. Aprano, C. Minarini, "Sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi per applicazioni OLED", *RdS/PAR2013/115*.
7. P. Manini, V. Criscuolo, E. Picardi, L. Leone, M. G. Aufiero, "I Triazatruxeni quali Nuovi Materiali Organici per Applicazioni in Dispositivi OLED: Sintesi, Caratterizzazione e Relazione Struttura-Proprietà", *RdS/PAR2013/064*.
8. V. Criscuolo, P. Manini, A. Pezzella, O. Crescenzi, M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini and M. d'Ischia, "Symmetry as an Unexplored Tool for Tailoring Optoelectronic Properties in Melanin-Inspired Triazatruxenes", Poster, XXV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana - SCI 2014, Università della Calabria dal 7 al 12 Settembre, 2014.
9. Zhong, G., Fang, P., Cao, Y., "Organic light-emitting diodes with varying thickness of bathocuproine layer", *Materials Science Forum* 694 (2011), pp. 901-907.

Abbreviazioni ed acronimi

Alq3	tris(8-hydroxyquinolino)aluminium
BCP	bathocuproine
EML	emissive layer
ETL	electron transport layer

HBL	hole blocking layer
HIL	hole injection layer
ITO	indium tin oxide
OLED	organic light emitting diode
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PFO	polifluorene
PSS	poly(styrenesulfonate)
PVK	polivinilcarbazolo
TAT	triazatruxeni