
ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITA' DI BOLOGNA

Facolta di Chimica Industriale

Corso di laurea magistrale in chimica industriale

**Caratterizzazione fotofisica di Complessi di Renio (I) e loro
applicazione come emettitori in dispositivi OLED.**

Tesi di laurea di:
Antonio Maggiore

Relatore:
Dott. Stefano Stagni
Correlatore:
Dott. Massimo Cocchi

Sessione III

Anno Accademico 2010-2011

INDICE

INTRODUZIONE

SCOPO DEL LAVORO

1. COMPLESSI METALLO-ORGANICO FOSFORESCENTI

1.1 Complessi di Renio (I)

1.2 Sintesi dei complessi

1.2.1 Sintesi dei complessi Bromurati

1.2.2 Sintesi dei complessi fenil-tetrazolici

2. ELETTROLUMINESCENZA

2.1 Il fenomeno di elettroluminescenza

2.2 LED (Light Emitting Diode)

2.3 Che cos'è un OLED?

2.4 Come funziona un OLED?

2.4.1 Iniezione delle cariche

2.4.2 Trasporto delle cariche

2.4.3 Ricombinazione delle cariche

2.4.4 Formazione eccitone ed emissione del fotone

2.5 Trasferimento intermolecolare di energia da *host* a *guest*

2.6 OLED ad alta efficienza

3. MATERIALI ORGANICI UTILIZZATI NELLA REALIZZAZIONE DEGLI OLED

3.1 Trasportatori di lacune

3.2 Trasportatori di elettroni

3.3 Host e guest (emettitore)

4. TECNICHE DI DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI

4.1 Spin Coating

4.2 Casting da soluzione

4.3 Evaporazione in camera d'alto vuoto

5. CARATTERIZZAZIONE FOTOFISICA DEI COMPLESSI DI RENIO(I)

5.1 Premessa

5.1.1 Fluorescenza e fosforescenza

5.2 Spettri di assorbimento

5.3 Spettri di emissione ed eccitazione

5.4 Resa quantica di luminescenza allo stato solido

5.4.1 Il metodo di de Mello

5.6 Decadimento degli stati eccitati (tempi di vita)

6. PREPARAZIONE DEGLI OLED

6.1 Preparazione dell'anodo su substrato di vetro

6.2 Deposizione degli strati organici

6.3 Deposizione del catodo

7. CARATTERIZZAZIONE E TESTAGGIO DEGLI OLED

7.1 Intensità della radiazione emessa

7.1.1 Caratterizzazione radiometrica

7.1.2 Caratterizzazione fotometrica

7.2 Efficienza luminosa

7.3 Distribuzione spettrale della radiazione emessa

7.3.2 Caratterizzazione cromatica dell'emissione

7.4 Rese quantiche di elettroluminescenza

CONCLUSIONI
BIBLIOGRAFIA

INTRODUZIONE

La ricerca nel settore della chimica di coordinazione dei metalli di transizione ha recentemente conosciuto un nuovo e notevole sviluppo legato allo studio ed allo sfruttamento delle loro proprietà di tipo fotochimico, elettrochimico e fotofisico. Tali ricerche hanno portato ad eccellenti risultati, soprattutto per quanto concerne le ricadute di tipo applicativo. Un così vasto interesse è stato stimolato dal tentativo di disegnare e costruire sistemi in grado di svolgere utili funzioni indotte dalla luce o da uno scambio di elettroni.

I complessi dei metalli di transizione, soprattutto quelli che nella sfera di coordinazione allocano leganti polidentati e dotati di proprietà coniugative, rispondono ai requisiti richiesti per lo sviluppo di sistemi funzionali ad applicazioni tecnologiche nel campo dell'opto-elettronica. In particolare l'attenzione è stata rivolta ai complessi di metalli di transizione fotoattivi, viste le numerose applicazioni possibili come assorbitori di luce, sensori fotoluminescenti ed emettitori in LED organici.

Tale studio intensivo si può collocare all'interno di un grande progetto della società contemporanea che sempre più punta ad utilizzare fonti energetiche rinnovabili ed a massimizzare in generale l'efficienza dell'utilizzo energetico.

La società moderna, infatti, essendosi sviluppata sul consumo massiccio delle fonti energetiche fossili quale carbone petrolio e gas, tende a richiedere sempre più energia e quindi a depauperare di conseguenza in maniera esponenziale le riserve naturali dalle quali tale energia può essere attinta.

Numerose proiezioni in possibili scenari futuri indicano che si arriverà ad un punto, o forse ci si è già arrivati, definito "peak oil" nel quale la richiesta totale di petrolio supererà la capacità produttiva mondiale.

Le stesse considerazioni si possono applicare a tutte le fonti energetiche non

rinnovabili come i già citati carbone e gas.

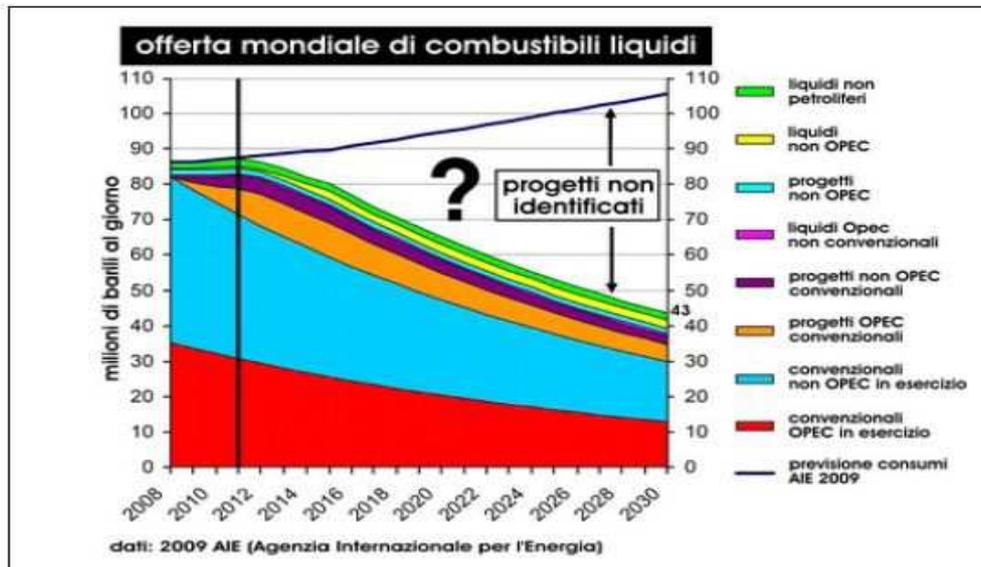


Figura 1.1: Proiezioni di richiesta mondiale di petrolio e produzione
Dati: EIA (Energy Information and Administration) 2009.

Il lavoro di questa tesi rientra principalmente nel disegno che punta a massimizzare sempre più l'efficienza energetica in modo che a parità di lavoro effettuato si possa ridurre il quantitativo di risorse richiesto e di conseguenza i costi;

In realtà l'oggetto dello studio non considera un lavoro di tipo meccanico ma essenzialmente di tipo elettrico il quale induce nei dispositivi realizzati delle transizioni energetiche discrete ed ordinate la cui disattivazione permette l'emissione di fotoni luminosi e quindi la minimizzazione della perdita di energia attraverso vie disordinate quale il riscaldamento dei materiali utilizzati.

Infatti se si considera l'energia che la nostra società mondiale utilizza per l'illuminazione ci si rende subito conto che questa oscilla intorno al 20% del consumo mondiale di energia elettrica

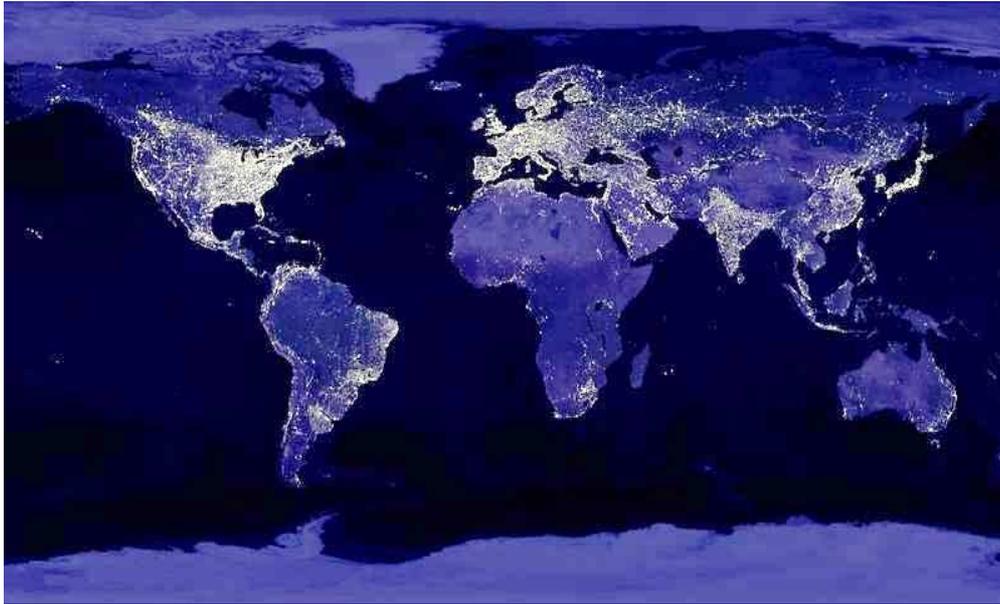


Figura 1.2. Foto satellitare dell'illuminazione notturna sulla terra

L'incremento nell'utilizzo di sorgenti luminose è stato costante da quando a fine 800 sono state commercializzate le prime lampade ad incandescenza. In realtà da allora i continui miglioramenti, che sono stati apportati hanno permesso di poter applicare tale tecnologia nei più svariati ambiti: dall'illuminazione ambientale, alla segnaletica stradale fino all'impiego negli schermi dei numerosi apparati oggi in commercio.

Le lampade ad incandescenza trasformano oltre il 95% dell'energia consumata in calore mentre le lampade fluorescenti compatte sono circa 4 volte più efficienti^[1]. Questi dati dimostrano come una parte consistente di energia venga perduta in calore attraverso questi dispositivi inefficienti. Secondo la classificazione di efficienza energetica le lampada a incandescenza sono a livello E o peggiore, mentre le lampade fluorescenti compatte raggiungono anche una efficienza energetica di classe A.

Technology		Luminous efficacy (lm/W)	System efficiency (%)
Incandescent		12	4
Halogen		24	8
Compact fluorescent		54	18
Fluorescent tube		96	32
Inorganic LEDs		70-120 (150)	(50)
Organic LEDs		64 (150)	(50)

Tabella 1.1: Tecnologie di illuminazione e relative prestazioni (tra parentesi le proprietà previste date dallo sviluppo della tecnologia).

Dati: Philips.

Molti paesi, tra i quali l'Unione Europea, hanno già bandito definitivamente il commercio di queste fonti inefficienti configurando così in tale scenario sempre più un utilizzo di sorgenti luminose ad alta efficienza energetica e possibilmente a basso impatto ambientale.

In questo contesto si sono inserite le tecnologie basate su LED e OLED che promettono altissime efficienze, vita media dei dispositivi molto lunga e luminosità pari alle lampade fluorescenti.

L'argomento del presente lavoro, svolto presso l'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF) del CNR di Bologna è lo studio del fenomeno dell'elettroluminescenza in originali sistemi elettroluminescenti costituiti da film sottili organici il quale costituisce il fenomeno più importante che sta alla base di questa nuova tecnologia.

L'elettroluminescenza (EL) consiste nel fenomeno dell'emissione di

radiazione elettromagnetica da parte di alcuni materiali, a stato solido, soggetti ad un campo elettrico esterno.

L'elettroluminescenza da materiali organici presenta aspetti di largo interesse nella ricerca e nelle possibili applicazioni commerciali.

Nel fenomeno concorrono processi fisici come l'iniezione, il trasporto e la ricombinazione di cariche elettriche oltre che alla creazione di stati eccitati elettronici.

Per quanto riguarda l'aspetto applicativo è possibile realizzare LEDs (Light Emitting Diode), schermi piatti luminosi, trasformatori dell'immagine da infrarosso a visibile, laser ed altri dispositivi, utilizzando sostanze organiche al posto di quelle inorganiche tuttora impiegate.

Il poter fabbricare dispositivi luminescenti con l'ausilio di materiali organici gli OLED (Organic Light Emitting Diode) è l'obbiettivo della notevole ricerca industriale in questo settore. I vantaggi che sono stati riscontrati, rispetto ai dispositivi inorganici, riguardano sia gli aspetti economici, come spese di produzione e costo del materiale, che quelli tecnologici, in quanto l'emissione di luce da parte di materiali organici copre, facilmente e intensamente, tutto lo spettro del visibile non ugualmente ottenibile con quelli inorganici, inoltre il consumo di potenza, a parità di luce emessa risulta minore.

Per tutti i suddetti motivi, in questo ultimo decennio, la ricerca sull'elettroluminescenza organica ha avuto una notevole espansione in tutto il mondo, un esempio è il coinvolgimento delle università come Cambridge University (G.B), California e Princeton University (U.S.A.), Osaka e Kyushu University (Giappone), Max Plank Institute (Germania) e delle grandi ditte internazionali come Kodak, Philips, Samsung, Sony.ecc...

SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo del lavoro svolto presso l'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF) del CNR di Bologna è stato la caratterizzazione fotofisica in matrice solida di una classe di complessi di Renio (I) schematizzati nello schema. 1 e 2, sintetizzati dal gruppo di ricerca del dott. Stefano Stagni presso il dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica dell'Università di Bologna, e la successiva fabbricazione di dispositivi elettroluminescenti che utilizzano tali complessi come emettitori. I complessi di Renio sono infatti interessanti composti fosforescenti poiché possono emettere con alta efficienza a temperatura ambiente da uno stato di tripletto ed il colore dell'emissione può essere modulato con opportuni sostituenti sulla parte organica del complesso.

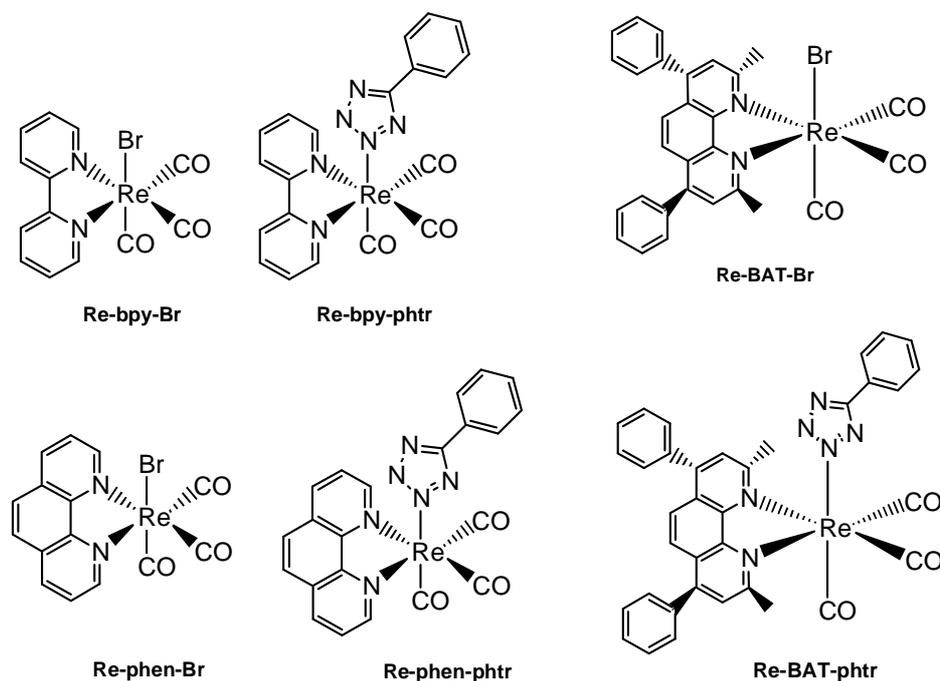


Figura 1.3. Struttura molecolare dei complessi di Re(I) studiati.

