

Organic Light-Emitting Diodes: la nuova era della luce

Fabrizio Mariano *CNR-Nanotec, Lecce*

Introduzione

Negli ultimi 30 anni la fotonica ha conosciuto una vera e propria rivoluzione tecnologica a seguito dell'intensa attività di ricerca che ha visto protagonista una nuova classe di dispositivi emettitori di luce che sfruttano le caratteristiche di elettroluminescenza di una vasta gamma di composti organici e che, soprattutto, offrono prospettive di sviluppo immediato in innumerevoli applicazioni, a tal punto da renderli estremamente competitivi rispetto ai dispositivi realizzati mediante semiconduttori inorganici.

I diodi organici emettitori di luce (OLED) sono diventati oggi una realtà in molte applicazioni pratiche. Basti pensare al fatto che diverse grandi compagnie industriali impegnate nella produzione di componenti per l'optoelettronica, come quelle che realizzano display per applicazioni video, telefonia mobile o altri prodotti di largo consumo, negli ultimi anni hanno investito grosse risorse nel campo dei dispositivi organici elettroluminescenti.

Il vasto campo applicativo di questi dispositivi può essere sommariamente suddiviso in tre principali categorie:

1) Illuminazione (figura 1, in basso), in cui l'intera superficie del diodo emette luce alla stessa

intensità. Utilizzando dei composti che emettono luce con colori complementari è possibile avere emissione bianca. Gli OLED bianchi sono quindi adatti ad essere sfruttati nel settore dell'illuminotecnica e, rispetto alle tecnologie standard, garantiscono ottima resa visiva, producono luce diffusa da una larga area emissiva, hanno un colore adeguato a fornire le migliori condizioni di illuminazione, sono a basso impatto ambientale e possono essere fabbricati su supporti flessibili.

2) Indicatori alfanumerici, caratterizzati da qualche centinaio di pixel.

3) Display (figura 1, in alto), con un numero di pixel tale da garantire la risoluzione richiesta nelle diverse applicazioni video (dai 180000 pixel del piccolo schermo da 2,5 pollici di una comune videocamera digitale, ai 1920x1080 pixel di un display ad alta definizione). Tali schermi non hanno bisogno di retroilluminazione; rispetto alla tecnologia dei cristalli liquidi pertanto, un display OLED può essere più sottile e leggero, è più efficiente ed è caratterizzato da un miglior contrasto.

Tra le ragioni che stanno alla base della diffusione degli OLED nel mercato dell'optoelettronica vanno sicuramente sottolineati i numerosi vantaggi che essi offrono rispetto a dispositivi analoghi realizzati con tecnologie tradizionali a



Figura 1: In alto, display OLED. In basso, prototipo di OLED bianco flessibile per illuminazione.

base di semiconduttori inorganici. Tra quelli più evidenti meritano di essere citati:

- distribuzione quasi lambertiana dell'emissione che rende possibili ampi angoli visivi;
- disponibilità di tutti i colori dello spettro del visibile;
- tensioni di funzionamento relativamente basse a temperatura ambiente;
- brevi tempi di risposta;
- costi di produzione ridotti.

Il processo più rilevante, tra quelli che concorrono nel definire le prestazioni di un OLED, è senza dubbio l'elettroluminescenza. Con questo termine si intende l'emissione di luce dal materiale organico in conseguenza della ricombinazione dei portatori di carica iniettati dagli elettrodi.

L'elettroluminescenza in materiali organici semiconduttori venne realizzata per la prima volta negli anni '60. Helfrich [1] risolse il problema dell'iniezione degli elettroni nei materiali organici (fino ad allora era stato possibile solo l'iniezione di lacune da una soluzione di iodio-potassio) utilizzando una soluzione di ioni negativi di antracene. Questa fu la prima prova sperimentale che l'elettroluminescenza ha bisogno di un'iniezio-

ne di cariche bipolari all'interno del dispositivo, della cattura di cariche di segno opposto in una zona di ricombinazione e del decadimento radiativo delle coppie eccitate elettrone-lacuna così create. Tuttavia, l'efficienza di ricombinazione era piuttosto bassa.

Bisognò aspettare la fine degli anni '80 prima che una ricerca più intensa fosse stimolata dal lavoro di Tang del gruppo Kodak [2]. Il loro dispositivo elettroluminescente (avente uno spessore complessivo di 135 nm) è ancora il prototipo degli OLED di oggi. Esso consisteva di uno strato di ossido di indio-stagno (ITO, un semiconduttore inorganico trasparente altamente drogato che consente l'iniezione delle lacune), una diamina aromatica (TPD) come strato di trasporto delle lacune, uno strato di emissione di Alq3 (aluminium-tris-(8-hydroxy-quinolate)) ed una lega di magnesio-argento (Mg:Ag) come contatto per l'iniezione di elettroni. Tutti gli strati furono sublimati in un sistema a vuoto ed erano amorfi.

Il LED del 1987 necessitava di 5.5 V per raggiungere una luminanza di 100 cd/m² (la luminosità tipica dei display) e aveva una efficienza di corrente di circa 2 cd/A. L'emissione verde aveva origine dallo strato di Alq3. Questa svolta nell'efficienza e nella tensione operativa del dispositivo diede il via ad un'intensa ricerca sui semiconduttori organici e sul loro uso per la costruzione di OLED.

Nel 1990, Burroughes [3] realizzò un OLED ad alta efficienza basato su polimeri (PLED). Il materiale emettitore del loro prototipo era il PPV (poly(p-phenylene-vinylene), che, come l'Alq3, emette nella regione della lunghezza d'onda del verde.

Per i PLED, il numero di strati è, di solito, limitato a due, dal momento che il solvente di ogni nuovo livello dissolverebbe, lo strato polimerico sottostante. Al contrario, i LED organici costruiti utilizzando small molecules possono essere costituiti da tanti livelli quanti ne sono necessari per ottenere le prestazioni migliori. Quindi, l'ottimizzazione dei LED può essere ottenuta per mezzo dell'aggiunta di nuovi strati molecolari con le caratteristiche più appropriate.

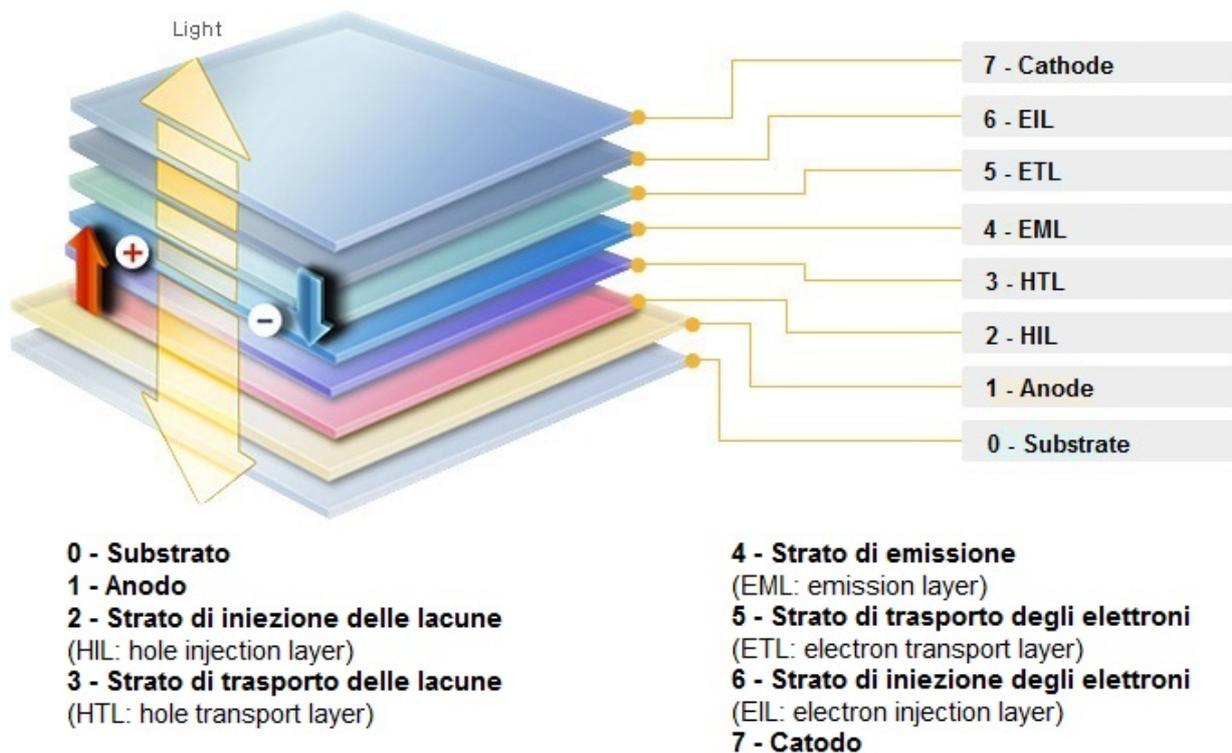


Figura 2: Schema di principio di un OLED e funzioni svolte dagli strati che lo compongono.

Struttura di un OLED

Un OLED consiste di una sequenza di strati di semiconduttori organici, spesso poche decine di nanometri, compresa tra due elettrodi (figura 2). Con il termine organico si intende un materiale principalmente costituito da atomi di carbonio. Questi materiali si comportano da semiconduttori se il livello energetico contenente gli elettroni di valenza (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) e il primo livello successivo disponibile (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) sono distanziati, in termini di energia, di pochi elettronvolts (eV), permettendo facilmente agli elettroni di passare allo stato eccitato. Nella figura seguente viene illustrata la schematizzazione generale di un OLED e la funzione svolta da ciascuno strato che lo compone.

Quando viene applicata una tensione positiva, gli elettroni sono iniettati dal catodo mentre le lacune (ovvero le vacanze di elettroni) dall'anodo. I portatori di carica fluiscono attraverso gli strati di trasporto fino ad arrivare allo strato di emissione dove formano delle quasi-particelle chiamate eccitoni, in cui la lacuna è nel livello di valenza mentre l'elettrone è in quello eccitato. Gli eccitoni hanno una certa probabilità di

decadere radiativamente; in tal caso, le transizioni dell'elettrone dallo stato eccitato a quello fondamentale producono fotoni, con lunghezza d'onda proporzionale al salto energetico, che attraversano l'anodo trasparente.

Al fine di raggiungere un'alta efficienza (da intendere come numero di fotoni emessi per elettroni iniettati), gli strati devono soddisfare certi requisiti (figura 3). L'HIL deve facilitare il passaggio delle cariche positive dall'anodo allo strato di trasporto delle lacune HTL. L'HTL dovrebbe avere un'alta mobilità delle lacune e dovrebbe impedire agli elettroni provenienti dal catodo di raggiungere l'anodo. Le posizioni energetiche dell'HOMO e del LUMO dello strato di emissione EML deve rendere possibile l'iniezione delle lacune e degli elettroni dagli strati vicini. In più, l'efficienza di fotoluminescenza (ovvero il rapporto tra gli eccitoni che decadono radiativamente e quelli creati) del materiale di questo strato deve essere alta e lo spettro di assorbimento deve essere spostato rispetto a quello di emissione (deve avere, cioè, un ampio Stokes-shift; in questo modo si evita il riassorbimento della luce emessa). Le caratteristiche dello strato di trasporto degli elettroni ETL e dello strato di iniezione EIL

degli stessi devono essere complementari a quelle dell'HIL e dell'HTL (ovvero adeguati livelli di LUMO, alta mobilità elettronica). Il catodo, poi, dovrebbe essere un metallo con una bassa funzione lavoro (definita come l'energia minima necessaria per portare un elettrone delle sue molecole a distanza infinita), come il magnesio o il calcio. Infine, almeno un elettrodo deve essere trasparente alla luce visibile. Per questo motivo nella maggior parte dei casi si utilizza l'ossido di indio-stagno (ITO: Indium-Tin Oxide) come anodo trasparente.