1. COMPLESSI METALLO-ORGANICO FOSFORESCENTI

1.1 complessi di Renio (I)

Lo studio è stato rivolto a una classe di complessi di Renio (I) neutri. I complessi in questione possiedono una geometria di tipo ottaedrico, e il Renio, presenta una configurazione elettronica degli orbitali d più esterni di tipo $5d^5$. Le transizioni elettroniche in assorbimento associate a questo sistema sono dunque tutti riassumibili in figura 2. Le transizioni permesse dalle regole di selezione, aventi un'energia relativamente paragonabile sono di tre tipi: 1MC (relativa agli orbitali centrati sul metallo), 1MLCT (legata a un trasferimento di carica dal metallo al legante) e 1LC (relativa ai leganti). Le emissioni invece, avvengono da stati di tripletto e sono in genere di natura 3MLCT e 3LC .

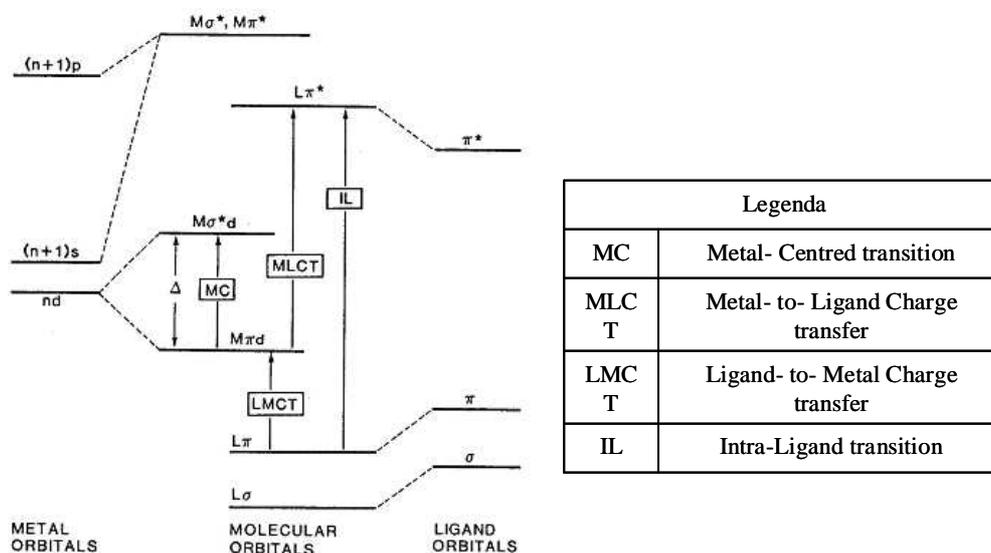
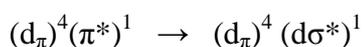


Figura 1.4: transizioni elettroniche in un generico complesso di metalli di transizione.

La possibilità di fotoluminescenza è correlata ovviamente alla eventuale presenza di altri stati eccitati che possono procurare alternativi canali di

disattivazione non radiativa, tipicamente questi stati sono raggiunti mediante un trasferimento elettronico attivato per via termica, in cui l'elettrone eccitato in un orbitale d_π viene trasferito ad un orbitale $d\sigma^*$:



Osservando quindi la figura 3 si deduce che, per avere un efficiente effetto di luminescenza, è necessario incrementare la differenza di energia tra gli stati $^3\text{MLCT}$ e ^3MC , e ciò può essere ottenuto modulando opportunamente le proprietà elettroniche del centro metallico e dei leganti ad esso coordinati, attraverso una stabilizzazione dello stato $^3\text{MLCT}$ e una destabilizzazione dello stato ^3MC .

Sono comprensibili quindi i numerosi tentativi volti allo studio delle diverse proprietà dei metalli ma soprattutto al design dei leganti, per valutare sia le performance di tipo electron-transfer che di tipo foto-emissivo.

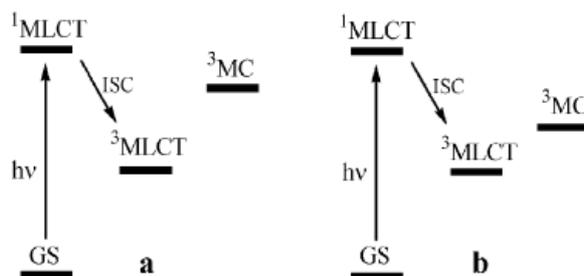


Figura 1.5: decadimento in complessi con differente energia dello stato ^3MC .

Verso questa direzione sono stati effettuati numerosi studi. Negli ultimi anni è stata infatti rivolta particolare attenzione alle proprietà coordinative di una serie di leganti di tipo 5-ariltetrazolico, leganti poco studiati ma che si sono dimostrati molto efficienti e versatili. Con tali leganti sono stati infatti sintetizzati un grande numero di complessi sia mono che dinucleari, prima del Ferro, tipicamente organometallici, poi del Rutenio, in questo caso con altri leganti di tipo polipiridinico. Oltre che considerare diversi metalli, si è

focalizzata l'attenzione sulle diverse geometrie di coordinazione che i leganti tetrazolici possono esercitare sui centri metallici stessi (fig 1.6).

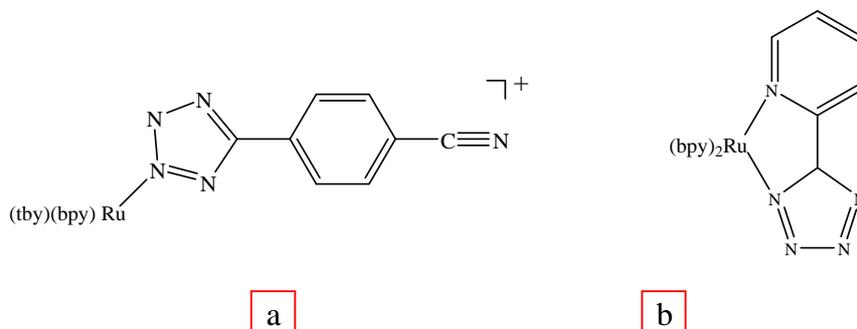


Figura 1.6: Complessi di Ru (II) con legante tetrazolico: a- monocoordinato, b- chelante.

I risultati ottenuti sono stati buoni e, talvolta, lusinghieri, come nel caso di alcuni complessi dinucleari in cui leganti aril tetrazolici sono posti a ponte tra frammenti di Ru(II), le cui prove di ElettroChemiLuminescenza (ECL), hanno fornito un processo radiativo elettroindotto di intensità superiore allo standard $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

In generale, il legante tetrazolico si è rivelato estremamente versatile. Infatti, la presenza di quattro atomi di azoto nell'anello tetrazolico, ognuno dotato di un orbitale pieno ad ibridazione sp^2 facilmente accessibile, lo rende suscettibile sia ad ulteriori coordinazioni e quindi come utile "building blocks" per la costruzione di sistemi polinucleari, sia alla facile addizione di gruppi elettrofili.

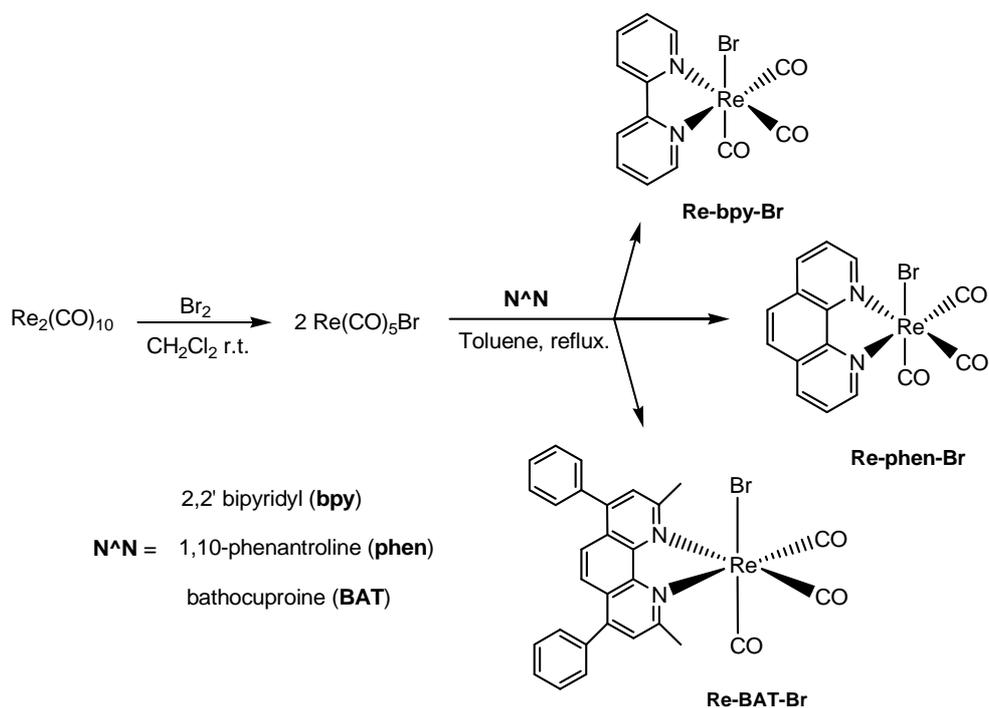
I complessi di Re(I), negli ultimi anni si sono rivelati molto interessanti soprattutto per le loro peculiarità emissive, tanto da farsi strada nel campo dei materiali luminescenti tali complessi hanno una variabilità della λ della radiazione emessa che, a seconda dei leganti coordinati al metallo, può subire uno spostamento dalla regione del rosso a quella del blu. Una particolarità del genere trova numerose possibili applicazioni nel campo dei dispositivi OLED (Organic Light Emitting Diode) e LEEC (Light-Emitting

Electrochemical Cell), settore tecnologico in ampia espansione soprattutto per la produzione di una nuova generazione di display luminosi, che sono in grado di fornire una valida alternativa tecnologica a quelli basati sui cristalli liquidi, LCD, attualmente usati per gli schermi di televisori e computer. Il drogaggio con emettitori fosforescenti ha incrementato di molto l'efficienza di tali sistemi. Sono ben noti in questo senso emettitori basati su complessi di Pt(II) e Ir(III)^[2-3] che, una volta dispersi su un'opportuna matrice (costituita da piccole molecole o materiali polimerici), trovano applicazione nell'ambito dei "full-color display". Per applicazioni di questo tipo sono richiesti emettitori nel rosso, nel verde e nel blu. Anche nel campo dell'illuminazione, con il recente utilizzo di OLED flessibili, questi sistemi si sono rivelati molto interessanti. Ed è per questo che ci si propone di avere dei complessi non solo facilmente ottenibili dal punto di vista sintetico, ma anche compatibili con le proprietà necessarie a tali applicazioni. Il vantaggio più evidente offerto dalla presenza di tali leganti è dato dalla possibilità di ottenere complessi neutri, favorendone così la compatibilità con matrici polimeriche, utilizzate come supporto negli OLED e LEEC. Una differenza sostanziale fra questi due dispositivi è nella carica dei complessi emettitori utilizzati: i primi si servono di complessi neutri, mentre i secondi utilizzano complessi carichi

1.2 Sintesi dei complessi di Re (I)

1.2.1 Sintesi dei complessi Bromurati

La sintesi dei complessi bromurati [Re(CO)₃-bpy-Br ; Re(CO)₃-phen-Br ; Re(CO)₃-BAT-Br] è stata compiuta con ottimi valori di resa utilizzando un procedura composta di due step successivi (Schema n°1). Innanzitutto, il materiale di partenza Re₂(CO)₁₀ è stato convertito nel corrispettivo prodotto bromurato, Re(CO)₅Br, tramite addizione ossidativa di Br₂. Quindi, la reazione del bromuro così ottenuto con un leggero eccesso (circa 1.1 equiv.) del legante aromatico diimminico N^N (2,2'-bipiridina (bpy); 1,1-fenantrolina (phen) o batocuproina(BAT)), condotta in toluene alla temperatura di riflusso, porta alla formazione dei complessi di tipo *fac*-[Re(N^N)(CO)₃Br], prodotti in cui il legante chelante diimminico N^N si coordina al metallo, non alterandone lo stato di ossidazione, sostituendo due gruppi carbonilici in mutua posizione *cis*. La geometria facciale dei gruppi carbonilici nei complessi ottenuti è stata verificata tramite spettroscopia IR. Gli spettri ottenuti, infatti sono del tutto congruenti con una formulazione del tipo *fac*-[M(CO)₃(L^L)]. Inoltre la composizione di tali specie è stata ulteriormente verificata con la registrazione di spettri NMR al protone ed al carbonio-13. ^[4]



Schema 1.1: Procedura generale per la sintesi di complessi neutri di Re(I) aventi un legante Br.

1.2.2 Sintesi dei complessi con fenil-tetrazolo

La preparazione dei complessi fenil-tetrazolici di tipo *fac*-[Re(N*N)(CO)₃(ph-tetr)] [Re(CO)₃-bpy-phtr ; Re(CO)₃-phen-phtr ; Re(CO)₃-BAT-phtr] è stata effettuata utilizzando i composti bromurati [Re(CO)₃-bpy-Br ; Re(CO)₃-phen-Br ; Re(CO)₃-BAT-Br] come precursori. [2] Tipicamente, un'aliquota di un generico complesso *fac*-[Re(N*N)(CO)₃Br] è stato sospeso in una miscela EtOH/H₂O 3/1 (v/v) e quindi trattato con un'analogia soluzione contenente un eccesso (1.6 equiv. rispetto al complesso di Re) di 1,H -(tetrazol-5-il)benzene in presenza di una quantità equimolare di trietilammina (NEt₃). La miscela così ottenuta viene agitata per alcune ore ed i complessi desiderati vengono purificati tramite work-up cromatografico utilizzando allumina come fase stazionaria

e miscele acetone diclorometano a polarità crescente come eluente.

I complessi tetrazolici sono stati completamente caratterizzato per via spettroscopica IR, dalla cui analisi si è verificato come la geometria di tipo facciale (*fac*-) venisse mantenuta, ed NMR, da cui si è stabilita l'effettiva presenza e la modalità di coordinazione del legante fenil tetazolico.^[5]

Per la sintesi di questi leganti sono state seguite due differenti metodiche riportate in letteratura, che sono comunque riconducibili allo stesso meccanismo di reazione riportato in figura 6.

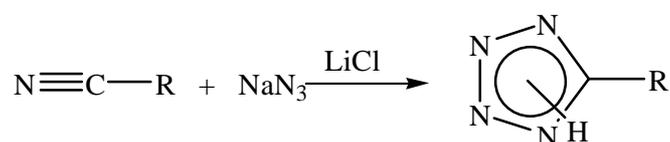
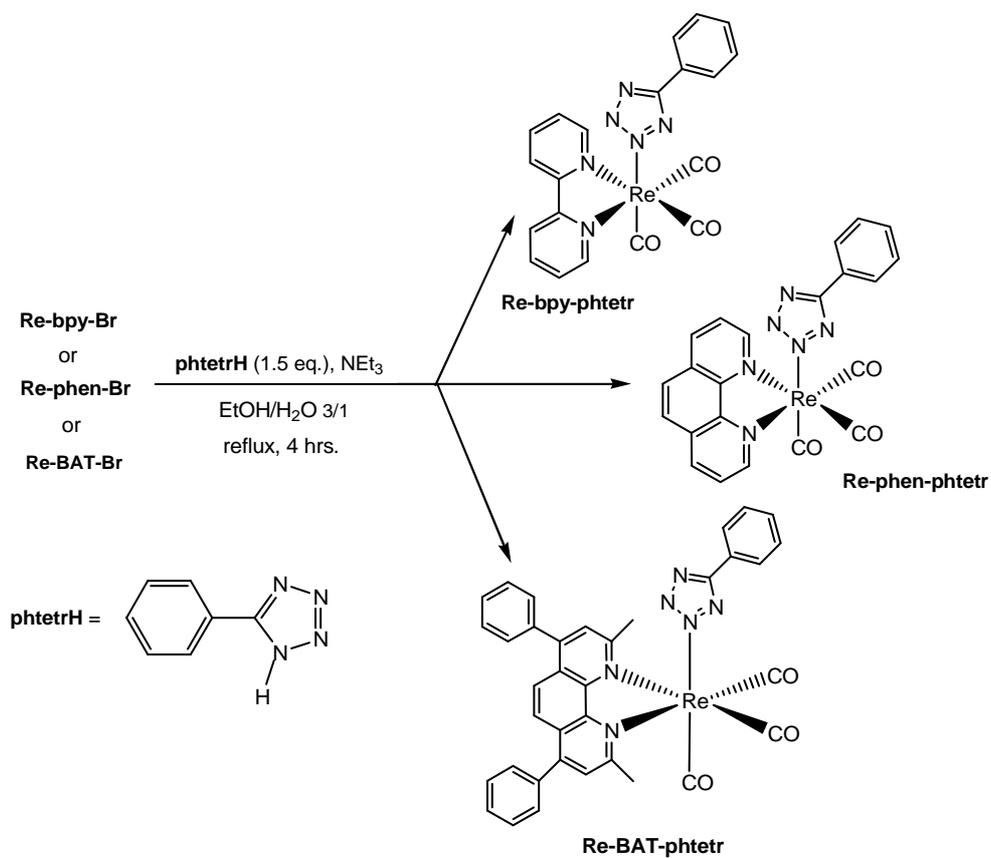


Figura 1.7: Schema generale per la sintesi dei leganti tetrazolici.