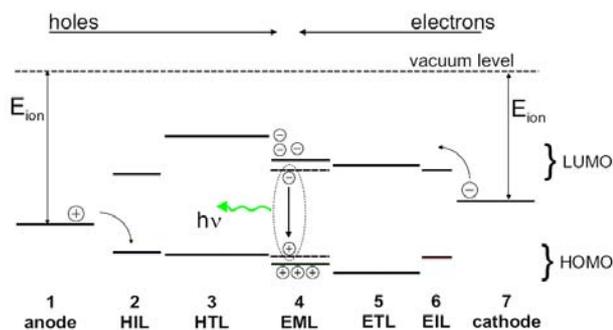


Figura 3: Visualizzazione schematica di una situazione energeticamente favorevole in un OLED.

Quasi tutti gli OLED che vengono realizzati, tuttavia, sono costituiti da meno strati di quelli proposti in figura 2. Ciò è dovuto al fatto che grazie alle caratteristiche di alcuni materiali organici è possibile combinare più proprietà, fra quelle menzionate prima, in un unico strato.

Il comportamento optoelettronico di un OLED è determinato da una complessa concomitanza di diversi effetti:

1) l'iniezione di trasportatori di carica dall'anodo e dal catodo negli strati organici vicini;

2) la redistribuzione del campo elettrico negli strati organici (che può causare l'iniezione di carica agli elettrodi) quando si applica la tensione di alimentazione;

3) l'insorgenza di spazi di carica sulle interfacce interne;

4) la dipendenza dal campo elettrico e dalla temperatura della mobilità dei trasportatori di carica;

5) l'attraversamento, da parte delle cariche, delle barriere energetiche interne, favorito dal campo elettrico presente;

6) la creazione di eccitoni sulle interfacce interne;

7) la creazione di eccitoni nel bulk;

8) il decadimento radiativo o non-radiativo degli eccitoni.

Di seguito vengono trattati i principali fenomeni che intervengono nella determinazione dell'efficienza di elettroluminescenza di un OLED, il parametro che riassume le prestazioni di un dispositivo.

Efficienza di elettroluminescenza

La determinazione dell'efficienza quantica in un materiale organico e in un OLED è una delle questioni chiave per la ricerca e lo sviluppo di dispositivi ad alte prestazioni. Ad oggi, l'efficienza quantica ottenuta nella maggior parte dei diodi elettroluminescenti non supera pochi punti percentuali [4].

L'efficienza degli OLED può essere indicata tramite l'efficienza quantica, l'efficienza di potenza e l'efficienza luminosa.

L'efficienza di potenza, in lumen/Watt (lm/W), indica il flusso luminoso emesso per unità di potenza elettrica fornita. L'efficienza luminosa, in candele/Ampere (cd/A, dove $cd=lm/steradiante$), misura l'intensità luminosa emessa per unità di corrente fornita.

L'efficienza quantica η_q di un dispositivo si compone di due parti, interna ed esterna:

Efficienza quantica interna: η_{int} o IQE , è il numero di fotoni generati all'interno del dispositivo per numero di coppie elettrone-lacuna iniettate. Una buona parte dei fotoni generati rimane intrappolata e assorbita all'interno del dispositivo (vedere il paragrafo "Dissipazioni ottiche negli OLED").

Efficienza quantica esterna: η_{ext} o EQE , è il numero di fotoni emessi dal dispositivo per numero di coppie elettrone-lacuna iniettate.

Efficienza quantica interna

Per OLED che utilizzano emettitori fluorescenti,

$$\eta_{int} = IQE = \gamma \eta_s \phi_f$$

dove γ indica la frazione di cariche iniettate che producono eccitoni, η_s la frazione di eccitoni che

danno origine a singoletti e φ_f è l'efficienza quantica di fluorescenza, ovvero la frazione di energia rilasciata sotto forma di luce dal materiale fluorescente. Sulla base della statistica degli spin, η_s può avere un valore massimo del 25%. In altre parole, solo il 25% degli eccitoni sono dei singoletti in grado di cedere energia mediante emissione di fotoni (vedere paragrafo "Ricombinazione dei portatori di carica e meccanismi di emissione: il *triplet harvesting*").

L'efficienza quantica di fluorescenza φ_f può avvicinarsi al valore unitario, ma solo in soluzioni diluite.

Il problema generale è quello di mantenere alta la φ_f in stato solido. Pochi materiali utilizzati negli OLED raggiungono una φ_f superiore al 50%. Anche in questo caso, una opportuna ingegnerizzazione delle molecole organiche può generare materiali per dispositivi OLED fluorescenti con IQE vicino al 25%. Ad esempio, uno studio mostra che un materiale per il trasporto di elettroni, che è anche un buon emettitore blu-verde, presenta una resa quantica assoluta del 97% [?].

Bassi valori di φ_f sono anche causati da effetti fotonici. Ad esempio, la vicinanza ad un elettrodo metallico riflettente può causare sia il trasferimento di energia dall'eccitone ai plasmoni di superficie (vedere il paragrafo "Dissipazioni ottiche negli OLED"), sia l'annichilazione dei fotoni, riducendo il tasso di emissione radiativa [6]. La distanza ottimale tra lo strato emissivo e il catodo è dell'ordine di 50 nm.

Fattori come questo devono essere considerati nella progettazione dei dispositivi OLED.

Per OLED con emettitori fosforescenti, si considera η_{ph} , ovvero la frazione di eccitoni che danno origine a tripletti, che non dovrebbe essere superiore al 75%. Tuttavia, come illustrato nel paragrafo "Ricombinazione dei portatori di carica e meccanismi di emissione: il *triplet harvesting*", utilizzando dei materiali emettitori fosforescenti, entrambi gli stati di singoletto e tripletto possono essere raccolti per produrre fotoni. Pertanto, almeno in quel caso, η_{ph} può essere prossimo all'unità.

Tra i fenomeni fondamentali che possono anche portare ad una ridotta efficienza quantica interna ci sono:

1) il *quenching* tra eccitoni [7]:

2) la dissociazione dell'eccitone [8]:

Alcuni di questi meccanismi di annichilazione degli eccitoni sono comuni a entrambi i sistemi fluorescenti e fosforescenti.

Efficienza quantica esterna

Nonostante tutti i progressi nel massimizzare l'efficienza quantica interna degli OLED, solo il 20% circa di tutti i fotoni generati dal materiale attivo riesce a fuoriuscire dal dispositivo. In un semplice dispositivo planare, oltre l'80% della luce può essere perso a causa dell'assorbimento interno e degli effetti di guida d'onda (figura 4). La maggior parte dei fotoni vengono riflessi dalle interfacce e vengono alla fine riassorbiti.

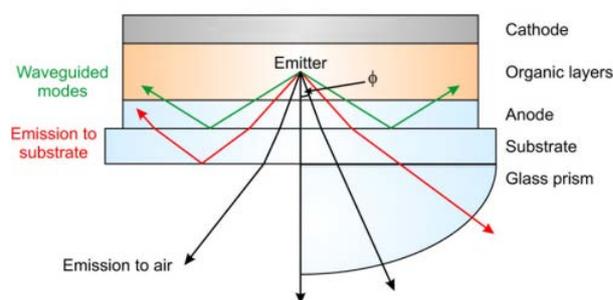


Figura 4: Visualizzazione delle riflessioni interne ad un OLED causate dalla presenza di strati ad elevato indice di rifrazione (ITO usato come anodo, vetro...). La figura illustra come, utilizzando dei sistemi esterni al dispositivo, si possa raccogliere una parte della luce che altrimenti sarebbe riflessa all'interno.

La riflessione interna dei fotoni, causata dalla presenza di strati ad alto indice di rifrazione, è la causa principale della scarsa efficienza energetica degli OLED.

L'efficienza quantica esterna η_{ext} (o EQE) è legata all'efficienza quantica interna η_{int} (o IQE) dalla seguente relazione:

$$\eta_{ext} = R_e \eta_{int}$$

dove R_e (o η_{out}) è l'efficienza di estrazione (o di *outcoupling*) che rappresenta il numero di fotoni emessi dall'OLED per numero di fotoni generati all'interno del dispositivo. La scarsa estrazione della luce è oggi il più importante fattore che limita l'efficienza quantica esterna degli OLED.

L'efficienza di *outcoupling* R_e è legata all'indice di rifrazione dello strato emissivo (n) dalla

seguente relazione:

$$R_e = \frac{1}{2n^2}$$

La maggior parte dei materiali usati negli OLED hanno un indice di rifrazione pari a circa 1,7, che è all'origine del suddetto limite percentuale di estrazione della luce. Sono stati proposti diversi metodi per migliorare l'efficienza di estrazione degli OLED:

- *Texturing* superficiale - mediante riflessioni multiple, dà ai fotoni la possibilità di trovare il cono di fuga. Con questa tecnica è stato finora raggiunto un fattore 2 di miglioramento della R_e [9].
- Uso di substrati a basso indice di rifrazione - E' stato riportato un miglioramento di R_e di un fattore 2,5 [10].

Altre tecniche sono state proposte e sono in fase di sperimentazione. Queste includono l'aggiunta, sulla superficie del dispositivo, di una matrice di microlenti (in linea di principio, si tratta di una *texturing* superficiale controllata) con la quale è stato dimostrato un miglioramento di un fattore 1,5 [11].

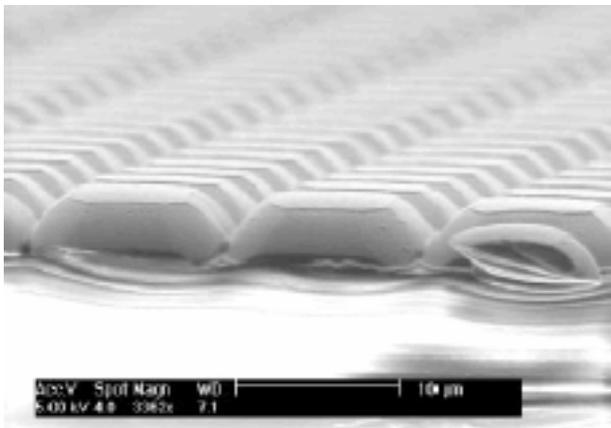


Figura 5: Matrice di microlenti.

La figura 5 illustra la forma della matrice di microlenti depositata sulla superficie di un substrato di vetro che ha portato a circa il 50% di miglioramento dell'efficienza di *outcoupling*.

Un'altra tecnica utilizza uno strato ordinato di microsferi di silice [12].

Oggi si ritiene che un perfezionamento sistematico dei metodi attualmente conosciuti e l'esplorazione di nuove strategie porterà ad un miglioramento della η_{ext} , che può raggiungere il

60-80% nei prossimi anni. Ciò rappresenta una opportunità importante per aumentare l'efficienza di emissione tramite l'ingegnerizzazione del dispositivo.

Dissipazioni ottiche negli OLED

Vediamo quali possono essere i fenomeni di accoppiamento ottico, radiativi e non, del dipolo elettrone-lacuna. Esso può accoppiarsi o radiativamente o non radiativamente a seconda delle condizioni che trova intorno a sé. Nel caso di accoppiamento radiativo si verifica quanto descritto sopra con l'emissione da parte del dipolo di un fotone che possiede un'energia pari alla differenza tra gli stati energetici in cui si trovava il dipolo prima e dopo l'emissione, per esempio nel caso in cui la luce riesca fuoriuscire dal dispositivo oppure se i fotoni vengono intrappolati nelle guide d'onda (figura 6). Per quanto riguarda invece il decadimento non radiativo possiamo trovarci di fronte al fenomeno di accoppiamento con i modi di risonanza plasmonica. Descriviamo brevemente i fenomeni che possono avvenire se un materiale emettitore viene posto in presenza di interfacce:

- Accoppiamento con fenomeni di guida d'onda: la guida d'onda è un fenomeno per cui l'onda elettromagnetica che sta attraversando un volume di materiale con indice di rifrazione n_1 impatta su una superficie di separazione con un altro mezzo di indice di rifrazione n_2 e viene riflessa per *total internal reflection*, rimanendo intrappolata se ha una determinata direzione di propagazione. L'effetto è un fenomeno di ottica che può essere spiegato, per quanto concerne il nostro studio, tramite il riferimento alle fibre ottiche. Quando un'onda elettromagnetica passa da un mezzo a un altro subisce una deviazione in funzione degli indici di rifrazione (n) dei due mezzi attraversati dall'onda, secondo la legge di Snell:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

Qualora l'angolo di incidenza θ dell'onda elettromagnetica superi un certo valore critico:

$$\theta_{crit} = \arcsin \frac{n_2}{n_1}$$

Ci troviamo di fronte a una riflessione interna. Si deve inoltre tener presente che i valori di n_1 e di n_2 variano in funzione della lunghezza d'onda impattante.

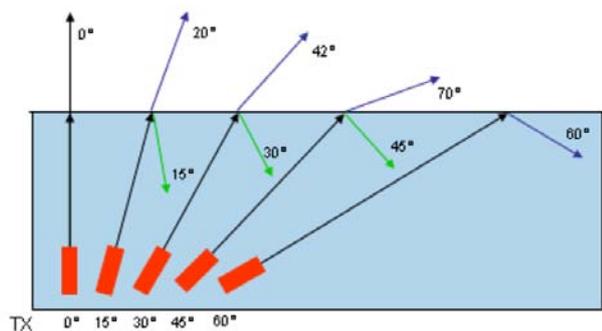


Figura 6: Schema sul meccanismo alla base del fenomeno della guida d'onda.

- Accoppiamento con modi “leaky” (letteralmente “che perdono”): questi modi, derivati dallo stesso principio fisico alla base del fenomeno di guida d'onda, si accoppiano con la radiazione emessa non permettendone la fuoriuscita diretta dal dispositivo. A differenza della tipologia di accoppiamento citata precedentemente, questa non intrappola totalmente la radiazione emessa ma permette ad una parte di essa di essere convogliata all'esterno. Ciò significa che tali modi non sono del tutto dannosi per l'efficienza del dispositivo e danno anche una misura indiretta della parte di radiazione che riesce a fuoriuscire da esso.
- Accoppiamento con modi plasmonici di superficie: per quanto riguarda tale meccanismo, occorre tener presente che qualsiasi materiale che possiede un indice di rifrazione n avente una parte reale negativa e una piccola parte immaginaria positiva (come ad esempio i metalli in un dispositivo a microcavità) permette la formazione di modi di risonanza plasmonici (*Surface Plasmon Resonance*, SPR). I plasmoni non sono altro che delle oscillazioni quantizzate degli elettroni presenti nel livello energetico di conduzione della superficie del metallo causate da una radiazione elettromagnetica incidente. Il modo di risonanza plasmonica si verifica quando l'angolo di incidenza della radiazione elettromagnetica sulla superficie e la

sua lunghezza d'onda risultano “accoppiati” in modo tale da determinare l'oscillazione degli elettroni appartenenti alla superficie metallica. Le oscillazioni plasmoniche generano radiazioni che si propagano debolmente al di fuori della superficie metallica, ma generalmente non sono nel campo del visibile, quindi vengono detti accoppiamenti non radiativi.

Lo studio dei plasmoni abbraccia notevoli rami di ricerca e di applicazione, dall'ingegneria dei dispositivi alla biologia passando per la fabbricazione di dispositivi tramite litografia. Questo settore ha subito recentemente grandi sviluppi grazie della possibilità di manipolare la struttura dei metalli fino alla scala nanometrica.

Possiamo classificare i modi plasmonici come propaganti o localizzati sulla superficie (figura 7). Nel caso del modo plasmonico propagante, la propagazione avviene lungo gli assi x e y sulla superficie di interfaccia del mezzo metallico, per una distanza che varia tra i pochi e le centinaia di micron. Il plasmon poi decade lungo l'asse z . Le tecniche di analisi dell'interazione delle onde elettromagnetiche confinate sulla superficie metallica e gli strati molecolari del dispositivo possono essere di tre tipi:

1. ad angolo predeterminato, dove misuriamo la riflettività in funzione della lunghezza d'onda incidente sul campione;
2. a lunghezza d'onda predeterminata, dove misuriamo la riflettività in funzione dell'angolo di incidenza sul campione;
3. mappatura ad angolo e lunghezza d'onda variabile, dove l'analisi di riflettività viene effettuata attraverso l'utilizzo di un doppio fascio di luce (uno ad angolo, l'altro a lunghezza d'onda costante).

Per quanto riguarda invece i plasmoni localizzati, la radiazione interagisce con particelle più piccole della lunghezza d'onda incidente; i plasmoni oscillano localmente attorno alla particella con una determinata frequenza di risonanza, dipendente dalla geometria della particella oltre che dal materiale e dal mezzo circostante. L'interazione con l'ambiente circostante genera variazioni di lunghezza d'onda di risonanza. Grazie

all'analisi delle dissipazioni ottiche, è possibile effettuare uno studio sulle variazioni di efficienza degli OLED al variare dell'ambiente ottico in cui le molecole emissive vengono poste. Infatti, considerando che il rapporto di smorzamento fra la *rate* di decadimento spontaneo dei dipoli nello spazio libero (b_0) rispetto alla *rate* di decadimento modificata dalla densità dei modi fotonici (b) è funzione dell'integrale sul vettore d'onda nel piano u della potenza dissipata, vale la seguente relazione:

$$\frac{b}{b_0} = (1 - q) + q \int_{u=0}^{u=\infty} I_{iso}(u) du$$

dove I_{iso} è la funzione della potenza dissipata derivata dalla scomposizione del campo riflesso, in funzione di u , per dipoli orientati isotropicamente; q è l'efficienza quantica intrinseca dell'emettitore e la differenza $(1 - q)$ rappresenta la potenza persa dall'emettitore per processi intrinseci non radiativi. È possibile scomporre I_{iso} nei vari contributi di dissipazione della potenza emessa, evidenziando nell'equazione precedente i termini radiativi e non radiativi:

$$\frac{b}{b_0} = (1 - q) + qC_G + qFC_R + q(1 - F)C_R$$

dove F è la frazione radiativa definita come il rapporto fra luce effettivamente fuoriuscita dal dispositivo e potenza totale accoppiata con i modi radiativi, qC_G è la porzione di luce persa nei modi guidati, qC_R è quella accoppiata ai modi radiativi di cui qFC_R viene effettivamente estratta dal dispositivo, mentre $q(1 - F)C_R$ viene assorbita dagli strati della struttura. Possono dunque essere definiti due parametri che mettono in relazione diretta l'analisi delle dissipazioni con la potenza emessa e con l'efficienza:

$$B = qFC_R$$

$$\eta = \frac{qFC_R}{(1 - q) + qC_G + qFC_R + q(1 - F)C_R}$$

dove la radianza B è la potenza integrata totale che viene estratta dal dispositivo mentre η è l'efficienza radiativa, ossia la frazione dell'emissione spontanea che viene effettivamente emessa dalla struttura ottica.

Abbiamo visto, quindi, che i parametri e i fenomeni che intervengono nella determinazione

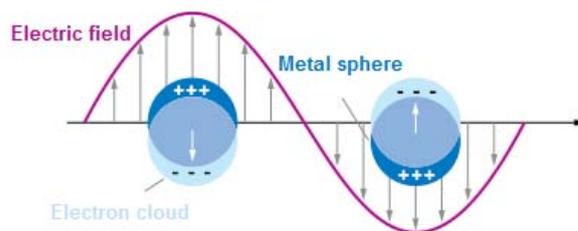
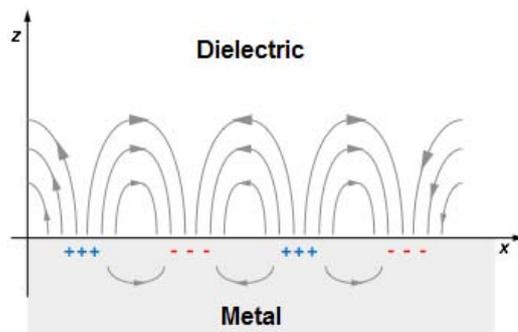


Figura 7: In alto, plasmoni propaganti; in basso, plasmoni localizzati.

delle prestazioni di un dispositivo, in termini di efficienza quantica interna η_{int} , sono di diversa natura: γ , legato alle cariche elettriche iniettate all'interno del dispositivo, $\eta_{s/ph}$, correlato alla statistica di formazione degli eccitoni di singoletto (s) e di tripletto (ph), φ_f , vincolato ai processi di emissione. La comprensione e il controllo di questi fenomeni sono di fondamentale importanza per il raggiungimento di una maggiore efficienza.

Di seguito illustreremo alcune tecnologie mediante le quali è possibile modificare i singoli parametri di cui abbiamo discusso; introdurremo, pertanto, il *doping* elettrico che ha una diretta influenza su γ , il *triplet harvesting* che consente di intervenire sulla $\eta_{s/ph}$, scegliendo opportunamente le molecole dello strato emissivo, e la tecnologia delle microcavità mediante la quale si può agire su φ_f .

Il drogaggio elettrico degli strati di trasporto organici

In un OLED, il processo di trasporto delle cariche elettriche dagli elettrodi allo strato attivo è cruciale per il buon funzionamento del dispositivo. Per rendere questo trasporto il più efficiente possibile (cioè con basse perdite resistive), è utile

avere degli strati di trasporto altamente conduttivi. Inoltre, le cariche devono essere efficacemente iniettate dai contatti inorganici per cui una iniezione efficiente richiede basse barriere energetiche, una regione di carica spaziale sottile o entrambe. È importante sottolineare come negli anni passati, la svolta della tecnologia del silicio è avvenuta nel momento in cui il tipo di conduzione non era più determinato da impurezze ma ha cominciato ad essere controllato tramite un drogaggio (o *doping*) volontario. I semiconduttori organici sono generalmente depositati come film nominalmente non drogati; tuttavia, il *doping* controllato e stabile di tali film si è imposto negli ultimi anni, come una tecnica efficace per l'incremento delle efficienze dei dispositivi a base organica poiché si riesce a ridurre le perdite ohmiche e a facilitare l'iniezione dai contatti.