Per quanto riguarda la spettroscopia NMR, gli spettri al protone ed al carbonio-13 sono risultati tutti congruenti con la struttura dei prodotti desiderati. Una peculiarità importante di questi derivati è data dall'elevata acidità del gruppo tetrazolico (-CN₄H), fattore che permette l'agevole deprotonazione per formare uno stabile anione tetrazolato, che può a sua volta dare luogo ad un forte legame coordinativo nei confronti di un centro metallico. La natura dell'anello sostituente al carbonio tetrazolico è un fattore importante nel determinare la geometria di coordinazione che, nel caso dei leganti studiati è di tipo monocoordinato. Infatti, il legante tetrazolico si lega al centro metallico sfruttando un atomo di azoto del gruppo -CN₄.

Entrando nei dettagli, per la sintesi dei complessi tetrazolici di Re(I) è stata seguita la procedura riportata nello schema 1.2:



Schema 1.2: Procedura generale per la sintesi di complessi neutri di Re(I) aventi un legante tetrazolico monocoordinato.

2. ELETTROLUMINESCENZA

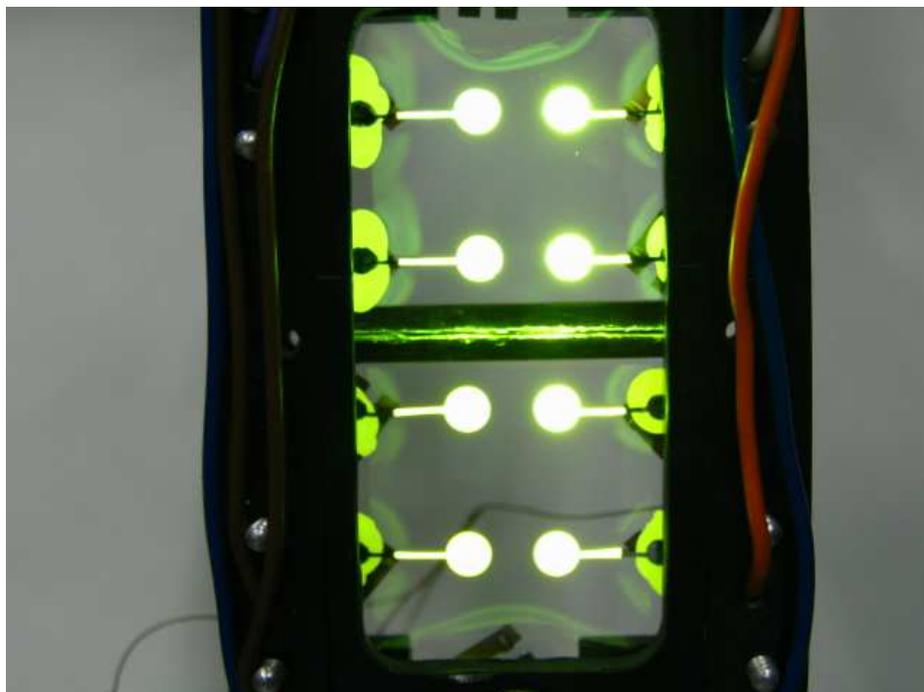


Fig 2.1 : fotografia del dispositivo OLED

2.1 Il fenomeno dell'elettroluminescenza

L'elettroluminescenza^[6] (EL) consiste nell'emissione di radiazione elettromagnetica da parte di alcuni materiali a stato solido, posti in un campo elettrico esterno; si tratta della conversione diretta di energia elettrica in energia luminosa ottenuta mediante transizioni elettroniche della materia, senza l'intervento di forme intermedie quali l'energia termica. La radiazione emessa è di solito nella regione del visibile, ma sono possibili anche emissioni nell'infrarosso e nell'ultravioletto. Si distingue dalla fotoluminescenza (PL), che invece è un fenomeno di emissione radiativa a seguito di eccitazione elettronica causata dall'irradiazione del materiale con fotoni di lunghezza d'onda opportuna.

Si possono distinguere diversi tipi di EL: EL ad alti campi, in cui il campo elettrico applicato eccita direttamente gli stati emittenti, l'EL mediata da portatori di carica, in cui l'eccitazione è dovuta ai portatori di carica accelerati dal campo elettrico all'interno del materiale o iniettati alle interfacce con gli elettrodi. Il fenomeno più comune per le sostanze organiche è l'EL da ricombinazione, in cui l'emissione di luce è generata dalla ricombinazione di cariche opposte mosse dal campo elettrico all'interno del materiale luminescente. La differenza tra il processo di ricombinazione dei portatori di carica liberi nei solidi inorganici e in quelli organici è che per i primi si parla di emissione in corrispondenza dei centri di ricombinazione diretta, o assistita da una classe di particelle dette fononi, a seguito di transizione tra bande elettroniche (conduzione e valenza), mentre in quelli organici non esistendo stati elettronici estesi, l'emissione si origina dalla disattivazione radiativa di uno stato eccitato localizzato detto eccitone.

Ed è proprio l'EL da ricombinazione che sta alla base del funzionamento dei LED inorganici ed anche di quelli organici (OLED) con la differenza che in questi ultimi le cariche elettriche vengono iniettate all'interno del film organico elettro-attivo da opportuni elettrodi.

La scoperta del fenomeno dell'elettroluminescenza in semiconduttori organici ad opera di Bernanose e collaboratori, risale all'inizio degli anni cinquanta. Gli alti voltaggi richiesti e la bassissima efficienza non ne permettevano l'utilizzo in dispositivi commercialmente interessanti. Nel 1987 due ricercatori della Kodak, C.V. Tang e S.A. VanSlyke^[7], ottennero un'efficiente elettroluminescenza a basso voltaggio utilizzando moderne tecniche di deposizione di film sottili ed introducendo materiali con una miglior resa di emissione. Negli stessi anni R. Friend e i suoi collaboratori dell'Università di Cambridge introdussero l'utilizzo di polimeri insaturi coniugati come emettitori organici (POLED). A riprova dell'enorme interesse verso questo campo di ricerca è il Nobel per la chimica ad H.

Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid nel 2000.

L'utilizzo di polimeri e molecole organiche come emettitori in sistemi elettroluminescenti pone un problema per quanto riguarda la resa di emissione: gli stati eccitati da cui possono venire emessi fotoni sono stati di singoletto poiché la transizione da questi stati allo stato fondamentale è permessa per numero quantico di spin. Tuttavia esistono anche stati di tripletto a energia inferiore che si disattivano per vie non radiative. Assumendo che la ricombinazione elettronica elettrone-lacuna sia controllata statisticamente risulta che per queste molecole il limite massimo della resa di emissione è del 25%, mentre il restante 75% della ricombinazione dei portatori di carica si perde per disattivazione non radiativa. Per risolvere questo problema si è pensato all'utilizzo di composti fosforescenti; che permettono di sfruttare anche l'emissione da stati di tripletto, in questo modo si aumenta il limite teorico della resa di EL dal 25% al 100%. In effetti i complessi organo-metallici con un centro metallico pesante presentano un elevato accoppiamento spin-orbita. Tale perturbazione provoca un rimescolamento delle funzioni d'onda dei livelli energetici permettendo così di violare apparentemente le regole di selezione in modo da permettere l'emissione anche da stati di tripletto essendo quest'ultimo non un tripletto del tutto puro ma con una piccola componente di singoletto.

Inoltre essendo che lo stato di tripletto si trova ad un energia inferiore rispetto al singoletto si ha un efficace intersystem-crossing da singoletto a tripletto con la conseguente emissione radiativa dallo stato di tripletto (transizione altrimenti spin-proibita).

2.2 LED (Light Emitting Diode)^[8]

I LED inorganici sono *diodi* costruiti da semiconduttori drogati in modo da formare una giunzione p-n.

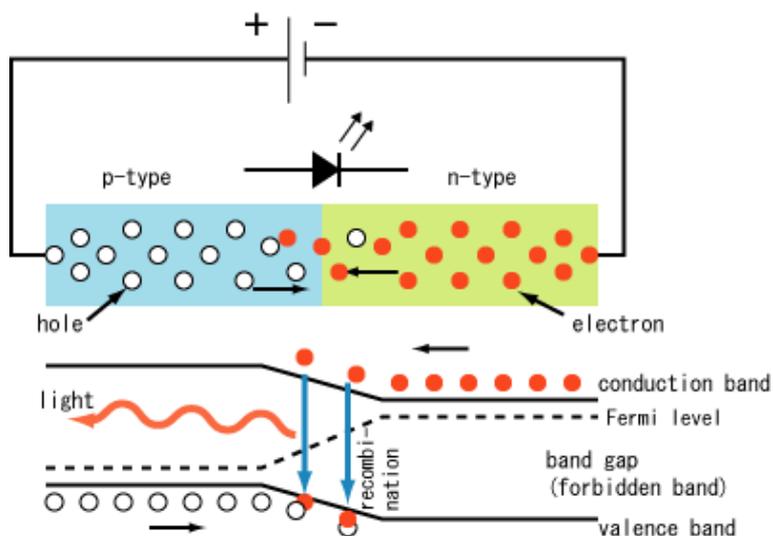


Figura 2.2: Schema funzionamento LED.

Il passaggio di corrente attraverso il diodo genera una radiazione elettromagnetica dovuta alla ricombinazione tra i portatori di carica minoritari (elettroni e lacune).

La ricombinazione delle cariche avviene tra gli elettroni iniettati nella banda di conduzione e le lacune nella banda di valenza.

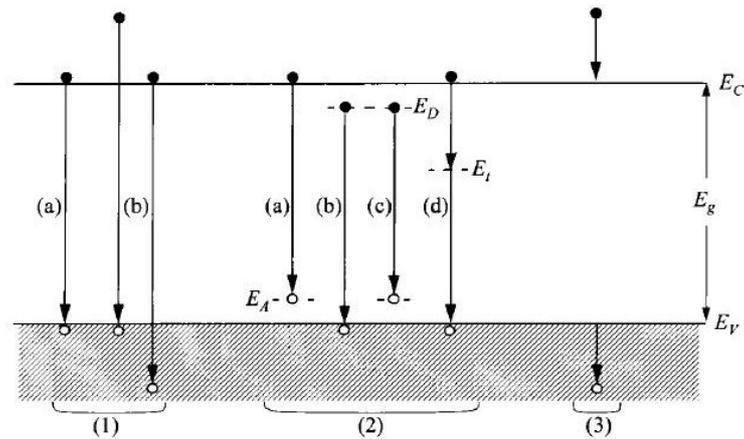


Figura 2.3: *Transizioni possibili in un semiconduttore.*

In figura 2.2 si evince come la radiazione emessa avrà una lunghezza d'onda (λ) dipendente dal *band-gap* del materiale utilizzato.

In fig 2.3 vengono riportate le possibili transizioni che si possono avere in un dispositivo LED; essenzialmente queste rientrano in 3 classi distinte:

- **1:** transizioni *inter-banda* dove la ricombinazione avviene dalle bande di conduzione e valenza con energia molto vicina al band-gap (a) o tramite emissioni a più alta energia che coinvolgono cariche "calde" (b).
- **2:** le transizioni includono livelli accettori (a,c), donori (b,c) o trappole (d) che sono creati dalla presenza di impurità o difetti nel semiconduttore, questi livelli sono all'interno del band-gap e abbassano l'energia della radiazione emessa.
- **3:** rappresenta una transizione *intra-banda* tra cariche calde, questo tipo di ricombinazione non è radiativa.

Come detto in precedenza il band-gap determina la lunghezza d'onda della radiazione emessa. Molti materiali con diversi band-gap sono disponibili, in modo da coprire l'intero spettro del visibile.

2.3 Che cos'è un OLED?

Gli OLED^[6] (Organic Light Emission Diode) sono dispositivi optoelettronici in cui gli strati attivi sono film sottili organici disposti in una struttura che ricorda la forma di un sandwich come in *fig 2.4*. Lo strato responsabile dell'emissione luminosa è proprio quello costituito dai complessi dei metalli di transizione.

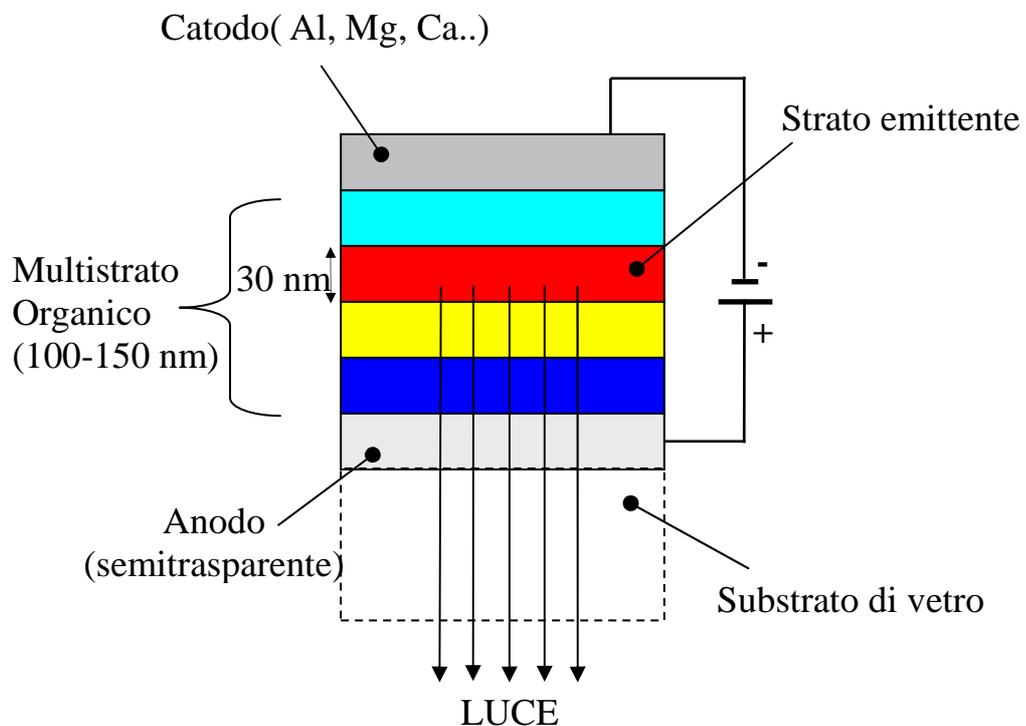


Figura 2.4: Configurazione OLED a multistrato organico.

Il più semplice OLED è composto da un materiale organico elettroluminescente posto tra due elettrodi.