Una tecnica adoperata con successo è quella del *doping* per co-evaporazione di una matrice con un drogante molecolare [13]. Il vantaggio di tale approccio rispetto all'uso di altre sostanze, come i metalli e i gas, è l'elevata stabilità che può essere raggiunta con i droganti molecolari. Sia per il drogaggio di tipo *p* [14] che per quello di tipo *n* [15], la conducibilità può essere incrementata di molti ordini di grandezza, ben al di sopra della conducibilità intrinseca dei materiali.

L'introduzione di strati di trasporto drogati porta diversi miglioramenti, in primo luogo la riduzione della resistenza ohmica degli strati stessi. In figura 8, a sinistra, è rappresentata schematicamente la tipica struttura a bande di un LED inorganico. In un tale dispositivo, lo strato emettitore (posto al centro, con *band-gap* inferiore) è inserito tra due strati di trasporto altamente drogati. Grazie alla elevata conducibilità di questi strati, le cadute di potenziale sono molto piccole dal momento che le bande sono praticamente piatte. La tensione di funzionamento del dispositivo è quindi molto prossima al *band-gap* dell'emettitore.

Nei LED organici con livelli di trasporto non drogati, la concentrazione dei portatori è bassa e si hanno perdite resistive. In tal caso, come mostrato nello schema a destra della figura 8, è necessario applicare un campo elettrico sufficientemente grande per guidare le cariche attraverso il dispositivo, tale che la tensione di funzionamento può essere notevolmente maggiore del

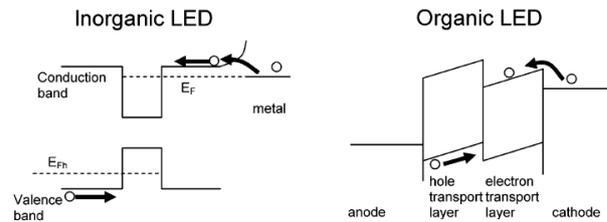


Figura 8: Schematizzazione della struttura a bande di un tipico LED inorganico (a sinistra), prossimo alla condizione di banda piatta durante il funzionamento (l'iniezione dai contatti si ha per effetto tunnel attraverso le sottili regioni di carica spaziale) e di un LED organico non drogato (a destra), in cui, a causa della bassa concentrazione di portatori, i livelli di energia non sono più piatti ma possiedono una barriera che i portatori di carica possono superare con l'applicazione di una opportuna tensione agli elettrodi.

band-gap del materiale emettitore.

È vero che una bassa caduta di potenziale può anche essere ottenuta utilizzando strati organici molto sottili, ma esistono almeno tre buone ragioni per usare strati drogati piuttosto spessi: 1) si riduce la probabilità di cortocircuiti, 2) si garantisce un maggiore controllo della deposizione e 3) si può facilmente regolare lo spessore della microcavità ottica nei dispositivi optoelettronici, al fine di ottimizzare la distribuzione dei campi al loro interno (vedere il paragrafo "Modulazione dello spettro di elettroluminescenza di OLED bianchi tramite multicavità organo-metalliche accoppiate").

Un altro aspetto molto importante è che gli strati di trasporto drogati danno origine a regioni di carica spaziale molto strette ai contatti, abbastanza sottili da consentire alle cariche di attraversarle per effetto tunnel, come schematicamente illustrato nella parte sinistra della figura 8. In questo modo, è possibile realizzare contatti ohmici anche in presenza di grandi barriere energetiche tra il livello di trasporto e il contatto. Ciò è molto vantaggioso in quanto, negli OLED con livelli di trasporto non drogati, l'ottimizzazione delle barriere richiede degli sforzi maggiori di ingegnerizzazione della intera struttura e la realizzazione di contatti con materiali aventi basse funzioni lavoro, quindi piuttosto instabili. Gli OLED con livelli di trasporto drogati sono quindi molto più flessibili in termini di scelta dei materiali utilizzabili.

I principi alla base del drogaggio dei semiconduttori organici sono simili a quelli dei materiali inorganici dal momento che vengono introdotte, all'interno del materiale trasportatore, delle cariche libere per mezzo di donatori o di accettori di elettroni. Nei materiali organici, si devono aggiungere molecole che o donino elettroni al più basso orbitale non occupato (LUMO) (drogaggio di tipo *n*) o rimuovano elettroni dal più alto orbitale non occupato (HOMO), al fine di generare lacune (drogaggio di tipo *p*) (figura 9).

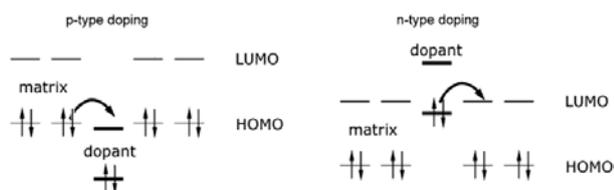


Figura 9: Schematizzazione del drogaggio molecolare di tipo *p* (a sinistra) o di tipo *n* (a destra). Nel drogaggio di tipo *p*, il drogante molecolare funge da accettore di elettroni; in quello di tipo *n*, da donatore. Al fine di avere un doping efficace, è necessario che ci sia una buona sovrapposizione dei livelli energetici della matrice e del drogante.

Ricombinazione dei portatori di carica e meccanismi di emissione: il triplet harvesting

Come detto in precedenza, con il termine elettroluminescenza si intende l'emissione di luce dal materiale organico in conseguenza della ricombinazione dei portatori di carica iniettati dagli elettrodi. I processi fisici alla base dell'elettroluminescenza sono strettamente correlati alle proprietà del materiale che costituisce lo strato emettitore, ed in particolare alla struttura elettronica. Caratteristica comune dei semiconduttori organici è la presenza di un *gap* energetico nella loro struttura a bande proprio come nel caso dei semiconduttori inorganici tradizionali. Ma assai diversi sono gli approcci teorici che spiegano i meccanismi da cui esso ha origine.

È utile discutere come può essere schematizzato il processo di ricombinazione elettrone-lacuna, la formazione di un eccitone neutro ed il popolamento di uno stato eccitato della molecola di emettitore. Si introducono ora i processi che avvengono all'interno dello strato emettitore di un

OLED. Questo strato, è costituito da una matrice organica, drogata con molecole di emettitore. Nel modello presentato si presume che la ricombinazione di elettroni e lacune avviene a livello delle molecole droganti.

La figura 10 visualizza un modello semplificato e schematico per descrivere il processo di formazione dell'eccitone [18]. La prima fase è caratterizzata dalla cattura di un portatore di carica. Tale processo induce (per un breve intervallo di tempo) la formazione di un complesso ossidato. Il processo di intrappolamento dei portatori di carica può indurre una riorganizzazione delle molecole del materiale emettitore. Tuttavia, questo effetto non è rappresentato nel modello della figura 10. Applicando un potenziale esterno, l'elettrone migra verso l'anodo attraversando il materiale usato come matrice. Di solito, questo processo di migrazione degli elettroni richiede una energia di attivazione termica dovuta alle disomogeneità legate al disordine spaziale ed energetico e agli effetti di riorganizzazione della matrice. I conseguenti *shift* energetici, risultano minori o dell'ordine dell'energia termica $k_B T$ in cui k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta. Per chiarezza, il diagramma in figura è semplificato e non mostra la distribuzione disomogenea dei livelli energetici delle molecole della matrice e dei loro *shift* energetici indotti dal potenziale esterno.

Quando l'elettrone è ancora lontano dalla lacuna intrappolata, migra indipendentemente da questa lacuna verso l'anodo. In tal caso, la lacuna e l'elettrone non sono legati. Tuttavia, quando l'elettrone migra in una regione con una specifica distanza R tra elettrone-lacuna, la lacuna attrarrà l'elettrone. A causa dell'attrazione di Coulomb, si genera un legame elettrone (*e*) - lacuna (*h*). L'energia di legame $\Delta E(e-h)$ è proporzionale a $1/\epsilon R$ e dipende dalla distanza R e dalla costante dielettrica ϵ del materiale che costituisce la matrice. Indotto da questa attrazione, si forma quindi l'eccitone.

Per poter comprendere i fenomeni successivi, è molto importante prendere in considerazione anche gli *spin* di elettrone e lacuna. Lo spin della lacuna è dato dallo spin dell'elettrone non appaiato nella molecola di emettitore. In accordo alla trattazione quanto-meccanica, i due *spin* possono essere accoppiati a quattro nuovi stati combinati:

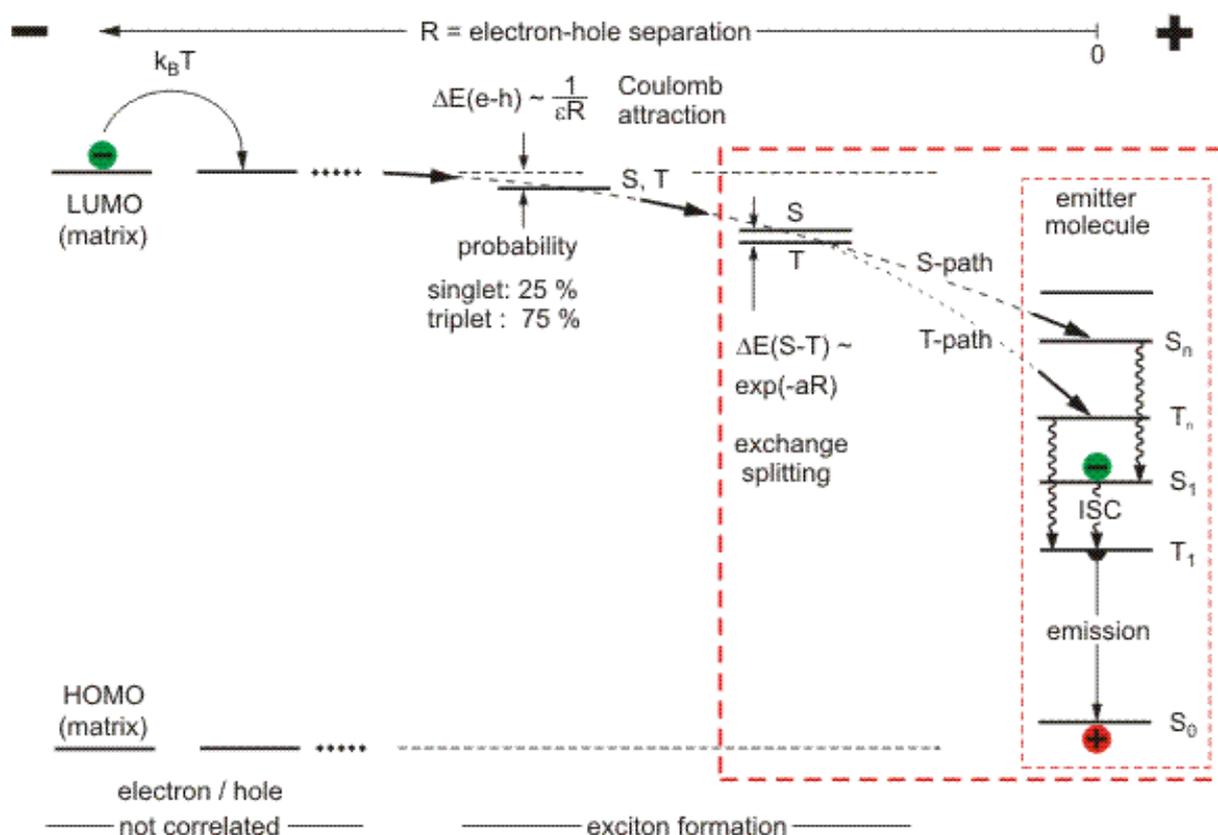


Figura 10: Dinamiche di formazione degli eccitoni. ISC: intersystem crossing.

uno stato di singoletto e uno stato di tripletto. Lo stato di tripletto si compone di tre sottostati. Questi sottostati differiscono tra loro principalmente per le orientazioni di *spin* relative (figura 11).

Lo *split* energetico tra gli stati di singoletto e di tripletto può essere ignorato al di sopra di grandi distanze elettrone-lacuna. Pertanto, lo stato eccitonico corrispondente è rappresentato in figura 10 (al centro) solo da un livello di energia. Dal punto di vista statistico, si formeranno i quattro sottostati di questo stato eccitonico (occupato) con pari probabilità. Di conseguenza, si ottiene un rapporto di popolazione di uno a tre per i sottostati di singoletto e di tripletto, rispettivamente.

Guidato dall'attrazione tra elettrone e lacuna, l'elettrone si muoverà ulteriormente nella matrice verso la lacuna intrappolata. Quando l'elettrone raggiunge le molecole della matrice prossime a quella dell'emettitore, avviene una sovrapposizione delle funzioni d'onda associate all'elettrone e alla lacuna. L'interazione a corto raggio risul-

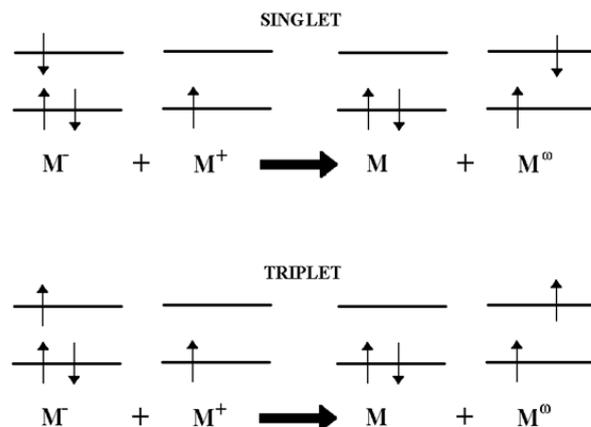


Figura 11: Schematizzazione dei livelli di spin negli stati di singoletto e tripletto. Quando uno dei due elettroni è eccitato a un livello energetico superiore, i loro spin potranno essere dello stesso segno oppure di segno opposto. Nel primo caso si parla di stati di tripletto, nel secondo caso di stati di singoletto.

tante porta ad uno *split* $\Delta E(S - T)$ tra l'energia dello stato di singoletto (S) e quello di tripletto (T). Questa energia è proporzionale approssimativamente a $\exp(-\alpha R)$, dove α è una costante che

dipende dalla matrice e dall'emettitore utilizzati.

Nella fase finale, l'elettrone salta direttamente, in tempi molto rapidi, alla molecola di emettitore che passa così al suo stato eccitato. Questo processo può coinvolgere sia stati di singoletto che di tripletto (*S-path*, *T-path*) a seconda dello *spin* iniziale della coppia elettrone-lacuna. Le costanti di tempo corrispondenti sono dell'ordine di un picosecondo. Il popolamento degli stati S_m e T_m , come mostrato in figura 10, è raffigurato solo come esempio. Successivamente, il sistema presenterà il tipico comportamento di una molecola di emettitore otticamente eccitata, con processi di rilassamento verso stati eccitati a più bassa energia ed emissione di radiazione. Per una discussione dettagliata delle proprietà fotofisiche di materiali metallo-organici con emissione da tripletto si rimanda a [16], [20] e [21]. Gli stati elettronici del materiale emettitore sono illustrati anch'essi in figura 10.

In un dato punto dello strato elettroluminescente, la probabilità che un elettrone collida con una lacuna è proporzionale al prodotto delle concentrazioni delle due specie in prossimità del punto considerato. Questo meccanismo è certamente reso più efficiente in dispositivi a multistrato dove il confinamento indotto dall'eterostruttura causa un rilevante incremento della densità di carica locale e quindi della probabilità di ricombinazione dei portatori. I materiali che costituiscono gli strati adiacenti sono scelti in modo che i livelli di LUMO (HOMO) siano sufficientemente differenti da creare un'effettiva barriera per gli elettroni (lacune). La densità di portatori viene pertanto ad essere incrementata nelle vicinanze dell'interfaccia e la probabilità di ricombinazione è aumentata in tale regione.

Come detto, la *rate* di ricombinazione è proporzionale al prodotto della densità di elettroni (n) e di lacune (p) secondo il modello di *Langevin*:

$$R = \gamma(np)$$

dove la costante di proporzionalità γ è data dalla relazione $\gamma = 4\pi e\mu_m/\varepsilon$, in cui μ_m è il massimo tra μ_n e μ_p , con cui sono indicate rispettivamente le mobilità degli elettroni e delle lacune, ed ε è la costante dielettrica del mezzo.

Integrando quest'espressione lungo lo spessore del dispositivo L si ricava il valore della densità

di corrente netta di ricombinazione J_r :

$$J_r = \int_0^L eRdx = J_n(L) - J_n(0)$$

dove $J_n(x)$ rappresenta la densità di corrente di elettroni in funzione della posizione x .

In realtà, però, quando si forma un eccitone, la probabilità di emissione di luce dipende dalla competizione tra il canale di decadimento radiativo e quello non radiativo. Se entrambi i canali coinvolgono una sola molecola con tempi di decadimento τ_r e τ_{nr} , rispettivamente nel caso radiativo e non radiativo, allora la *rate* di decadimento di una popolazione di N eccitoni è dato dalla relazione:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N}{\tau_r} + \frac{N}{\tau_{nr}}$$

Le proprietà di luminescenza del mezzo attivo sono determinate dai diversi meccanismi chimico-fisici che inducono atomi e molecole a portarsi in uno stato eccitato, ossia a trovarsi in configurazioni di energia maggiore rispetto a quella dello stato fondamentale. Il decadimento radiativo da uno stato eccitato a quello fondamentale dà luogo all'emissione di un fotone nel rispetto del principio di conservazione dell'energia. Va sottolineato, comunque, che non tutte le transizioni da uno stato eccitato ad uno a minor energia si traducono in emissione di luce. In accordo col principio di Pauli, gli elettroni che occupano un orbitale molecolare non possono avere gli stessi 4 numeri quantici, ossia ci saranno due elettroni con *spin* opposto su uno stesso orbitale. Le transizioni dagli stati di tripletto e singoletto a quello fondamentale sono governati dalla regola di selezione, che permette solo quelle tra stati aventi identica molteplicità di *spin*. Questo dovrebbe implicare che non saranno possibili transizioni tra gli stati di tripletto e quelli di singoletto. In realtà, tali transizioni avvengono, anche se con bassissima probabilità. Le differenti transizioni tra gli stati possono essere riassunte nel diagramma di *Jablonski* (figura 12), in cui possiamo distinguere 2 principali meccanismi di emissione:

Fluorescenza: in cui la transizione avviene dal più basso livello energetico corrispondente allo stato di singoletto S1 allo stato fonamen-

tale S₀. L'emissione è in questo caso spontanea ed il tempo di decadimento dipende dalla temperatura.

Fosforescenza: in cui la transizione avviene dal più basso livello energetico di tripletto T₁ allo stato fondamentale S₀. L'emissione è stimolata ed il tempo di decadimento è in genere molto maggiore rispetto a quello del processo di fluorescenza.

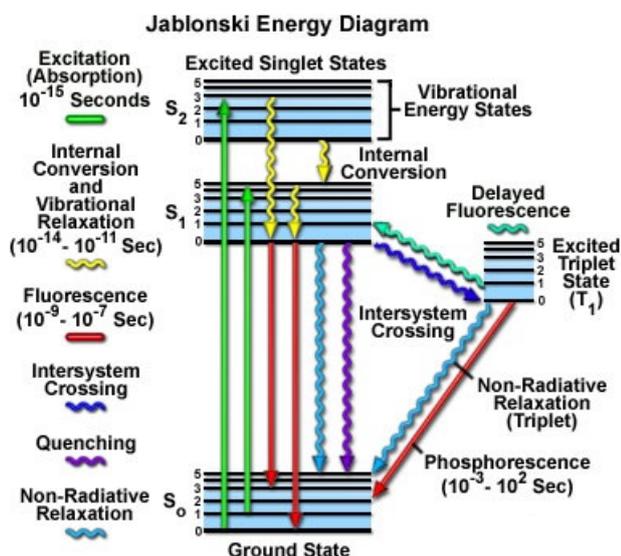


Figura 12: Diagramma di Jablonsky. In esso sono schematizzate le principali transizioni tra stati energetici nelle molecole organiche.

Come detto, però, oltre alle transizioni appena citate, caratterizzate entrambe da *decadimento radiativo*, possono verificarsi anche transizioni che non comportano l'emissione di un fotone ossia si può avere il *decadimento non radiativo* dell'eccitone. Definiamo, senza entrare nei dettagli, i principali canali di decadimento radiativo intramolecolari, riferendoci per semplicità al caso in cui l'eccitazione sia generata all'assorbimento di un fotone di opportuna lunghezza d'onda.

Nel caso in cui l'eccitone si formi in seguito all'assorbimento di un fotone, e se l'energia di eccitazione posseduta da quest'ultimo non coincide esattamente con la differenza energetica tra i due stati elettronici (stato fondamentale e stato eccitato), la molecola si porta su uno dei livelli rotovibrazionali dello stato elettronico eccitato. Dopo l'eccitazione la molecola rilassa sul primo livello vibrazionale dello stato elettronico eccitato, dissipando energia in modo non radiativo. Tale decadimento non radiativo è detto *internal conversion* (IC) (figura 12).

Un altro processo di diseccitazione non radiativa si può avere se il livello vibrazionale dello stato elettronico eccitato si sovrappone energeticamente con un livello vibrazionale di un altro stato elettronico, non accoppiato radiativamente con lo stato fondamentale. La molecola passa dal primo al secondo stato elettronico mediante *internal conversion* e poi ricombina non radiativamente con lo stato fondamentale sempre per *internal conversion*.

Triplet Harvesting

Scegliendo opportunamente il materiale emettitore drogante, è possibile incrementare l'efficienza di elettroluminescenza. A tal proposito, i composti organometallici hanno riscosso un interesse crescente negli ultimi anni poiché presentano caratteristiche interessanti per nuove applicazioni fotofisiche e fotochimiche. Il loro colore di emissione può variare in tutta la gamma del visibile, dal blu al rosso e anche all'infrarosso [16]. In questo paragrafo, si analizza l'emissione da tripletti di composti organici che contengono metalli di transizione, poiché sono stati utilizzati con successo nella fabbricazione di OLED ad alta efficienza [17]. Con l'uso di questi composti, è possibile avere, almeno in linea di principio, una efficienza di elettroluminescenza fino a quattro volte maggiore di quella che si può ottenere con la sola emissione da singoletto. Questa proprietà è legata ai meccanismi specifici di formazione dell'eccitone nella zona della ricombinazione elettrone-lacuna e ad un veloce ed efficiente *intersystem crossing* (ISC) dallo stato eccitato di singoletto allo stato di emissione di tripletto. Questo processo di accumulazione dell'energia di eccitazione nel più basso stato di tripletto eccitato è spesso chiamato *triplet harvesting*.