Lo strato organico emettitore “*emitting layer*” (EML) attraversato da corrente genera una radiazione luminosa. I composti organici sono considerati materiali isolanti in quanto non hanno una bassa mobilità di carica ($<10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) inferiore ai semiconduttori inorganici. Per popolare gli stati attivi alla conduzione di carica elettrica sono necessari opportuni elettrodi che provvedono all’iniezione di lacune ed elettroni nello strato organico. In particolare dall’anodo vengono iniettate le lacune mentre dal catodo gli elettroni. La ricombinazione delle cariche avviene all’interno dello strato organico emittente generando l’emissione di fotoni.

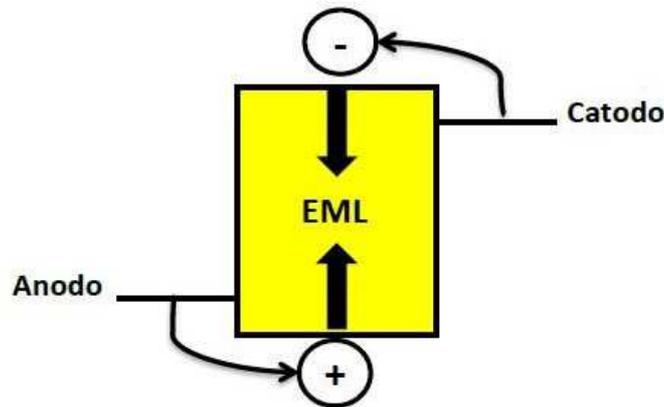


Fig 2.5: OLED monostrato

L’aggiunta di più strati, migliora le prestazioni aumentando l’efficienza del dispositivo. Per ottimizzare il funzionamento del dispositivo si aggiungono più strati, dedicati a particolari funzioni di trasporto delle cariche e di confinamento di queste sullo strato contenente il nostro emettitore fosforescente, dove deve avvenire la ricombinazione (e-h). La possibilità di ottenere strati organici sottili dell’ordine di alcune decine di nanometri con particolari tecniche di deposizione che andrò in seguito ad illustrare, fa sì che si ottengano buone efficienze di emissione a bassa tensione

2.4 Come funziona un OLED?

Schematicamente il funzionamento di un OLED può essere suddiviso in quattro step:

1. Iniezione delle cariche
2. Trasporto delle cariche
3. Ricombinazione delle cariche
4. Formazione eccitone ed emissione del fotone

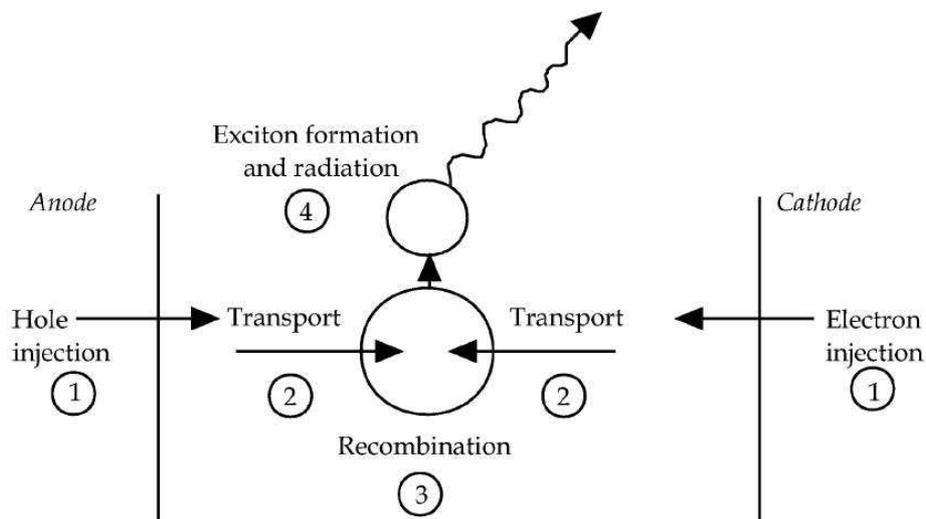


Figura 2.6: Step funzionamento OLED.

2.4.1 Iniezione delle cariche^[9]

L'iniezione dei portatori di carica avviene attraverso gli elettrodi. L'energia dei livelli HOMO-LUMO degli strati organici e delle *funzioni lavoro* degli elettrodi determinano l'altezza della barriera per l'iniezione delle cariche e quindi l'efficienza di iniezione, proprio a tal scopo si utilizza come catodo

un materiale che presenta una bassa funzione lavoro, così da essere facilmente ossidato ed iniettare elettroni negli strati organici; l'anodo ha un alta funzione lavoro, è facilmente riducibile e quindi inietta buche positive ed è trasparente per permettere l'uscita della luce. Quando viene applicata una tensione tra gli elettrodi si viene ad avere iniezione di elettroni (e) provenienti dal catodo e iniezione di buche (h) provenienti dall'anodo. Le buche migrano verso il catodo mentre gli elettroni si muovono verso l'anodo; dalla loro ricombinazione si formano gli eccitoni molecolari, il cui rilassamento produce l'emissione luminosa

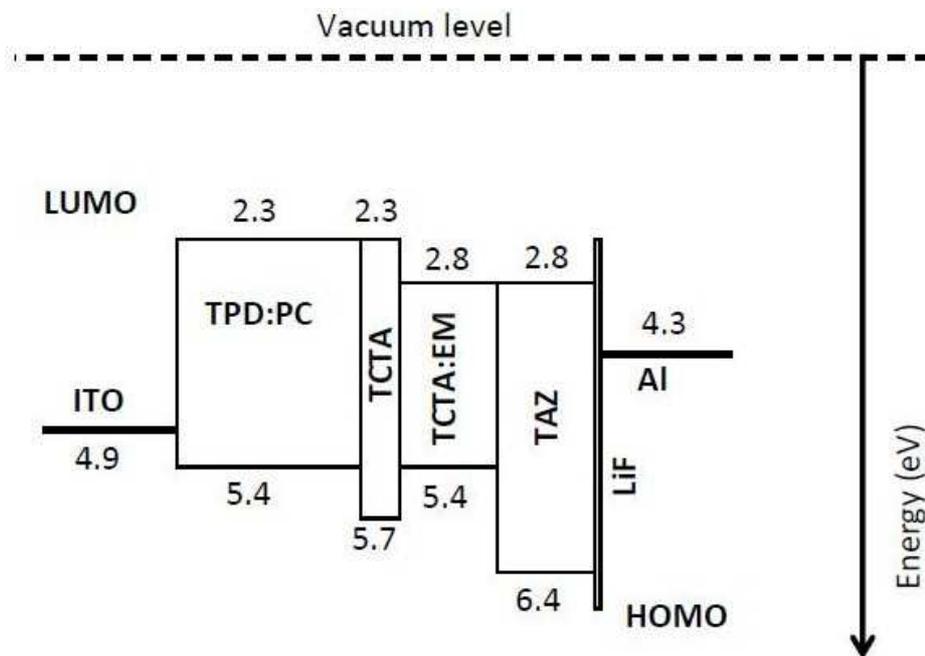


Figura 2.7: Rappresentazione delle funzioni lavoro degli elettrodi e dei livelli HOMO-LUMO relativi ai vari strati organici in un esempio di OLED.

La corrente che fluisce nel dispositivo quando viene applicato un campo elettrico è rappresentabile con due casi limite:

ILC (Injection Limited Current)

SCLC (Space Charge Limited Current)

ILC

L'iniezione attraverso la barriera metallo-organica può avvenire in tre modi diversi:

1. Iniezione termoionica (eff. Schottky)
2. Penetrazione delle cariche sopra la barriera
3. Tunneling attraverso la barriera

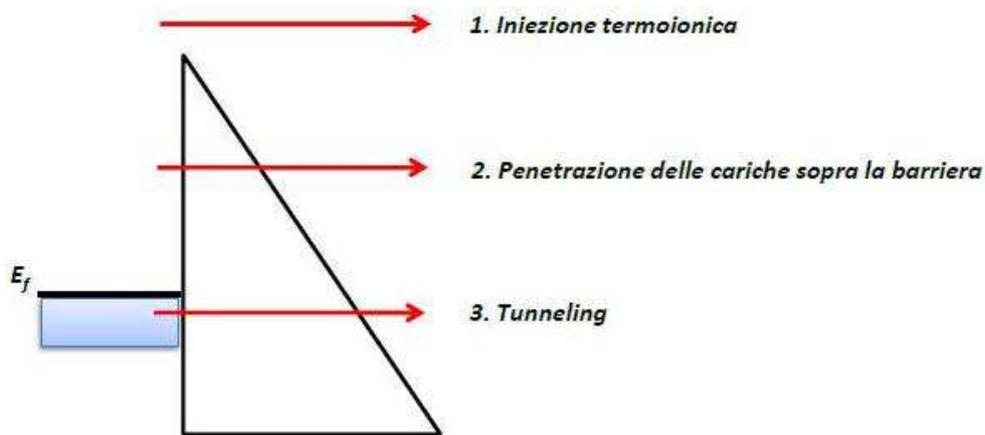


Figura 2.8: Schema barriera e iniezione.

Nel caso 1 (iniezione termoionica) l'attivazione termica permette il superamento della barriera energetica da parte delle particelle. Questo modello si applica in presenza di barriere energetiche poco elevate che diminuiscono ulteriormente con l'aumentare del campo elettrico. La corrente è una funzione crescente del campo elettrico F :

$$J = A^4 \sqrt{F^3} e \left[2 \sqrt{\frac{\beta e}{kT}} \sqrt{F} \right] \quad (2.1)$$

Dove A e β sono costanti.

Nel caso 2 le particelle in parte riescono a superare la barriera grazie all'agitazione termica e al campo applicato e in parte tornano all'elettrodo, non avendo energia sufficiente al superamento della barriera. Questo modello si applica in presenza di barriere con una energia maggiore rispetto al primo caso. La corrente risultante è una funzione della corrente iniettata (J_0) e dipende esponenzialmente dal campo elettrico applicato:

$$J = J_0 e^{-\frac{c}{\sqrt{F}}} \quad (2.2)$$

Dove c è una costante.

Nell'ultimo caso (tunneling attraverso una barriera) vengono ignorati i contributi dovuti all'iniezione termoionica. La barriera in questo caso è molto elevata e i portatori di carica non riescono a superarla mediante attivazione termica. Si genera una corrente di tunneling dovuta alla capacità delle particelle quanto-meccaniche di passare attraverso una barriera di energia senza superarla. La corrente risulta essere:

$$J = BF^2 e^{-\frac{b}{F}} \quad (2.3)$$

Dove B e b sono costanti.

SCLC

Se la barriera presente alla giunzione con l'elettrodo è molto piccola o nulla è presente una carica spaziale che viene alimentata continuamente e la densità di corrente è espressa dall'equazione:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{F^2}{d} \quad (2.4)$$

ϵ , ϵ_0 sono le costanti dielettriche del materiale organico e del vuoto, μ è la

mobilità di carica e d lo spessore dello strato organico.

In sistemi reali spesso i meccanismi si sovrappongono e si mescolano ed è difficile discriminare quale dei modelli sia esatto e quale errato, si può determinare quale corrente sia quella dominante ma non si possono escludere effetti secondari dovuti alle altre correnti. Nei dispositivi da noi studiati il meccanismo di iniezione dominante è quello di tipo termoionico (eff. Schottky).

L'intensità (o flusso) di EL è una funzione della corrente ed è descritta da due modelli limite dipendenti dal tempo di transito e di ricombinazione delle cariche. Quando il tempo di transito (τ_T) delle cariche è minore del tempo di ricombinazione (τ_{rec}):

$$\tau_T < \tau_{rec} \quad (2.5)$$

La maggior parte delle cariche iniettate attraversa lo strato organico senza ricombinarsi. L'EL è un effetto secondario della corrente iniettata e la sua intensità (Φ_{EL}) è proporzionale alle densità di corrente delle lacune (J_i^h) e degli elettroni (J_i^e):

$$\Phi_{EL} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \gamma \frac{J_i^e J_i^h}{e^2 \mu_e \mu_h F^2} d \quad (2.6)$$

Nell'equazione 2.2 k_r, k_{nr} sono le costanti di decadimento radiativo e non radiativo, γ è il coefficiente di ricombinazione bimolecolare, μ_e, μ_h sono le mobilità degli elettroni e delle lacune, infine F è il campo elettrico e d lo spessore dello strato organico.

Se, al contrario, il tempo di transito delle cariche è maggiore del tempo di ricombinazione:

$$\tau_T > \tau_{rec} \quad (2.7)$$

Sono gli elettrodi che devono fornire la carica necessaria alla ricombinazione. La corrente iniettata in un isolante dipende dal campo elettrico F e dal gradiente di concentrazione di carica.

L'intensità di EL (Φ_{EL}) in questo caso è una funzione lineare della corrente:

$$\Phi_{EL} = \frac{k_r J}{(k_r + k_{nr}) e} \quad (2.8)$$

2.4.2 Trasporto delle cariche

Le cariche iniettate dagli elettrodi devono essere trasportate all'interno del film organico al fine di ottenere la ricombinazione. La mobilità delle cariche nei materiali organici è molto bassa.

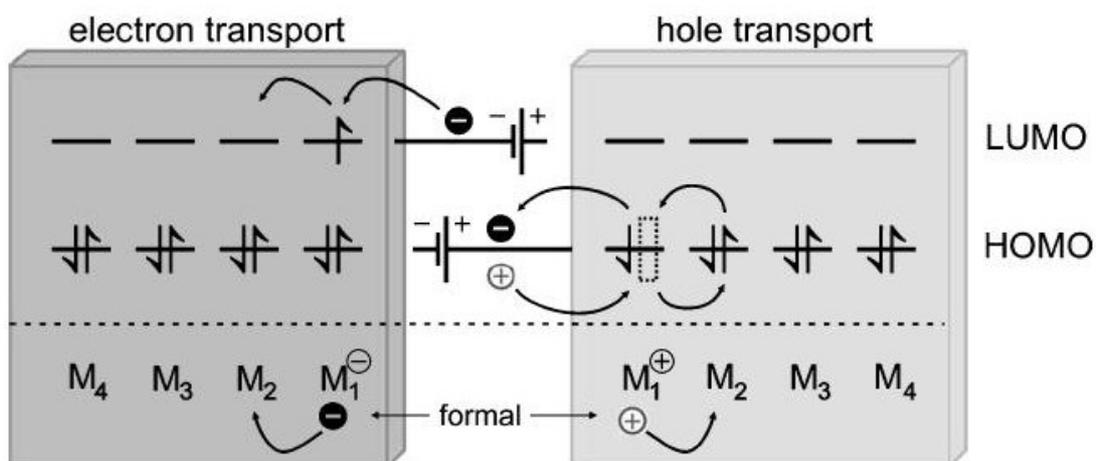


Figura 2.9: Hopping elettroni e lacune.

Il trasporto degli elettroni e delle lacune avviene mediante “*hopping*” tra stati localizzati. Il portatore di carica si trova in un sito molecolare localizzato, attraverso un processo termicamente attivato, può trasferirsi in un sito molecolare vicino.

Con questo meccanismo la mobilità di carica può dipendere anche dal campo elettrico (oltre che dalla temperatura), che abbassa l’energia della barriera tra i siti molecolari, aumentando la probabilità che avvenga il salto del portatore di carica.

Espressioni che chiarificano questa dipendenza sono, ad esempio^[9]:

$$\mu(F) \propto F^{-1} \quad (2.9)$$

$$\mu(F) \propto e^{\pm\beta_{\mu}\sqrt{F}} \quad (2.10)$$

$$\mu(F) \propto F^{\pm p} e^{(a_{\mu}F - b_{\mu}/F)} \quad (2.11)$$

β_{μ} , a_{μ} , b_{μ} e p sono parametri derivati dalla struttura chimico-fisica del materiale.