L'accoppiamento spin-orbita indotto dallo ione metallico posto al centro del complesso emettitore non altera fortemente il meccanismo di formazione dell'eccitone all'interno di una matrice organica, ma ha effetti notevoli sull'efficienza di elettroluminescenza in un dispositivo OLED. Per illustrare questa proprietà, metteremo a confronto l'efficienza raggiungibile con una molecola puramente organica con l'efficienza ottenibile con un complesso metallo-organico, se entrambe le molecole presentano uguali rendimenti quantici

di fotoluminescenza. Se si assume che il processo iniziale di formazione degli eccitoni si verifica statisticamente in funzione degli orientamenti di spin, si ottiene, come detto, il 25% di eccitoni di singoletto e il 75% di eccitoni di tripletto. Per le piccole molecole, questo risultato è ampiamente accettato [17]-[19].

Dopo la formazione dell'eccitone e il rilassamento dallo stato di singoletto o di tripletto, come discusso in precedenza, il più basso degli stati eccitati di singoletto o di tripletto è stato popolato. Ciò vale sia per i materiali emettitori puramente organici che per quelli organo-metallici.

La molecola organica può esibire fluorescenza, che si ha nella rapida transizione $S1 \rightarrow S0$, dato che di solito il tempo di decadimento $S1 \rightarrow T1$ è maggiore. D'altra parte, poiché la rate di transizione radiativa $T1 \rightarrow S0$ è anche piccola, la disattivazione dello stato $T1$ è normalmente non radiativo a temperatura ambiente. Pertanto, il 75% degli eccitoni, gli eccitoni di tripletto, si perdono. La loro energia viene dissipata sotto forma di calore. Le condizioni perché ciò avvenga sono più favorevoli per complessi contenenti metalli di transizione, in cui lo ione metallico comporta un notevole accoppiamento spin-orbita. Per questi complessi, l'*intersystem crossing* allo stato di tripletto $T1$ è solitamente molto efficiente e quindi un'emissione dal singoletto $S1$ non è osservabile. Inoltre, la rate di transizione radiativa $T1 \rightarrow S0$ può diventare sufficientemente alta da dare origine a fosforescenza anche a temperatura ambiente (per una discussione più dettagliata si veda [31]). Di conseguenza, tutti i quattro possibili orientamenti di spin degli eccitoni possono essere raccolti per popolare lo stato $T1$ più basso. E' quindi per tale processo di raccolta di emissione dai tripletti che si può ottenere, in linea di principio, una efficienza di elettroluminescenza fino a quattro volte più grande rispetto all'emissione da singoletto.

La tecnologia delle microcavità

I processi che coinvolgono l'interazione tra luce e materia sono di fondamentale importanza in numerosi ambiti. Un esempio importante è il trasferimento dell'energia di eccitazione da una molecola donatore eccitata ad una molecola accettore, attraverso l'interazione dipolo-dipolo (RDDI).

Oltre al suo ruolo chiave nella fotosintesi, [22] questo processo è di crescente importanza come mezzo per migliorare l'efficienza dei diodi emettitori di luce e laser basati su materiali organici [23].

Il controllo dell'emissione spontanea di luce può essere ottenuto mediante l'uso di strutture nelle quali la densità dei modi fotonici viene modificata, manipolando così i modi ottici per i quali l'emissione può aver luogo [24]. Si basano su questo concetto numerosi studi che riguardano, ad esempio, l'elettrodinamica quantistica in cavità [?]. E' noto che, ponendo un emettitore all'interno di una geometria confinata, non solo si altera il percorso della radiazione dell'emettitore ma si modifica anche la *rate* di decadimento della sua emissione spontanea (SpE).

La fluorescenza, come visto in precedenza, è un esempio di processo di emissione spontanea. In questo caso l'emettitore è un atomo, molecola o ione, e si considera che sia inizialmente in uno stato eccitato. L'emissione spontanea deriva dal decadimento dell'emettitore ad uno stadio inferiore di energia in seguito al quale viene generato un fotone che porta con sé l'energia dell'eccitazione.

L'emissione spontanea è l'archetipo di un processo meccanico quantistico; non possiamo dire nulla su quando si verificherà un certo evento di emissione spontanea; piuttosto, possiamo solo prevedere la probabilità di decadimento di un insieme di emettitori. È quindi sorprendente quando si scopre che il processo di emissione spontanea non è del tutto intrinseco ma è soggetto a influenze esterne.

La probabilità di emissione spontanea segue la *regola d'oro di Fermi* [?]:

$$\Gamma_{ij} \propto |M_{ij}|^2 \rho(\nu_{ij})$$

dove Γ_{ij} è la *rate* di transizione dallo stato eccitato i a quello a minore energia j ; M_{ij} , è un elemento di matrice che collega il livello eccitato a quello a più bassa energia ed è determinata dalle funzioni d'onda associate a tali livelli; $\rho(\nu_{ij})$ è la densità del campo ottico alla frequenza di transizione, di seguito denominata densità dei modi fotonici (PMD), e verrà discussa più avanti. Questo controllo della rate di decadimento attraverso la PMD è stato osservato (a radiofrequenze) da

Edward Mills Purcell nel 1946 [27].

Come può un'interfaccia modificare la *rate* di emissione spontanea? Si può intervenire sul termine M_{ij} nell'equazione precedente? In altre parole, può un'interfaccia modificare la funzione d'onda dell'emettitore? La funzione d'onda può essere perturbata, a condizione che l'emettitore e l'interfaccia siano abbastanza vicini. Tipicamente, perché ciò accada, la separazione tra l'emettitore e un atomo che costituisce l'interfaccia, deve essere quella caratteristica della funzione d'onda, di circa 1\AA .

Anche se questo tipo di fenomeno è molto importante, ci interessa il secondo termine $\rho(\nu_{ij})$, la PMD alla frequenza di transizione. Attraverso questo termine l'interfaccia può modificare il processo di emissione spontanea; in tal caso entra in gioco la separazione caratteristica tra la molecola e l'interfaccia su cui è efficace, che deve essere dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dell'emissione.

Ci sono due principali modi di vedere la PMD: in primo luogo, come fluttuazione del vuoto, che è un punto di vista essenzialmente quantomeccanico; in secondo luogo, come la capacità della struttura che circonda l'emettitore di "sostenere" il modo elettromagnetico relativo al fotone emesso, che è un punto di vista essenzialmente classico. Si tratta di interpretazioni complementari dal momento che forniscono le stesse risposte quantitative quando applicate allo stesso problema. In realtà, ciò non è così sorprendente, poiché l'interpretazione quantistica della luce si distingue realmente da quella classica solo nelle sue previsioni sul carattere statistico (cioè sul comportamento temporale) del campo ottico [28]. Qui tratteremo l'argomento principalmente dal punto di vista classico.

Si consideri un emettitore posto in un volume sferico chiuso la cui superficie interna è perfettamente riflettente. Se l'emettitore decade, si eccita il campo elettromagnetico all'interno del volume chiuso. Dal momento che questa energia non può essere irradiata al di fuori del volume, potrebbe causare successivamente una nuova eccitazione dell'emettitore (assumendo che quest'ultimo sia un semplice sistema a due livelli); dopodiché l'intero processo può ricominciare. Se la cavità non è un multiplo della lunghezza d'onda di emissione, allora nessun modo elet-

tromagnetico può essere sostenuto all'interno a causa dell'interferenza distruttiva delle riflessioni successive sulle superfici che definiscono la cavità. L'emettitore non è in grado di emettere e la struttura circostante non è in grado di supportare il modo. In questo caso, diciamo che la PMD alla frequenza di emissione è molto bassa e l'emissione spontanea è inibita.

Se rilassiamo la condizione al contorno e gli permettiamo di trasmettere una piccola frazione della radiazione emessa, allora vedremo che la cavità è popolata da un fotone e che l'energia oscilla tra il fotone e l'eccitone: queste sono le cosiddette oscillazioni di Rabi. Se lo scambio risonante di energia tra la cavità e l'emettitore è maggiore della probabilità di trasmissione, allora si avranno due diverse frequenze di risonanza consentite dalla cavità (*Rabi splitting*), a causa del forte accoppiamento tra la cavità e l'emettitore.

La cavità discussa sopra è un caso ideale ed è di scarso valore pratico. Vi sono, tuttavia, molte altre strutture che possono essere utilizzate per modificare la PMD attorno ad un emettitore. Numerosi studi sono stati condotti su strutture più complesse specificamente destinate a permettere il controllo della PMD, in particolare le strutture fotoniche [?] e la microcavità (figura 13) [30]. L'importanza di tali strutture, in particolare nel controllo dell'emissione spontanea nei LED e nei laser, è ben nota [31].

La modifica dell'emissione spontanea prodotta da un'interfaccia planare è dello stesso tipo di quella che si verifica nella cavità sferica ideale considerata in precedenza. Il campo riflesso dall'interfaccia interferisce con l'emettitore. Se il campo riflesso è in fase, la PMD intorno all'emettitore sarà alta e di conseguenza, l'emissione sarà incrementata. Se il campo riflesso è fuori fase, l'emissione sarà inibita (figura 14). In questo caso occorre considerare tutti i diversi modi per i quali l'emissione spontanea può aver luogo. La presenza dell'interfaccia fornisce percorsi aggiuntivi che coinvolgono la riflessione dalla superficie ed è l'inclusione di questi percorsi aggiuntivi che produce la modifica. Questo è forse l'esempio più semplice della branca della fisica chiamata elettrodinamica quantistica in cavità (QED).

Osservazioni sulla fluorescenza in presenza di una superficie piana hanno fornito la prima di-

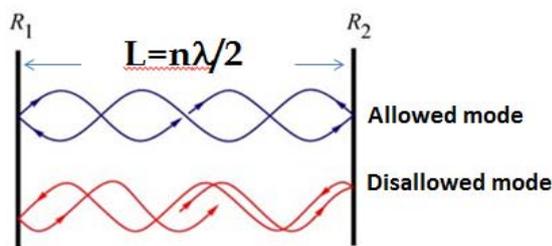
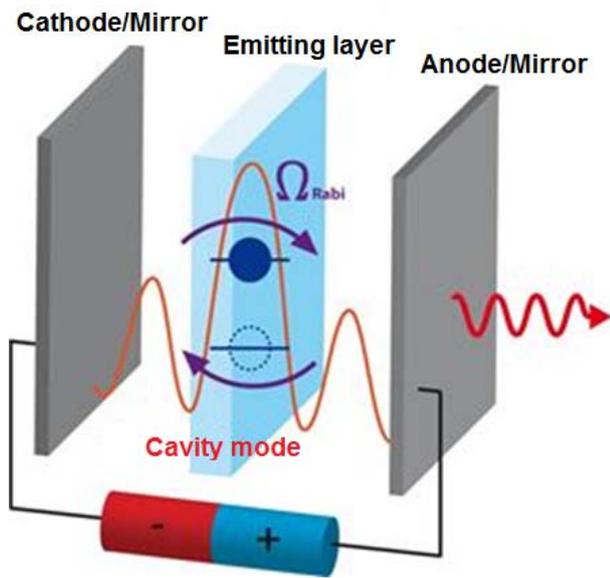