La mobilità di entrambi i portatori di carica è molto bassa e varia tra 10^{-12} e 10^{-4} cm^2/Vs . Inoltre, nello stesso materiale, la mobilità di elettroni e lacune può differire di diversi ordini di grandezza, con conseguenze sull’efficienza di ricombinazione. Generalmente, in materiali organici, il trasporto degli elettroni è molto più lento di quello delle lacune^[10]. Per questo motivo le prestazioni dei dispositivi sono fortemente influenzate dalla corrente degli elettroni. Negli OLED multistrato vengono aggiunti layer specializzati nel trasporto dei rispettivi portatori di carica al fine di ottimizzare le prestazioni del dispositivo.

2.4.3 Ricombinazione delle cariche

La ricombinazione dei portatori di carica, elettroni e lacune, avviene nell'EML. Il meccanismo di ricombinazione è quello di Langevin^[11].

Per semiconduttori nei quali la mobilità di carica è minore di $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, si può supporre che il cammino libero medio delle cariche (λ) sia minore del raggio di cattura (r_c) di una carica sull'altra.

Il raggio di cattura nell'ambito dell'interazione Coulombiana è espresso dall'equazione:

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (2.12)$$

A temperatura ambiente l'interazione attrattiva, in materiali con costanti dielettriche piccole ($\epsilon \sim 3 - 4$), tipiche dei solidi organici, si estende fino a circa 15 nm. Il cammino libero medio delle cariche è dell'ordine della distanza intermolecolare (0.5-1 nm), per cui la condizione di Langevin è soddisfatta e la ricombinazione risulta essere un processo bimolecolare (lacuna ed elettrone) con coefficiente di ricombinazione bimolecolare (in cm^3/s):

$$\gamma = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.13)$$

Come detto in precedenza, solitamente le buche hanno mobilità molto maggiore degli elettroni, allora:

$$\gamma = \frac{e\mu_h}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.14)$$

E la probabilità di ricombinazione molecolare è:

$$P_{rec} = \frac{\tau_T^h}{(\tau_T^h + \tau_{rec})} \quad (2.15)$$

2.4.4 Formazione eccitone ed emissione del fotone

La ricombinazione di un elettrone ed una lacuna genera uno stato eccitato o “eccitone”, che potrà essere di *singoletto* o di *tripletto*.

E' importante precisare che la ricombinazione di cariche non segue le regole di selezione che valgono per stati eccitati formati da assorbimento di luce, quindi, statisticamente, c'è una probabilità tre volte maggiore di formare stati di tripletto rispetto a stati di singoletto. Attraverso il meccanismo di *intersystem crossing (isc)*, inoltre, gli stati di singoletto possono convertirsi in stati di tripletto.

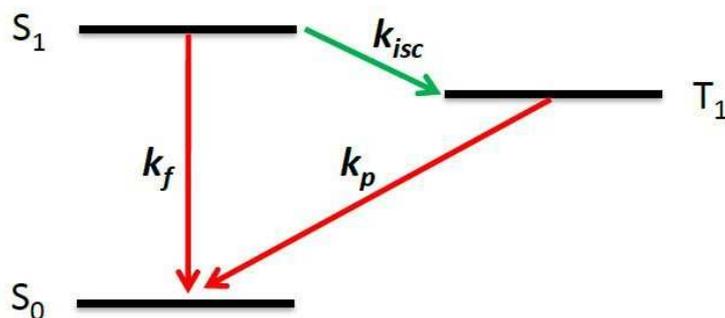


Figura 2.10: Diagramma di Jablonski semplificato.

Come evidenziato in *fig 2.10* si possono quindi avere emissioni di fluorescenza o emissioni di fosforescenza. L'emissione di un fotone non è l'unico evento che si può generare da uno stato eccitato. Si può avere la formazione di una nuova coppia elettrone-lacuna, la ricombinazione di stati eccitati, un decadimento non radiativo e la reazione con altre specie, tutti questi processi sono fenomeni di spegnimento o “*quenching*” dello stato eccitato.

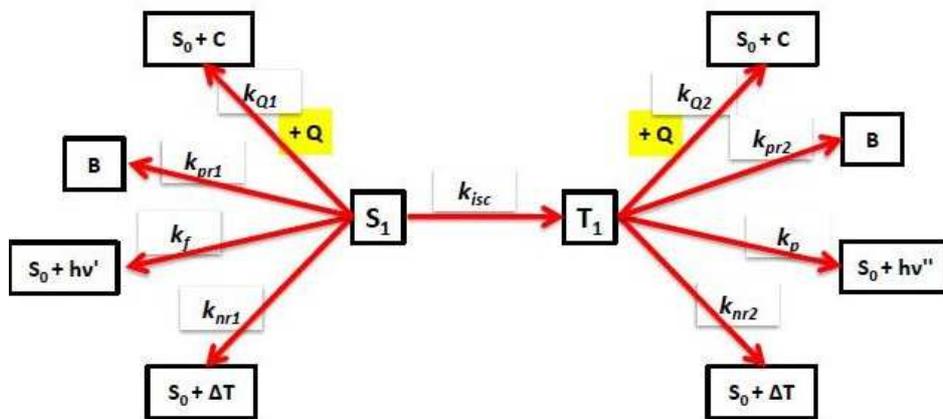


Figura 2.11: Schema delle possibili vie di decadimento dallo stato eccitato. (con “*Q*” si intende qualsiasi specie che possa spegnere lo stato eccitato. Sempre in figura con “*k_{pr}*” si identifica la costante di velocità relativa a processi di degradazione che possono interessare la molecola eccitata.)

Il tempo di vita dello stato eccitato di singoletto è determinato dalle costanti di velocità di ogni possibile meccanismo:

$$\tau_{S1} = \frac{1}{k_{isc} + k_{nr1} + k_f + k_{pr1} + [Q]k_{Q1}} \quad (2.16)$$

Allo stesso modo lo eccitato di tripletto:

$$\tau_{T1} = \frac{1}{k_{nr2} + k_p + k_{pr2} + [Q]k_{Q2}} \quad (2.17)$$

Attraverso le costanti di velocità si possono definire anche le rese di fluorescenza (per lo stato di singoletto) e di fosforescenza (per gli stati di tripletto):

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_{isc} + k_{nr1} + k_f + k_{pr1} + [Q]k_{Q1}} \quad (2.18)$$

$$\varphi_p = \frac{k_p}{k_{nr2} + k_p + k_{pr2} + [Q]k_{Q2}} \quad (2.19)$$

Le rese così espresse sono di *fotoluminescenza* e vengono determinate mediante metodi *fotofisici*. Nel caso delle equazioni 1.16 e 1.18 è presente anche la k_{isc} che determina la velocità relativa al processo di intersystem crossing da S_1 a T_1 . Vedremo nel corso della tesi che, quando questo processo è molto efficiente, permette la costruzione di OLED fosforescenti che presentano prestazioni migliori rispetto agli OLED fluorescenti.

2.5 Trasferimento intermolecolare di energia da *host* a *guest*

Per il meccanismo spiegato in precedenza, gli eccitoni si formano nello strato ospitante. Per indurre elettroluminescenza nella molecola fluorescente ospitata, deve avvenire un trasferimento energetico dalla molecola ospitante (*host*), che è il donatore (D), alla molecola ospitata (*guest*), che rappresenta l'accettore (A).

Sono stati formulati tre meccanismi, schematizzati in *fig 2.12*, per spiegare

questo trasferimento di energia da *host* a *guest*: [12,13,14]

- 1 trasferimento di Förster
- 2 trasferimento di Dexter
- 3 intrappolamento di carica

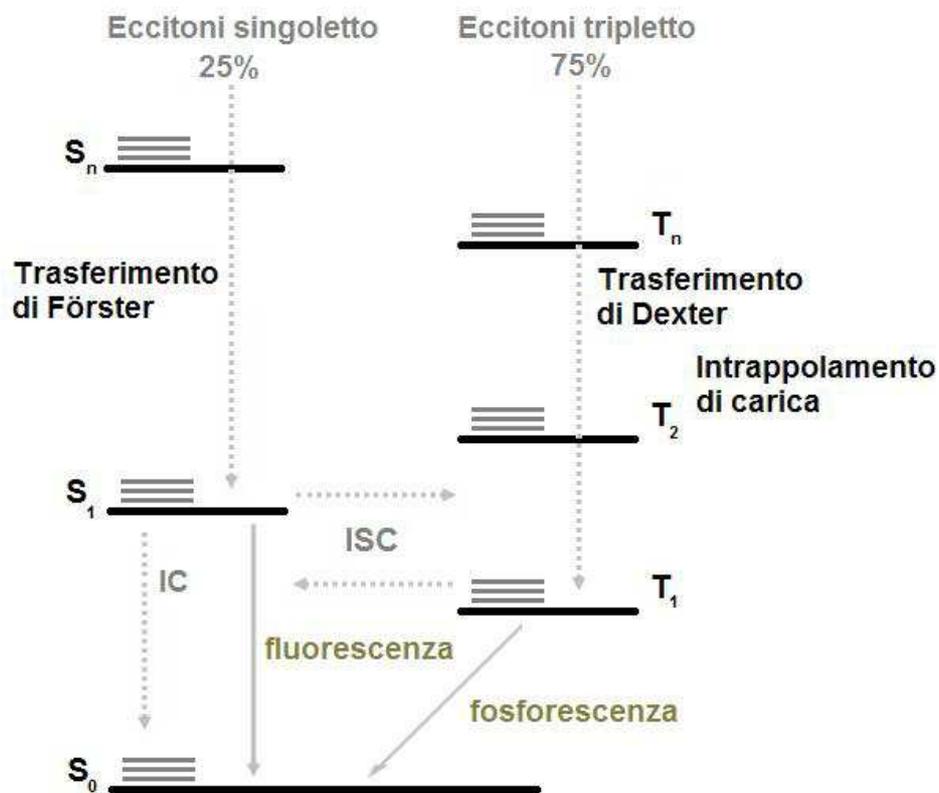
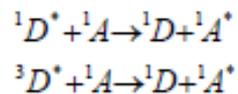


Fig 2.12: Popolazione degli stati elettronici S_1 e T_1 attraverso trasferimento di energia da eccitoni in stato di singoletto e tripletto

Trasferimento di Förster. Questo trasferimento si basa su un'interazione coulombiana a lungo raggio ($\sim 40 - 100 \text{ \AA}$) e coinvolge l'accoppiamento dipolo-dipolo del donatore (D) e dell'accettore (A).

E' necessario che la transizione sia spin permessa, questo meccanismo

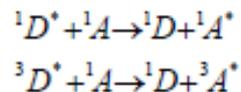
trasferisce energia solo allo stato di singoletto della molecola accettrice e può essere chiarito con lo *schema 2.1*.



Schema 2.1

Per un trasferimento energetico efficiente l'eccitone del donatore (host) deve anch'esso essere un singoletto.

Trasferimento di Dexter. È caratterizzato da un'interazione di raggio più corto ($\sim 10 \text{ \AA}$), dove gli eccitoni diffondono dal sito donatore a quello dell'accettore attraverso uno scambio intermolecolare di elettroni. Questo trasferimento richiede solo che lo spin totale sia conservato. Questo permette il trasferimento energetico sia da singoletto–singoletto che da tripletto–tripletto, come mostrato nello *schema 2.2*



Schema 2.2

La velocità del trasferimento di Dexter decade rapidamente con l'aumento della distanza tra il donatore e l'accettore.

Intrappolamento di carica. La molecola ospitata (guest) intrappola direttamente la carica e genera un eccitone dalla ricombinazione con una carica opposta situata su una molecola vicina. Anche questo meccanismo produce trasferimenti tripletto–tripletto^[12,15]. La competizione tra i tre meccanismi per il trasferimento di energia dipende dal tempo di vita dell'eccitone, dalla sua mobilità all'interno del film e dallo spessore dello strato emettitore

Per il trasferimento singoletto–singoletto tutti e tre i meccanismi sono validi, ma domina il trasferimento di Förster. I tre meccanismi sono formalmente validi anche per gli eccitoni di tripletto, ma solo gli ultimi due descritti rappresentano i modi principali di trasferimento di energia per gli eccitoni nello stato elettronico di tripletto. Inseguito al trasferimento energetico da host a guest, a seconda del meccanismo seguito, la molecole emittente si trova nello stato eccitato di singoletto o tripletto.

2.6 OLED ad alta efficienza^[6]

Gli OLED possono essere classificati in base al numero di strati organici che li compongono.

Negli OLED a singolo strato un solo strato organico esplica la funzione di trasportatore di elettroni (electron-transport-layer, ETL), di trasportatore di buche (hole-transport-layer, HTL) e di emittitore (EML) come in *fig 2.5*.

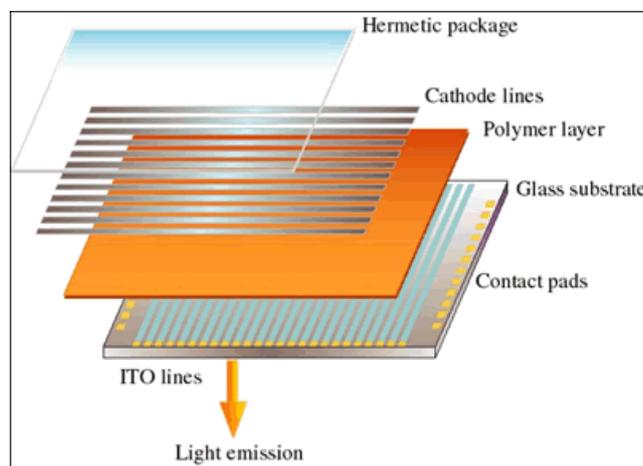
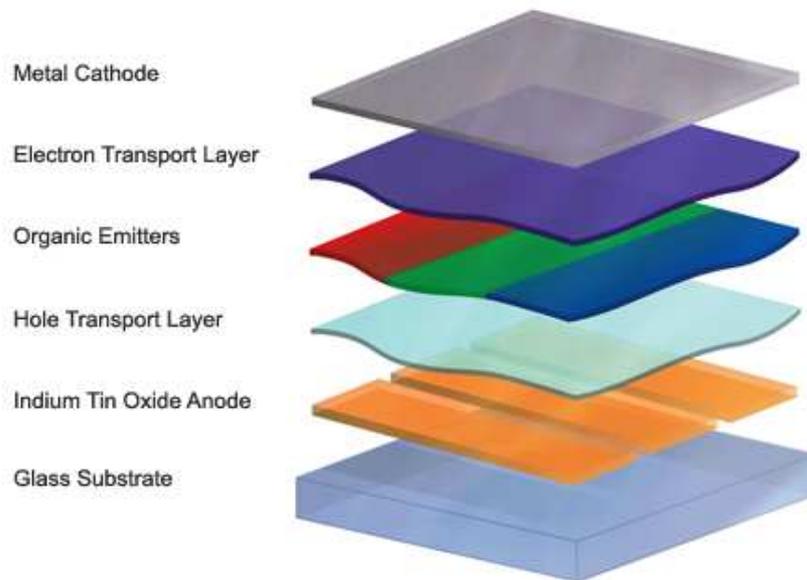


Figura 2.13. Schema OLED a singolo strato

Il singolo strato non riesce ad ottimizzare i processi di trasporto e ricombinazione dei portatori di carica ed a minimizzare i processi di spegnimento degli stati emittenti. Così per ovviare ai problemi derivanti da

questa configurazione sono stati realizzati OLED a multistrato. Lo strato emettitore è posto tra ETL e HTL, come in figura 11:



Organic Light Emitting Diode Diagram

Figura 2.14. Configurazione OLED a multistrato organico.

La differenziazione delle funzioni su più strati fa sì che le caratteristiche di questi possano essere ottimizzate in modo indipendente. L'HTL sarà costituito da molecole con HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) sufficientemente elevato da favorire l'iniezione di buche dall'anodo- L'ETL dovrà possedere un LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) abbastanza basso da accettare gli elettroni del catodo. Inoltre devono avere livelli elettronici relativi da confinare le ricombinazioni nel EML come in Fig. 12. Il materiale emettitore viene scelto in funzione del colore e dall'efficienza di emissione che si desidera ottenere.

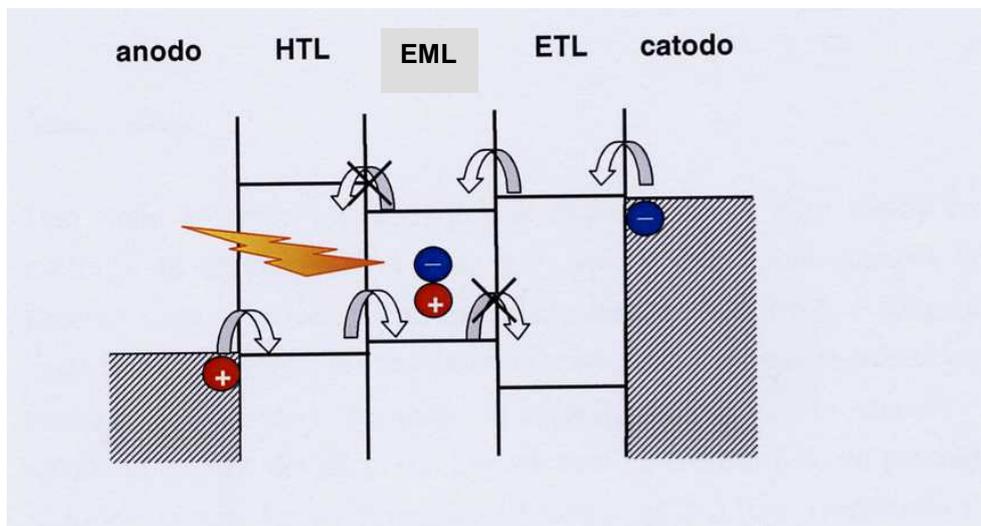


Figura 2.13. Schema HOMO-LUMO OLED a multistrato organico.

3. MATERIALI ORGANICI UTILIZZATI NELLA REALIZZAZIONE DEGLI OLED

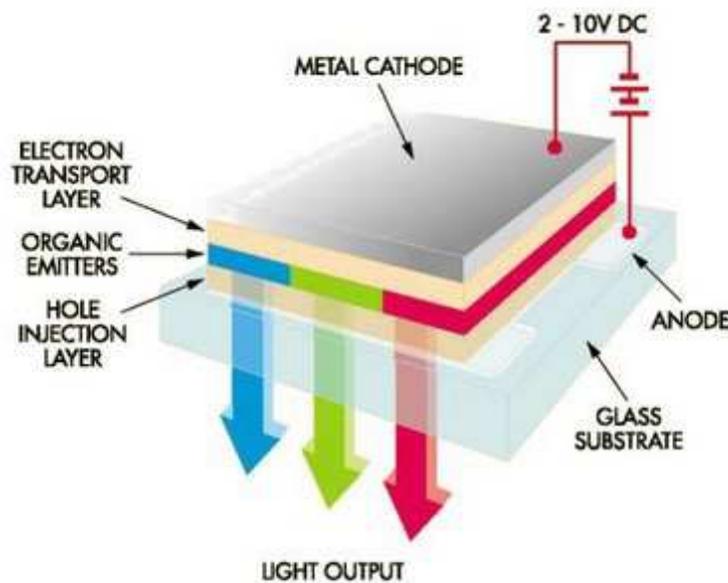


Fig 3.1 : disegno illustrativo del funzionamento di un OLED con le parti costituenti più importanti

I dispositivi studiati sono formati da una serie di strati successivi di materiali organici, racchiusi tra due elettrodi. La scelta dei materiali è dovuta a precedenti esperienze che hanno permesso l'ottimizzazione delle performances dei devices, per esempio, gli elettrodi devono avere funzioni lavoro adeguate al fine di iniettare efficacemente i trasportatori di carica, i materiali organici, a loro volta, devono presentare livelli HOMO-LUMO che facilitino il trasporto degli elettroni e delle lacune e rendano efficace la ricombinazione

Per studiare le caratteristiche opto-elettroniche dei dispositivi abbiamo variato la concentrazione del emettitore all'interno dell'EML. Tutti i restanti strati sono rimasti invariati, per rendere riproducibili e confrontabili le varie

prove.

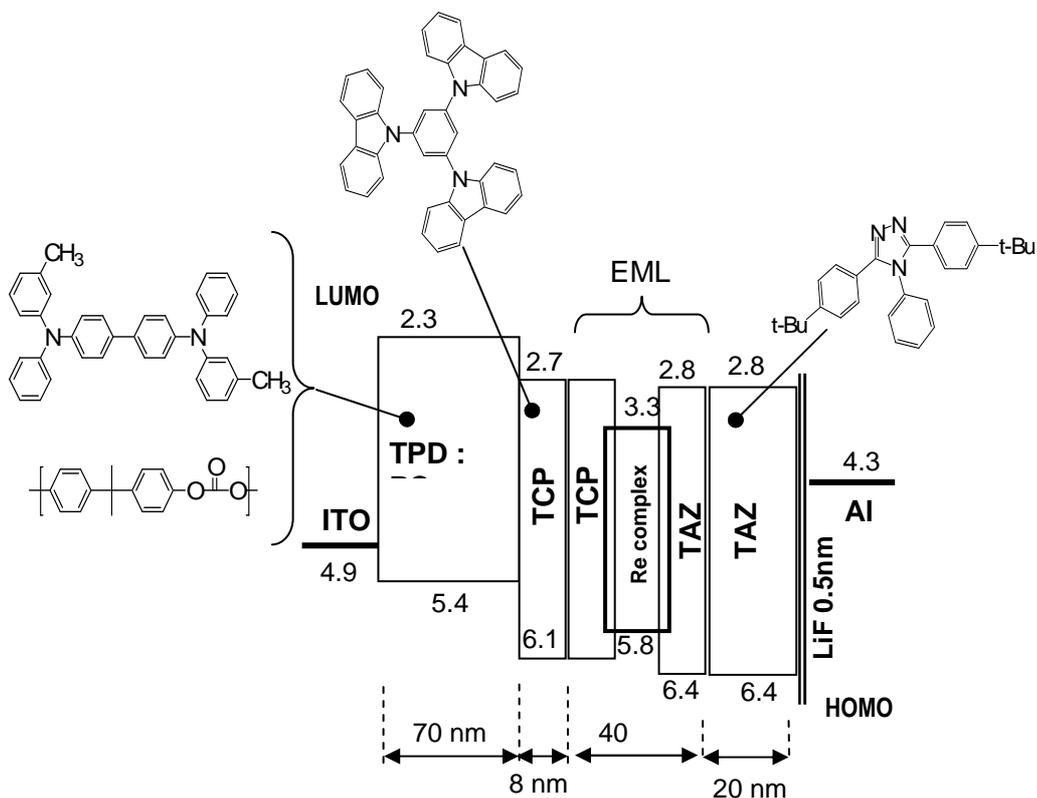


Fig 3.2: Rappresentazione delle funzioni lavoro degli elettrodi e dei livelli HOMO-LUMO relativi ai vari strati organici degli OLED realizzati con i complessi di Re(I)

3.1 Trasportatori di lacune (HTL) : TPD

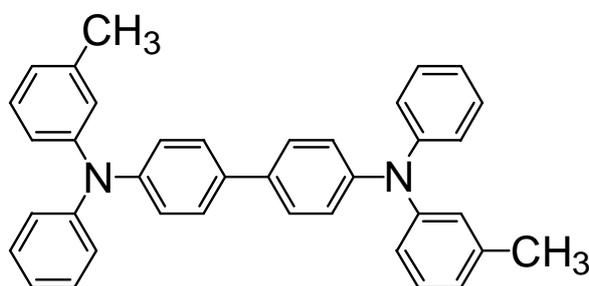
I materiali generalmente utilizzati come trasportatori di lacune possiedono principalmente le seguenti caratteristiche:

- 1) Bassi potenziali di ionizzazione
- 2) Buona mobilità di lacune $> 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$
- 3) Ottenimento di film amorfi

Il primo strato organico ad essere depositato è quello formato da TPD (la quale soddisfa proprio tali condizioni) e PC, questa miscela favorisce il trasporto delle lacune (HTL), infatti il TPD ha gli orbitali HOMO a 5.4 eV vicini alla funzione lavoro dell'ITO (4.9 eV) in modo da creare una barriera energetica facilmente superabile dai trasportatori di carica.

Lo strato si deposita mediante la tecnica di *spin-coating*, partendo da una soluzione 3:1 di TPD:PC in DCM (*Diclorometano*) con una concentrazione complessiva di 10 mg/cc. In queste condizioni, utilizzando 0.1 cc per deposizione, si ottiene un film di circa 60 nm.

Il substrato così ottenuto viene posizionato all'interno dell'evaporatore in alto vuoto Edwards Auto 306^[c], dove avverranno tutte le deposizioni successive.



Struttura molecolare della TPD

3.2 Trasportatori di elettroni (ETL) : TAZ

I materiali generalmente utilizzati come trasportatori di elettroni possiedono principalmente le seguenti caratteristiche:

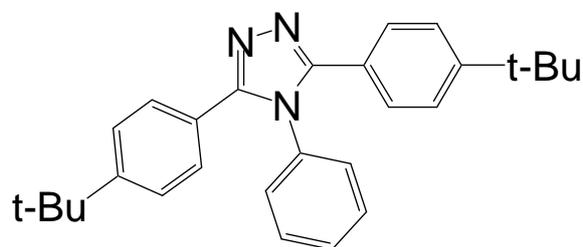
- 4) Alta affinità elettronica
- 5) Buona mobilità di elettroni $> 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$

6) Ottenimento di film amorfi

Tali condizioni vengono soddisfatte proprio dalla TAZ, la quale presenta un'affinità elettronica di circa 2.8 eV, una mobilità superiore a 10^{-5} cm²/V s e i film con essa realizzati sono amorfi e stabili nel tempo.

Tale strato inoltre ha l'importante funzione di HBL (Hole blocking Layer), infatti, come abbiamo detto precedentemente, le lacune si muovono molto più velocemente degli elettroni all'interno degli strati organici.

Osservando i livelli HOMO-LUMO in Fig. 3.2 si nota come la TAZ abbia un livello HOMO a 6.4 eV che forma una barriera molto energetica con il livello precedente e inibisce il passaggio delle lacune verso il catodo. Inoltre questo confina gli eccitoni del complesso di Renio all'interno del EML, in quanto presenta stati elettronici a più alta energia, ottimizzando così l'efficienza del dispositivo.



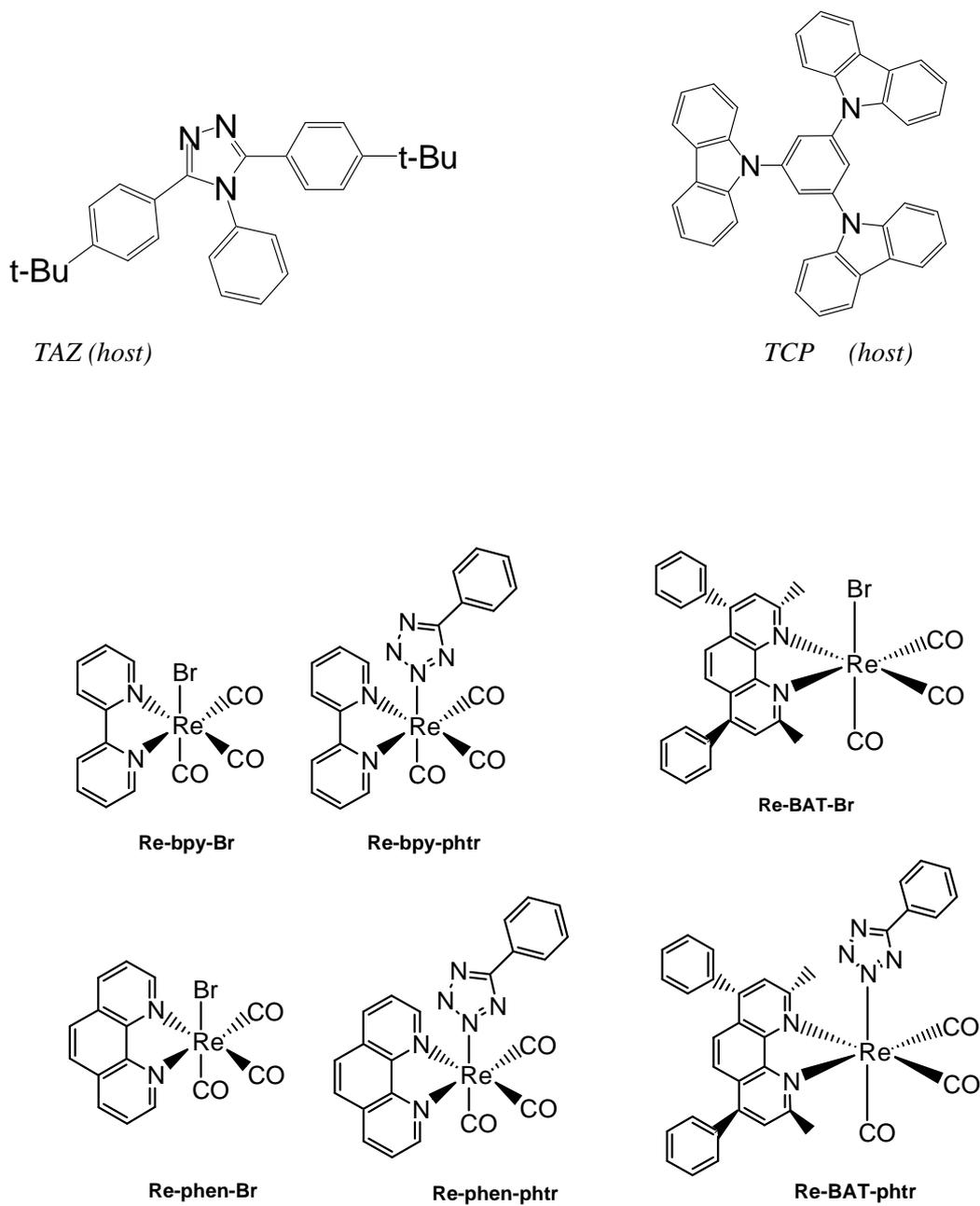
Struttura molecolare della TAZ

3.2 Host (matrice) e guest (emettitore)

Il sistema host-guest viene utilizzato come strato emettitore nel caso in cui il materiale emittente mostra un forte spegnimento radiativo in stato solido o in film puro. Tale spegnimento detto self-quenching è dovuto ad interazioni omo-molecolari che creano vie di decadimento non radiative molto efficienti così da annullare i processi radiativi. I complessi di Renio da noi

studiati presentano proprio questo tipo di fenomeno, infatti andando a confrontare le rese quantiche di luminescenza dei film allo 0.1% con quelle dei film al 100% ci si accorge subito come questi ultimi presentano valori nettamente inferiori, lo stesso andamento si osserva con le rese di elettroluminescenza dei dispositivi studiati. Per ovviare a tale inconveniente ogni complesso viene inserito all'interno di una matrice (host) di diversa composizione avente particolari e opportune caratteristiche elettroniche. Generalmente il self-quenching è trascurabile per concentrazioni del 5 wt% di guest e del 95 wt% di host. Nel nostro caso il sistema utilizzato per l'HOST consiste di 2 differenti molecole la TCP e la TAZ, in *fig3.3* si riportano le strutture molecolari. In particolare tali sostanze presentano livelli elettronici a più alta energia dei complessi di Renio utilizzati come guest, per cui il processo di trasferimento energetico verso l'emettitore è molto efficiente. Inoltre i complessi di Renio posti all'interno di questa matrice si comportano anche da trappole per i portatori di carica, in quanto la TCP e la TAZ presentano potenziali redox più alti dei complessi, massimizzando così la probabilità di ricombinazione sull'emettitore e di conseguenza l'efficienza del OLED.