Figura 13: In alto, rappresentazione di una microcavità con specchi metallici, di cui uno semitrasparente. In basso: se la distanza tra le due superfici piane riflettenti è un multiplo della lunghezza d'onda di emissione, questa sarà supportata dalla cavità e si formerà un'onda stazionaria delimitata dagli specchi riflettenti.

mostrazione sperimentale che la *rate* di emissione spontanea potrebbe essere modificata cambiando la PMD locale. Fu Drexhage [32] [33] nel 1960 ad eseguire i primi esperimenti. Questa è stata dimostrata misurando il tempo di vita dei fotoni emessi da un singolo strato attivo in funzione della sua distanza da uno specchio metallico planare. Per separare il film emissivo dallo specchio sono stati usati degli strati di materiale dielettrico. Il tempo di vita dell'emissione spontanea, ovvero l'inverso della frequenza, ha evidenziato un comportamento oscillatorio in funzione della distanza emettitore-metallo ed è stata osservata sia l'inibizione che l'incremento dell'emissione. In seguito ad una riduzione della distanza al di sotto dei 50 nm, si è osservato il *quenching* della fluorescenza, che è stato associato con l'accoppia-

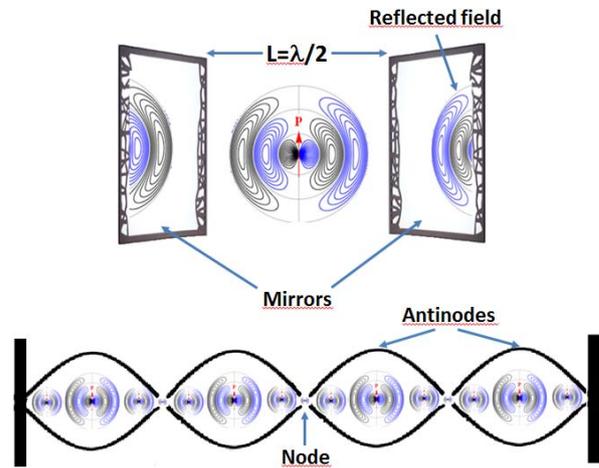


Figura 14: In alto: rappresentazione di un dipolo (nel nostro caso un eccitone che, decadendo, emette luce) posto all'interno di una cavità delimitata da interfacce planari riflettenti; il campo emesso dalla molecola sarà riflesso tra gli specchi. In basso: poichè il campo elettrico è nullo in corrispondenza dei nodi e massimo in corrispondenza degli antinodi, si può avere una amplificazione o uno smorzamento dell'emissione a seconda della posizione del dipolo all'interno della cavità.

mento ai modi di superficie non radiativi dello specchio d'argento.

L'incremento della rate di emissione dovuto all'introduzione di un modo di guida d'onda all'interno di una microcavità è stato anche studiato teoricamente e sono state ricavate delle equazioni piuttosto semplici [36]. La modifica della *rate* di emissione dipende dall'orientamento del momento di dipolo degli emettitori [34]. L'incremento maggiore è relativo all'introduzione del primo modo di guida d'onda all'interno della microcavità. Per una microcavità riempita di vuoto delimitata da specchi perfetti, il miglioramento è di un fattore 3 e si verifica quando il momento di dipolo è parallelo alle interfacce [35]. Le microcavità sono già state utilizzate sia per selezionare spettralmente le emissioni da un emettitore a larga banda [37] sia per aumentare l'intensità di emissione in una direzione specifica [38]. Entrambi questi effetti sono causati dalla modifica che induce una microcavità sulla densità dei modi fotonici.

Vediamo ora come è stato possibile intervenire sui parametri γ , $\eta_{s/ph}$ e φ_f in un caso concreto: la fabbricazione di un OLED ad emissione di luce bianca.

Modulazione dello spettro di elettroluminescenza di OLED bianchi tramite multicavità organo-metalliche accoppiate.

La tecnologia degli OLED bianchi (WOLED) attira notevole interesse per la potenziale applicazione nell'illuminazione di interni. Tuttavia, costituisce un obiettivo ambizioso il simultaneo raggiungimento di una elevata efficienza luminosa (LE) e di un alto indice di resa cromatica (CRI), compatibile con l'utilizzo di substrati eventualmente flessibili.

I dispositivi ad altissima efficienza mostrano valori solitamente bassi di CRI, non adatti per applicazioni di illuminazione, e viceversa. Recentemente, è stata ideata e realizzata una nuova architettura a multi-cavità per WOLED, con la quale è stato possibile controllare la distribuzione della densità dei modi fotonici (PMD) ed ottenere la simultanea ottimizzazione di tutte le caratteristiche optoelettroniche del dispositivo [39]. Infatti, senza l'utilizzo di ottiche di accoppiamento o di substrati ad alto indice di rifrazione, è stato raggiunto un CRI di 85 ed LE pari a 33 lm/W e 14 lm/W in dispositivi realizzati su vetro privo di ITO e su substrati flessibili, rispettivamente.

L'architettura del dispositivo è riportata in figura 15. Il dispositivo (in seguito indicato con l'acronimo MC-WOLED) è formato da tre cavità (C1, C2 e C3) composte da quattro specchi metallici di argento separati da film organici spessi alcune decine di nanometri. Gli strati metallici comuni, M1 ed M2, sono semitrasparenti in quanto hanno la funzione di accoppiare le cavità; il grado di accoppiamento è determinato dal loro spessore.

Il primo strato metallico AgB è anch'esso semitrasparente per consentire ai fotoni generati di fuoriuscire dal dispositivo, mentre l'ultimo, AgT, è completamente riflettente. La struttura è realizzata su un substrato trasparente (vetro o PET) con la seguente sequenza di strati: AgB / O1 / M1 / O2 / M2 / O3 / AgT. O1 è costituito da una sequenza di film organici, ed è detto *stack* attivo, poiché è quello che contiene i materiali emettitori; viene alimentato elettricamente tramite AgB ed M1, che quindi fungono anche da elettrodi del dispositivo. Al contrario, O2 e O3 sono de-

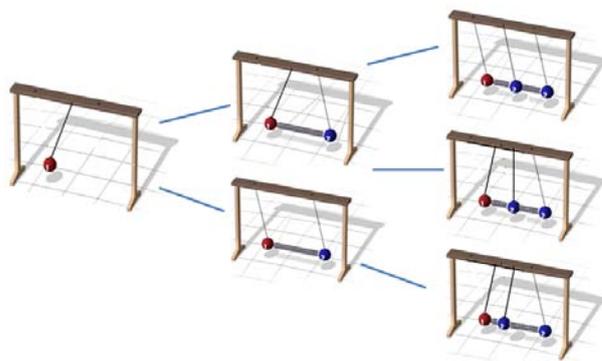


Figura 15: Il principio fisico alla base delle cavità accoppiate è analogo a quello su cui si basa un sistema costituito da due o più oscillatori armonici collegati tramite delle molle; nel caso delle cavità accoppiate, gli strati organici O1, O2 e O3 fungono da oscillatori, mentre gli strati metallici M1 ed M2 da molle. Il grado di accoppiamento delle cavità (associabile alla costante elastica delle molle) è determinato dallo spessore degli strati di metallo. In tal modo si verranno a formare due o più frequenze di oscillazione proprie del sistema.

gli *stack* organici passivi. L'uso di strati metallici sottili consente di avere valori di trasmittanza relativamente alti tali per cui le tre cavità sono in comunicazione l'una con l'altra. Si vengono così a generare tre modi elettromagnetici indipendenti, le cui lunghezze d'onda sono completamente modulabili semplicemente agendo sugli spessori degli strati metallici e organici (figura 16).

Il dispositivo è stato progettato per generare tre modi di risonanza corrispondenti a tre lunghezze d'onda: una rossa, una verde ed una blu (RGB); al fine di indurre gli effetti di amplificazione dell'emissione di ciascun colore, si è agito sugli spessori degli strati di trasporto delle cariche in maniera tale che i picchi dei modi di risonanza relativi allo *stack* O1 si trovassero in corrispondenza degli strati di emissione RGB. Infatti, come visto in precedenza, quando gli emettitori sono posizionati in corrispondenza degli antinodi dei campi interni alla cavità C1, si verifica una amplificazione della forza di oscillatore delle molecole [40] [41], con un conseguente aumento della luminosità del dispositivo. Questa configurazione determina un ampio spettro di emissione e un elevato effetto di risonanza su tutti i modi RGB.

Il miglioramento della luminanza è legato alla ridistribuzione della densità dei modi fotonici, indotta dagli effetti di cavità, attorno alle lun-

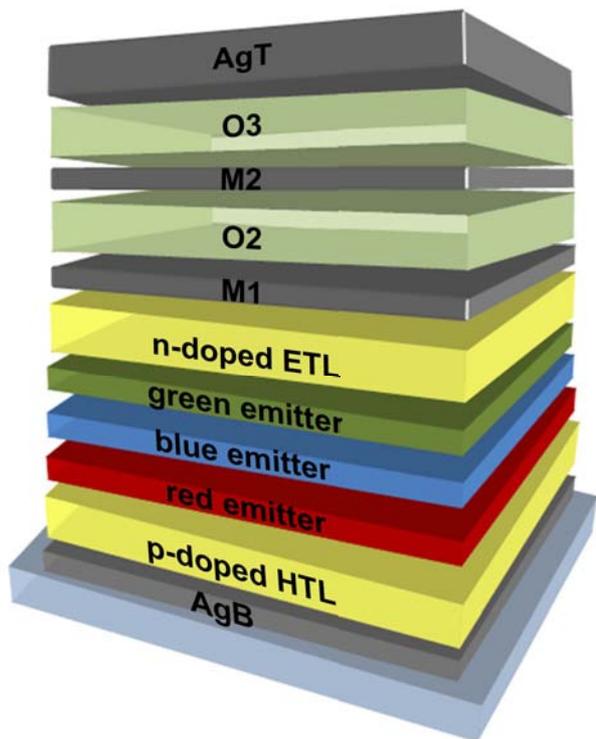


Figura 16: Schematizzazione del MC-WOLED. Lo strato emissivo è posto nella prima cavità, C1, ed è composto da tre film di materiali fosforescenti: rosso, verde e blu.

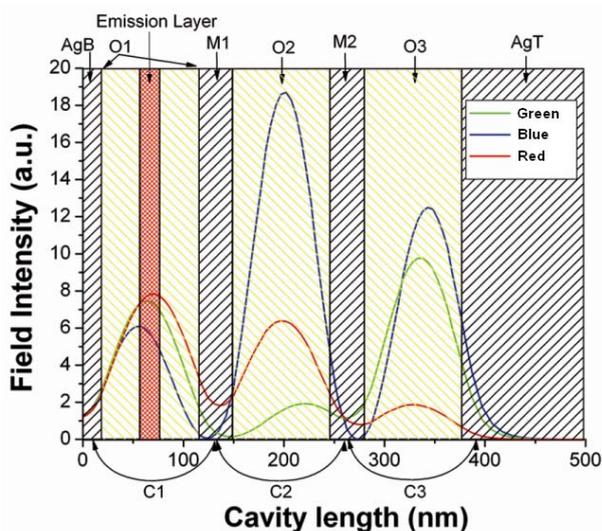


Figura 17: Distribuzione dei campi ottici risonanti, relativi alle lunghezze d'onda RGB, all'interno della migliore struttura MC-WOLED realizzata (CRI=85). La regione in arancione rappresenta lo strato attivo completo, dove sono collocate le molecole fosforescenti ad emissione rossa, verde e blu.

ghezze d'onda di emissione dei composti luminescenti, con un incremento della *rate* di decadimento radiativo degli eccitoni [40] [41]; abbiamo

quindi visto come, utilizzando gli effetti di cavità, si è potuto intervenire sull'efficienza quantica φ_f . La distribuzione dei campi del migliore MC-WOLED è illustrato in figura 17.