La caratteristica più importante che deve avere l'emettitore è l'alta efficienza di luminescenza tendente a 1 a basse concentrazioni. I complessi di Renio studiati e mostrati in *fig 3.3* presentano una buona fosforescenza a temperatura ambiente, il metodo di determinazione della resa quantica di campioni a stato solido viene riportata nel capitolo 5.



Complessi di Renio (I) (Guest)

Figura 3.3 Strutture molecolari degli Host e dei Guest utilizzati negli OLED)

4. TECNICHE DI DEPOSIZIONE DEI FILM SOTTILI

4.1 Spin Coating

Una delle tecniche più semplici di deposizione di film sottili ed uniformi su substrati solidi piani è lo spin coating. Lo strumento è costituito da un piccolo supporto rotante al centro; attraverso questo foro viene fatto il vuoto in modo da tenere il substrato da ricoprire aderente al supporto. Attraverso due manopole è possibile controllare sia la velocità sia la durata della rotazione. Un coperchio garantisce la sicurezza dell'operatore. Le operazioni vengono effettate in camera pulita, sotto cappa per ottenere film il più possibile omogenei e privi di difetti (comete, striature..). Questa tecnica viene ampiamente impiegata in ambito industriale, ad esempio per la deposizione di photoresist per litografia in micro- e nano-elettronica, per la deposizione di film polimerici isolanti in micro-elettronica, per il rivestimento di dischi magnetici e di schermi televisivi piatti, per i trattamenti anti-riflesso, CD e DVD.



Fig 4.1 : fotografia dello strumento di spin coating

Il processo di spin-coating è suddiviso in quattro fasi:

- Accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione scelta. Il substrato è ancorato al disco rotante dello spin-coater tramite la pompa da vuoto.

- Deposizione della soluzione, effettuata usando una micropipetta da 100 μ l, sulla superficie del substrato; il liquido in eccesso viene espulso (circa il 90% nel primo secondo)

- Rotazione del substrato a velocità costante, in cui lo strato di soluzione si assottiglia gradualmente per effetto della forza centrifuga, con un moto del flusso di tipo laminare a cui si oppone la forza viscosa.

- Rotazione del substrato a velocità costante, in cui l'assottigliamento del film termina quando le forze di tipo viscoso aumentate rapidamente a causa della graduale evaporazione del solvente, arrivano a controbilanciare la forza centrifuga.

Lo spessore finale del film e la sua uniformità dipendono dalla natura della soluzione da depositare (viscosità, concentrazione, velocità di evaporazione, tensione superficiale..) e dai parametri scelti per il processo. In generale per ottenere film più sottili si utilizzano velocità di rotazione maggiori e concentrazioni più basse. Per la preparazione della soluzione si utilizzano solventi molto volatili, nel nostro una concentrazione pari a 10 mg/cc di materiale organico in Diclorometano, per cui il film solidifica molto rapidamente per evaporazione del solvente. Lo spessore finale del film solido è nel nostro caso di circa 60 nm

4.2 Casting da soluzione

Il procedimento di preparazione della soluzione da stendere per “casting” è la stessa riportata in precedenza utilizzando una concentrazione pari a 10-20 mg/cc del materiale organico in Cloroformio. Quest'ultima viene stesa a

goccia su un substrato di vetro o quarzo tramite l'utilizzo di una micro pipetta. Il solvente viene fatto evaporare lentamente saturando localmente la zona del campione con il solvente utilizzato. Tale procedura assicura la formazione di uno strato il più amorfo e uniforme possibile. Questa tecnica viene utilizzata per realizzare film spessi maggiori di 500 nm fino a 2mm.

4.3 Evaporazione in camera d'alto vuoto

Questa tecnica consente di depositare su un substrato il materiale desiderato all'interno di una camera da alto vuoto, per condensazione del vapore; è ampiamente utilizzata, sia per depositare gli strati organici degli OLEDs che per i contatti metallici che fungono da catodo della cella elettroluminescente. Si tratta di un processo di evaporazione o sublimazione termica in condizioni di alto vuoto; il materiale di partenza, posto in un crogiolo metallico, viene vaporizzato a partire dalla forma solida riscaldando il crogiolo per effetto joule e in seguito condensato sul supporto nella desiderata forma di film sottile. Il processo avviene in ambiente a bassissima pressione perché questo fa sì che la vaporizzazione avvenga a temperature inferiori e che diminuiscano fattori di contaminazione a danno del film. Una volta scelto il crogiolo con le caratteristiche opportune (ne esistono di diversi materiali, forme e dimensioni), e ottenuto il vuoto desiderato (azionando la pompa rotativa per pressioni fino a 10^{-2} mbar e la turbomolecolare per pressioni fino a 10^{-7} mbar) si imposta la corrente necessaria per iniziare l'evaporazione.

Il materiale evaporato condensa in forma di strato sottile amorfo sulla superficie del substrato fissato ad un sistema porta-campioni, posto sopra al crogiolo; l'altezza del substrato viene scelta in modo da garantire l'ottenimento di un film di spessore omogeneo. Il controllo della velocità di deposizione (spessore depositato nell'unità di tempo) e dello spessore del film è effettuato tramite una microbilancia al quarzo (FTM, Film Thickness

Monitor) posta vicino al substrato.

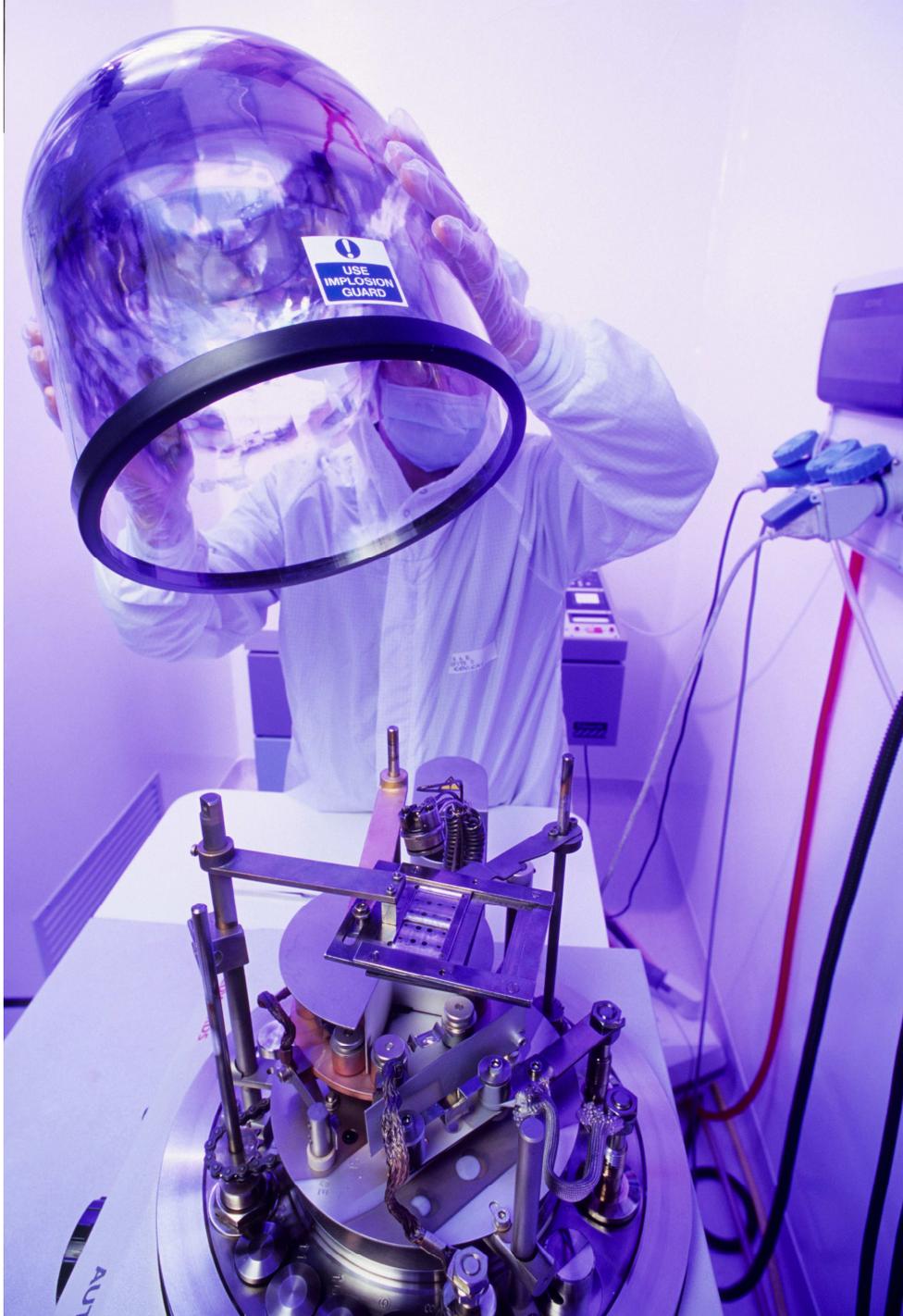


Fig 4.2: fotografia della camera d'alto vuoto

5. CARATTERIZZAZIONE FOTOFISICA DEI COMPLESSI DI RENIO (I)

5.1 Premessa

5.1.1 Fluorescenza e fosforescenza

Per la legge di distribuzione di Boltzmann, la popolazione dei livelli elettronici superiori al primo risulta trascurabile, dato che il rapporto tra i livelli elettronici a temperatura ambiente è.

$$n_{\text{inf}} / n_{\text{sup}} = 10^{-21} \quad (5.1)$$

A temperatura ambiente si suppone, quindi, che la quasi totalità delle molecole si trovi nel livello elettronico inferiore; questo stato è definito stato fondamentale.

Generalmente le molecole organiche aromatiche nello stato fondamentale, hanno tutti gli orbitali occupati da due elettroni con spin appaiato, vale a dire spin totale pari a 0 e molteplicità uguale a 1; questa configurazione è definita stato elettronico fondamentale di singoletto (S_0). In seguito al trasferimento energetico sulla molecola, vi sarà la promozione di un elettrone da un orbitale occupato ad un orbitale non occupato a più alta energia, questa nuova configurazione è definita stato eccitato. Quando la molecola si trova nello stato eccitato, i due elettroni, precedentemente appaiati, si trovano in due diversi orbitali molecolari e quindi la relazione tra i loro spin non è più governata dal principio di esclusione di Pauli: l'elettrone nell'orbitale molecolare a più alta energia può avere spin $+ \frac{1}{2}$ o $- \frac{1}{2}$ a prescindere dallo spin dell'altro elettrone. Se i due elettroni divisi, considerati nella configurazione dello stato eccitato, continuano ad avere lo spin appaiato, la molecola si troverà in uno stato eccitato di singoletto (S_n). Se, invece, un elettrone inverte il suo spin, i due elettroni avranno lo stesso

spin, il momento totale angolare di spin sarà 1 e la molteplicità sarà 3: la molecola si troverà nello stato eccitato di tripletto (T_n).

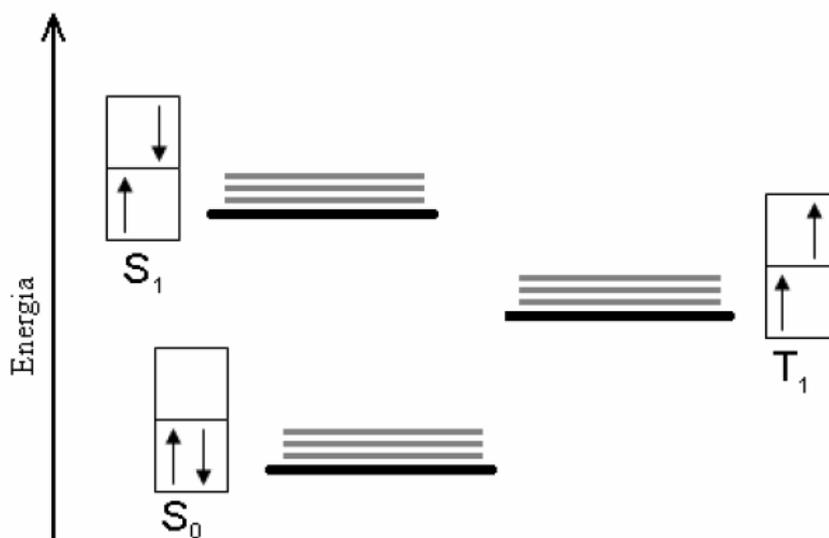


Figura 5.1 Rappresentazione schematica semplificata degli stati elettronici

Come si può vedere in *fig 5.1*, lo stato di tripletto avrà sempre energie minori rispetto al corrispondente stato di singoletto, poichè nello stato di singoletto i due elettroni hanno una probabilità finita di occupare la stessa regione di spazio, mentre negli stati di tripletto tale probabilità è nulla. Questo comporta che l'energia di repulsione coulombiana in uno stato elettronico di tripletto è minore.

Una molecola che si trova allo stato eccitato può tornare allo stato fondamentale attraverso processi radiativi (luminescenza, ovvero decadimento in forma quantizzata) o con processi non radiativi (calore, vale a dire decadimento in forma non quantizzata). I processi radiativi, inoltre, sono suddivisi in due classi: fluorescenza e fosforescenza. Questa suddivisione dipende dalla natura elettronica dello stato eccitato da cui avviene l'emissione.

I processi radiativi e non radiativi sono riportati nel diagramma di Jabłoński^[16], schematizzato in *fig 5.2*.

Il rilassamento radiativo è sempre in competizione con i processi non radiativi.

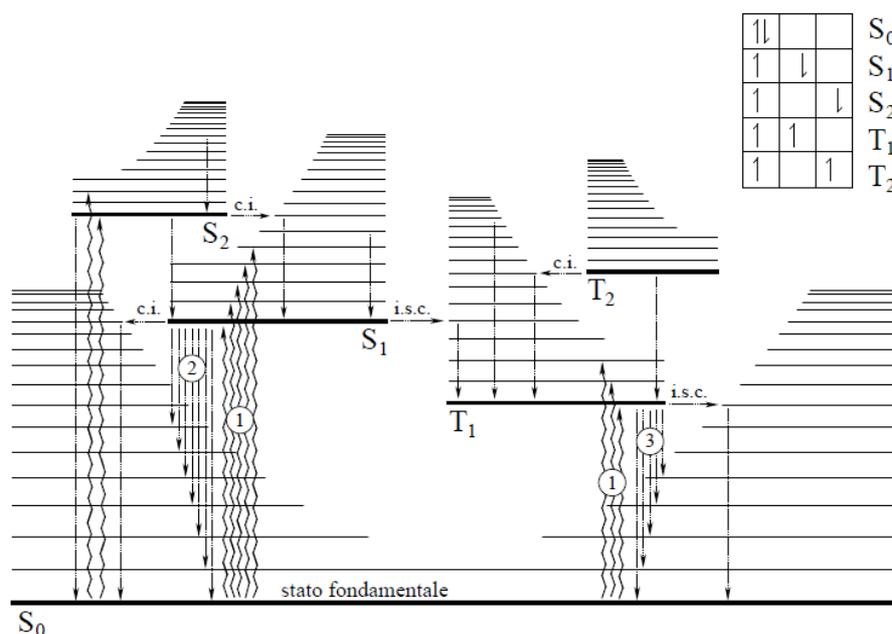


Figura 5.2 Diagramma di Perrin–Jablonski che descrive i possibili processi foto indotti di una generica specie chimica che abbia uno stato di singoletto come stato elettronico fondamentale. L'assorbimento è descritto dalle frecce ondulate 1, la fluorescenza dalle frecce nere spesse 2, la fosforescenza dalle frecce 3. Le frecce tratteggiate indicano transizioni non radiative come il rilassamento vibrazionale, la conversione interna (c.i.) e l'intersystem crossing (i.s.c.).