Inoltre, avendo utilizzato come emettitori dei composti fosforescenti a base di iridio, è stato sfruttato il meccanismo del *triplet harvesting* per la raccolta degli eccitoni di tripletto con un conseguente intervento sul parametro $\eta_{s/ph}$.

Come detto, il corretto posizionamento dei picchi dei modi di risonanza all'interno della cavità C1 è stato ottenuto agendo sugli spessori degli strati di trasporto delle cariche, reso possibile, senza effetti negativi sulle prestazioni del dispositivo, grazie all'utilizzo della tecnologia *p-i-n* che prevede il drogaggio elettrico di tali strati. Il drogaggio consente infatti di disaccoppiare le caratteristiche ottiche da quelle elettriche, rendendo più semplice l'ottimizzazione della struttura del dispositivo. I vantaggi del drogaggio non si limitano solo all'effetto suddetto, ma comprendono anche la forte riduzione delle perdite ohmiche all'interfaccia metallo/semiconduttore ed un aumento dell'iniezione delle cariche elettriche per effetto tunnel. Il drogaggio, in sostanza, ha permesso di modificare il parametro γ , che interviene nella determinazione dell'efficienza quantica interna, poiché consente di aumentare il numero di cariche che possono trasformarsi in eccitoni.

L'utilizzo di queste tecnologie ha permesso di raggiungere alti valori di CRI e di LE, simultaneamente. Si è così potuto ottenere un aumento del 35% della luminanza e un miglioramento del CRI da 79 a 85, rispetto a dispositivi bianchi tradizionali.

Conclusioni

Finora gli OLED hanno trovato applicazione principalmente nel settore dei display; la tecnologia sviluppata fino ad oggi ha permesso, infatti, di realizzare dispositivi ultrasottili con una vastissima gamma di colori. Gli OLED sono quindi riusciti ad entrare nel mercato e in pochi anni sostituiranno del tutto i tradizionali schermi LCD.

Oggi, la sfida che si sta affrontando è quella di rendere questa tecnologia adatta ad essere utilizzata in quei campi, quali *l'automotive* e *l'illu-*

minazione, che necessitano di emissioni di luce ad alta potenza; infatti per questo tipo di applicazioni, gli OLED presentano ancora dei limiti dal momento che è necessario combinare caratteristiche che sono spesso incompatibili per le tradizionali architetture OLED, ovvero: elevata luminosità, stabilità e purezza del colore, lunga durata e larga area emissiva.

In questo articolo sono stati illustrati i principali meccanismi che determinano il funzionamento di un OLED e alcune delle tecnologie utili per intervenire efficacemente sulle prestazioni dei dispositivi, al fine di aumentarne la durata e l'efficienza.

Questi approcci costituiscono un punto di partenza per lo sviluppo di OLED ad alta luminosità e di lunga durata, adatti a sostituire le tradizionali sorgenti luminose.

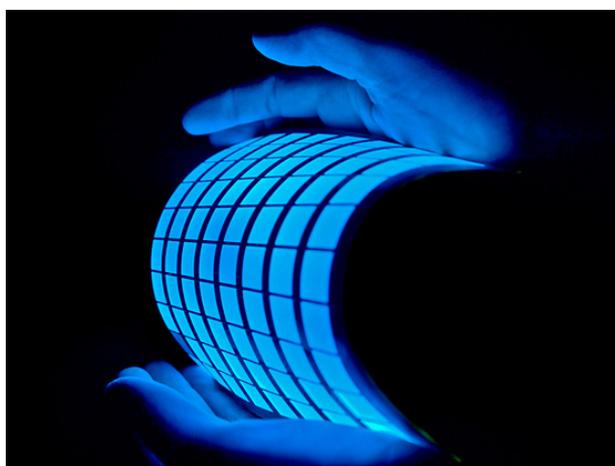


Figura 18: Matrice di OLED flessibili ad emissione blu



- [1] W. HELFRICH, W. G. SCHNEIDER: "Recombination Radiation in Anthracene Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 229.
- [2] C. W. TANG, S. A. VANSLYKE: "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- [3] J. H. BURROUGHS, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURNS AND A. B. HOLMES: "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* **347** (1990) 539.
- [4] H.S. NALWA, AND L.S. ROHWER: *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*. American Scientific Publishers, Los Angeles, California, USA, 2003 (
- [5] H. MURATA, Z.H. KAFABI, AND M. UCHIDA: "Efficient organic light-emitting diodes with undoped active layers based on silole derivatives", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 189.
- [6] H. BECKER, S.E. BURNS, AND R.H. FRIEND: "Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers", *Phys. Rev. B - Condensed Matter* **56** (1997) 1893.
- [7] M.A. BALDO, C. ADACHI, AND S.R. FORREST: "Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation", *Phys. Rev. B-Condensed matter* **62** (2000) 10967.
- [8] J. SZMYTKOWSKI, W. STAMPOR, J. KALINOWSKI, AND Z.H. KAFABI: "Electric field-assisted dissociation of singlet excitons in tris-(8-hydroxyquinolato) aluminum (III)", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1465.
- [9] I. SCHNITZER, AND E. YABLONOVICH: "30 light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2174.
- [10] G. GU, D.Z. GARBUZOV, P.E. BURROWS, S. VENKATESH, S.R. FORREST, AND M.E. THOMPSON: "High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices", *Opt.Lett.* **22** (1997) 396.
- [11] C. F. MADIGAN, M. H. LU, AND J. C. STRURM: "Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1650.
- [12] T. YAMASAKI, K. SUMIOKA, AND T. TSUTSUI: "Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1243.
- [13] F. MARIANO, M. MAZZEO, Y. DUAN, G. BARBARELLA, L. FAVARETTO, S. CARALLO AND G. GIGLI: "Very low voltage and stable p-i-n Organic-Light-Emitting-Diodes using a linear S,S-dioxide oligothiophene as emitting layer", *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 063510.
- [14] M. PFEIFFER, A. BEYER, T. FRITZ, AND K. LEO: "Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study", *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3202.
- [15] A. NOLLAU, M. PFEIFFER, T. FRITZ, AND K. LEO: "Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor: Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTC-DA) doped with bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)", *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 4340.
- [16] H. YERSIN, D. DONGES: "Low-Lying Electronic States and Photophysical Properties of Organometallic Pd(II) and Pt(II) Compounds. Modern Research Trends Presented in Detailed Case Studies", *Top. Curr.Chem.* **81** (2001) 214.
- [17] Y.-Y. LIN, S.-C. CHAN, M.C.W. CHAN, Y.-J. HOU, N. ZHU, C.-M.CHE, Y. LIU; Y. WANG: "Structural, Photophysical, and Electrophosphorescent Properties of Platinum(II) Complexes Supported by Tetradentate N2O2 Chelates", *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 1263.
- [18] H. YERSIN: "Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties", *Top. Curr. Chem.* **241** (2004) 1.
- [19] S. LAMANSKY, R.C. KWONG, M. NUGENT, P.I. DJUROVICH, M.E. THOMPSON: "Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt (II) and Ir (III) dopants", *Org. Electron.* **2** (2001) 53.

- [20] W. FINKENZELLER, H. YERSIN: "Emission of Ir(ppy)₃. Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties", *Chem. Phys. Lett.* **377e** (2003) 299.
- [21] W. FINKENZELLER, P. STOESEL, H. YERSIN: "Emission and absorption of Ir(ppy)₂(CO)(Cl)-temperature dependence, phosphorescence decay dynamics, and assignment of excited states", *Chem. Phys. Lett.* **397** (2004) 289.
- [22] J.R. OPPENHEIMER: "Titolo", *Phys. Rev.* **60** (1941) 158.
- [23] M.A. BALDO, M.E. THOMPSON, AND S.R. FORREST: "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer", *Nature* **403** (2000) 750.
- [24] K.H. DREXHAGE: *Progress in Optics*. E. Wolf Ed., North-Holland, Amsterdam, vol. XII, 1974 (
- [25] .chiave25P. BERMAN: *Cavity Quantum Electrodynamics, Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*. Academic Press, London, 1974 (
- [26] .chiave26E. FERMI: "Quantum theory of radiation", *Rev. mod. Phys.* **4** (1932) 87.
- [27] E.M. PURCELL: "Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid", *Phys. Rev.* **69** (1946) 681.
- [28] P. MILONNI: *The Quantum Vacuum*. Academic Press, London, 186, 1994 (
- [29] .chiave29J.W. HAUS: "A brief review of theoretical results for photonic band structures", *J. Mod. Optics* **41** (1994) 195.
- [30] D. MESCHEDE: "Radiating atoms in confined space: From spontaneous emission to micromasers", *Phys. Rep.* **211** (1992) 201.
- [31] R.E. SLUSHER AND W. WEISBUCH: "Optical microcavities in condensed matter systems", *Solid St. Commun.* **92** (1994) 149.
- [32] K.H. DREXHAGE, M. FLECK, F.P.SCHAFFER, AND W. SPERLING: "Beeinflussung der Fluoreszenz eines Europiumchelates durch einen Spiegel", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **20** (1966) 1179.
- [33] K.H. DREXHAGE, H. KUHN, AND F.P. SCHAFFER: "Variation of fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72** (1968) 329.
- [34] R.R. CHANCE, A. PROCK, AND R. SILBEY: "Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces", *Adv. Chem. Phys.* **37** (1978) 1.
- [35] S.M. DUTTRA AND P.L. KNIGHT: "Spontaneous emission in a planar Fabry-Pérot microcavity", *Phys. Rev.* **53** (1996) 3587.
- [36] G. BJORK, S. MACHIDA, Y. YAMAMOTO, AND K. IGETA: "Titolo", *Phys. Rev. A* **44** (1991) 669.
- [37] A. DODABALAPUR, L.J. ROTHBERG, R.H. JORDAN, T.M. MILLER, R.E. SLUSHER, AND J.M. PHILIPS: "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes", *Appl. Phys.* **80** (1996) 6954.
- [38] K.G. SULLIVAN AND D.G. HALL: "Enhancement and inhibition of electromagnetic radiation in plane-layered media. II. Enhanced fluorescence in optical waveguide sensors", *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (1997) 1160.
- [39] M. MAZZEO, F. MARIANO, A. GENCO, S. CARALLO, AND G. GIGLI: "High Efficiency ITO-free flexible white organic light-emitting diodes based on multi-cavity technology", *Org. Electron.* **14** (2013) 2840.
- [40] W.L. BARNES: "Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density", *J. Mod. Opt.* **45** (1998) 661.
- [41] P.T. WORTHING, W.L. BARNES: "Spontaneous emission within metal-clad microcavities", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1** (1999) 501.



Fabrizio Mariano: ha conseguito nel 2011 il titolo di Dottore di Ricerca in Scienze e Tecnologie Interdisciplinari presso l'Università del Salento. La sua attività di ricerca ha riguardato la realizzazione di OLED innovativi per applicazioni quali l'automotive e l'illuminotecnica.

Attualmente si occupa principalmente dello studio di LED ibridi e transistor elettroluminescenti per applicazioni optoelettroniche.