Nei decadimenti non radiativi, l'energia elettronica è convertita in altre forme di energia interna, in genere vibrazionale. Questa parziale conversione permette di popolare i livelli vibrazionali isoenergetici di uno stato elettronico a più bassa energia. Se il decadimento avviene tra stati con

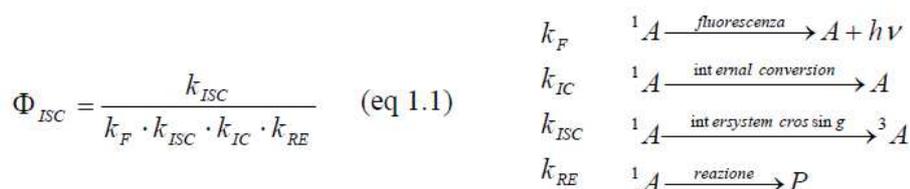
la stessa molteplicità si parla di *internal conversion* (IC, passaggio da S_2 a S_1 o da S_1 a S_0). Se il passaggio avviene tra stati con molteplicità differente, si indica con il termine *intersystem crossing* (ISC, transizione da S_1 a T_1 , ma anche da T_1 a S_0). Inoltre a causa degli urti intermolecolari, le molecole possono avere un rilassamento vibrazionale, che porta il sistema alla perdita di energia vibrazionale, con conseguente popolamento del livello vibrazionale più basso all'interno dello stesso stato elettronico in cui si trova la molecola. Una molecola, che si trova nel livello elettronico eccitato superiore al primo, può essere soggetta a reazioni fotochimiche (ad esempio dissociazione)^[17], ma tali reazioni avvengono solo se sono sufficientemente rapide da competere con i processi di *internal conversion* e rilassamento vibrazionale. Non tutti gli stati elettronici eccitati generano delle emissioni sufficientemente intense da essere osservate. Questo accade perché l'emissione da uno stato elettronico superiore al primo livello elettronico eccitato è ammessa, ma per essere apprezzabile, dovrebbe essere molto più rapida di quanto essa non sia. Generalmente una molecola, che si trova in uno stato eccitato superiore al primo, attraverso l'*internal conversion* passa ad un livello vibrazionale isoenergetico dello stato elettronico inferiore e successivamente per rilassamento vibrazionale passa al livello vibrazionale inferiore. In pratica, tutte le molecole eccitate ricadono rapidamente sul livello vibrazionale più basso del primo stato elettronico eccitato^[18].

Le molecole che si trovano sul più basso livello vibrazionale del primo stato elettronico eccitato possono dare sia emissione sia reazioni, anche se questi processi non sono veloci, poiché i processi di rilassamento non radiativi sono più lenti; il tempo di vita di una specie nello stato S_1 è dell'ordine dei ns. Dal livello vibrazionale fondamentale dello stato elettronico S_1 , la molecola può tornare ad uno qualsiasi dei livelli rotovibrazionali dello stato elettronico fondamentale dando emissione di fluorescenza.

Si definisce fluorescenza l'emissione di luce che deriva dalla transizione di un elettrone da un livello eccitato ad un livello fondamentale con

mantenimento dello spin, caratterizzate da transizioni dal livello S_1 a S_0 ^[19]. A competere con la fluorescenza vi è l'ISC, processo attraverso il quale viene popolato lo stato di tripletto. Con l'ISC vengono popolati i livelli vibrazionali isoenergetici dello stato di tripletto eccitato e poi, per rilassamento vibrazionale, viene popolato lo stato vibrazionale fondamentale di T_1 .

L' Φ_{ISC} , ovvero l'efficienza quantica del processo di *intersystem crossing*, può essere definita come la probabilità di popolare lo stato di tripletto. Tale parametro dipende dai processi, illustrati nello *schema 5.1*, che uno stato elettronico eccitato di singoletto può subire.



Schema 5.1

I fattori, che determinano il valore di Φ_{ISC} , dipendono dall'accoppiamento spin-orbita, ovvero dall'interazione dei momenti magnetici di spin con il campo magnetico derivante dal momento angolare orbitale. La forza dell'accoppiamento e i suoi effetti sui livelli energetici dell'atomo dipendono dall'orientazione relativa dei momento magnetico di spin e orbitale. L'accoppiamento spin-orbita è tanto più grande quanto minore è la differenza di energia tra i due stati elettronici, quindi Φ_{ISC} è tanto maggiore quanto minore è la separazione tra S_1 e T_1 . Inoltre l'accoppiamento spin-orbita è favorito dalla presenza di atomi pesanti. Lo stato di tripletto può subire anch'esso ISC, tornando nello stato S_0 , può essere coinvolto in una reazione oppure tornare allo stato fondamentale attraverso un processo radiativo. I fenomeni non radiativi risultano più probabili per il lungo tempo di vita dello stato di tripletto (circa 10^{-4} s).

L'emissione di luce per transizione di un elettrone dal livello eccitato a quello fondamentale con inversione di spin è detta fosforescenza. Queste transizioni sono teoricamente proibite per spin, poiché avvengono tra lo stato eccitato di tripletto (T_1) e lo stato fondamentale di singoletto (S_0)^[19]. L'energia del decadimento radiativo è minore di quella assorbita, pertanto l'emissione avviene a energie minori, che corrisponde a lunghezze d'onda maggiori. Questo spostamento è denominato *Stokes's shifts*^[20] ed è dovuto agli urti molecolari, che portano ad un rapido decadimento nello stato vibrazionale più basso, ed è influenzato dalla temperatura e dal solvente^[21]. L'emissione di fosforescenza è molto più soggetta a processi di disattivazione che competono con l'emissione; oltre ai decadimenti non radiativi vi sono i fenomeni di *quenching*.

Tra i fenomeni indicati con il termine *quenching* vi sono:

- *quenching* collisionale: quando il fluoroforo nello stato eccitato viene disattivato in seguito agli urti con un'altra molecola in soluzione (detta *quencher*), ma non viene alterato dal punto di vista chimico. Il *quencher* più comune è l'ossigeno presente in soluzione^[22].
- *quenching* statico: formazione di complessi non fluorescenti tra il fluoroforo e il *quencher*.
- *self-quenching*: il fluoroforo stesso attenua il proprio segnale di emissione all'aumentare della propria concentrazione.

5.2 Spettri di assorbimento

Per la registrazione degli spettri di assorbimento elettronico si è utilizzato uno spettrofotometro a doppio raggio UV/Vis Perkin Elmer lampada 950 interfacciato ad un computer.

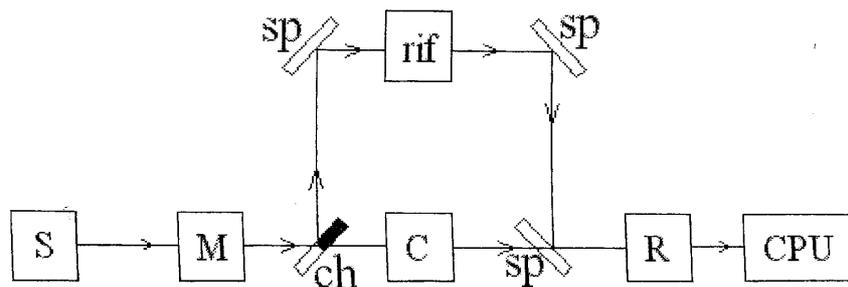
Lo spettro fotometro è composto da:

- sorgente (S) di radiazioni elettromagnetiche: costituita da due lampade; unalampada al tungsteno che opera tra 900nm e 320nm ed una a deuterio che

opera tra 320 nm e 190 nm spettro di emissione;

- monocromato (M): un reticolo di diffrazione, che permette di selezionare una particolare lunghezza d'onda (o un intervallo di lunghezze d'onda) della banda larga delle radiazioni emesse dalla sorgente;
- campione (C): la soluzione contenente il campione da studiare contenuta in una cuvetta di quarzo per spettrometria;
- riferimento (rif): il relativo solvente posto in una cuvetta di quarzo;
- rilevatore (R): un tubo fotomoltiplicatore che misura l'intensità delle radiazioni emesse;
- chopper (ch);
- specchi (sp), per collimare e indirizzare la luce all'interno dello strumento.

Il suo schema di funzionamento è così illustrato:



Questo strumento misura l'assorbanza del campione in funzione della lunghezza d'onda, ovvero le transizioni elettroniche promosse dall'assorbimento della luce che portano la specie dallo stato elettronico fondamentale a stati elettronici eccitati.

Lo strumento determina l'assorbanza del campione sottraendo alla misura l'assorbanza del riferimento come in *fig 5.4* e in *fig 5.7*.

In generale dagli spettri ottenuti è inoltre possibile risalire alla intensità della banda di assorbimento, espressa tramite il coefficiente di assorbività molare, ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]; tale coefficiente (ϵ) è stato ricavato mediante la legge di Lambert-Beer essendo noto il cammino ottico della cuvetta (b), la

concentrazione della soluzione (c) e il valore di assorbanza (A) ricavato sperimentalmente:

$$\epsilon = \frac{A}{bc} \quad (5.2)$$

La legge di Lambert-Beer asserisce che vi sia una relazione logaritmica tra la frazione di luce incidente, che viene assorbita dal campione, e la sua concentrazione: l'assorbanza, infatti, non è una grandezza fisica direttamente misurabile, ma è data dalla relazione:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (5.3)$$

dove T (trasmittanza) è la reale grandezza fisica misurata dallo spettrofotometro. Quest'ultima non è altro che il rapporto tra l'intensità (I) della luce uscente dalla cuvetta contenente il campione in esame e l'intensità (I_0) della luce monocromatica emessa direttamente dalla lampada dello spettrofotometro.

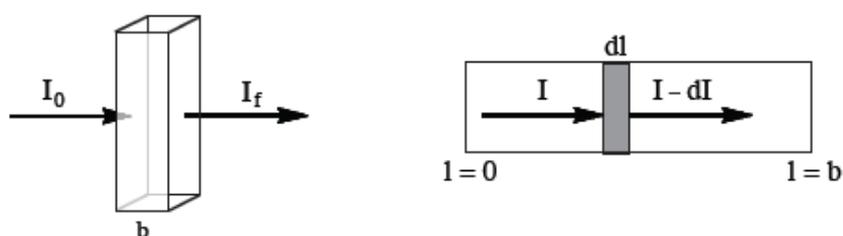


Figura 5.3: Modello fisico che descrive l'assorbimento di una radiazione elettromagnetica da parte di un campione isotropo, sufficientemente diluito, di un cromoforo. Lo schema esemplifica il modello utilizzato per ricavare la legge di Lambert-Beer.

Il modello fisico al quale si rifà la legge di Lambert-Beer suggerisce che quando un fascio di luce di intensità (I_0) attraversa uno spessore infinitesimo

(dl) di soluzione, esso subisce una riduzione di intensità (-dI) proporzionale alla intensità della luce incidente (I), alla concentrazione della specie assorbente (c) e al tratto di cammino percorso nel mezzo assorbente (l). Matematicamente questo modello si può esprimere mediante la semplice relazione di proporzionalità:

$$\begin{aligned} -dI &\propto I c dl \\ -dI &= \beta I c dl \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(5.4)$$

Integrando l'equazione ottenuta per tutto il tratto del cammino ottico (b) si ottiene:

$$\begin{aligned} -\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} &= \int_0^b \beta c dl \\ \ln \frac{I_0}{I} &= \beta c b \end{aligned} \quad (5.5)$$

Introducendo il logaritmo decimale possiamo formalmente esprimere la relazione:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\beta}{\ln 10} c b = \epsilon c b \quad \dots\dots\dots(5.6)$$

che è la stessa utilizzata sperimentalmente per il calcolo dei coefficienti di assorbività molare (cfr. Formula 5.2).

Questa legge è valida per soluzioni estremamente diluite^[23], ovvero in condizioni tali per cui il soluto possa considerarsi completamente solubilizzato dal solvente e siano del tutto trascurabili le interazioni intramolecolari tra molecole di analita.

Nel nostro caso utilizzando campioni solidi si definisce un coefficiente di assorbività lineare α [cm⁻¹], legato all'assorbanza dalla relazione: $A = \alpha d$

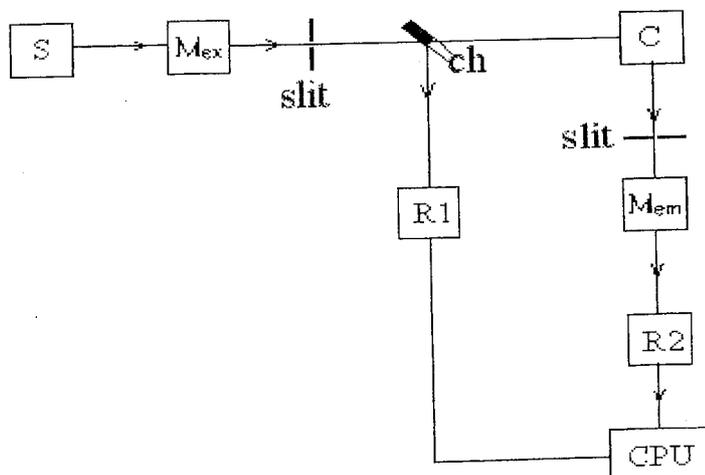
Dove A è l'assorbanza del campione e d è lo spessore in cm.

5.3 Spettri di emissione ed eccitazione

La registrazione degli spettri di emissione e di eccitazione è effettuata mediante uno spettrofluorimetro SPEX FLUOROLOG 2, interfacciato ad un computer (CPU).

- sorgente (S): costituita da una lampada allo Xeno
- due monocromatori: Mex in eccitazione e Mem in emissione, costituiti da reticoli di diffrazione
- due fotomoltiplicatori: R1, per correggere il segnale in funzione dello spettro di emissione della lampada, e R2 per la rivelazione del segnale di emissione dell'analita
- campione (C) : soluzione contenente il campione da studiare contenuta in una cuvetta di quarzo per spettrofluorimetro, o supporto di vetro/quarzo per analisi.

Lo schema di funzionamento è così rappresentato:



Uno spettrofluorimetro è uno strumento che misura un segnale di intensità di emissione (I_{emc}). Questa, al contrario dell'assorbanza, non è una grandezza assoluta che dipende unicamente dalle caratteristiche intrinseche

del campione in esame. Vi sono, infatti, molteplici fattori strumentali ed operativi che influenzano questo valore.

Il segnale di emissione, inoltre, è una grandezza che, sebbene proporzionale al numero di fotoni emessi dall'analita e raccolti da un detector, è quantificata su una scala arbitraria tarata ad una sola estremità ($I_{em_c} = 0$) che è corrispondente a nessuna emissione rilevata. Per questo motivo, per dare significato fisico agli spettri ottenuti bisogna confrontare solo dati ricavati nelle medesime condizioni sperimentali e dallo stesso strumento, oppure confrontare tra loro solo spettri di emissione opportunamente corretti per la risposta strumentale; quindi per registrare uno spettro di emissione, il campione viene eccitato ad una lunghezza d'onda fissa (λ_{exc}) alla quale l'analita assorbe e, muovendo il monocromatore di emissione, si misura come varia l'intensità di luminescenza al variare della lunghezza d'onda di emissione (λ_{em}). L'intensità di emissione è proporzionale al numero di fotoni rilevati dal detector, idealmente questo numero dipenderebbe soltanto dalle caratteristiche dell'analita, della lampada sorgente e dall'apertura delle fenditure (definisce l'area del campione soggetta all'eccitazione e la grandezza della banda passante per ogni lunghezza d'onda): in pratica non è affatto così. I rivelatori degli spettrofluorimetri convenzionali sono spesso fotomoltiplicatori. La sensibilità di un fotomoltiplicatore non è unicamente dovuta alla "corrente di buio" (alcuni elettroni vengono emessi per effetto termoionico, che può essere diminuito per raffreddamento), ma dipende dal variare della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per questo, in assenza di opportune correzioni, si possono avere errori nella posizione dei massimi di emissione e più in generale, nella forma stessa dello spettro di luminescenza. La distorsione è, in genere, tanto più accentuata quanto più i fotoni rilevati sono meno energetici (verso il rosso).^[24] Il sistema più preciso per correggere gli spettri di emissione consiste nell'usare una lampada tarata, di cui si conosce con precisione lo spettro di emissione (quanti /s*nm o W/nm). Questo spettro viene confrontato con quello di emissione ottenuto

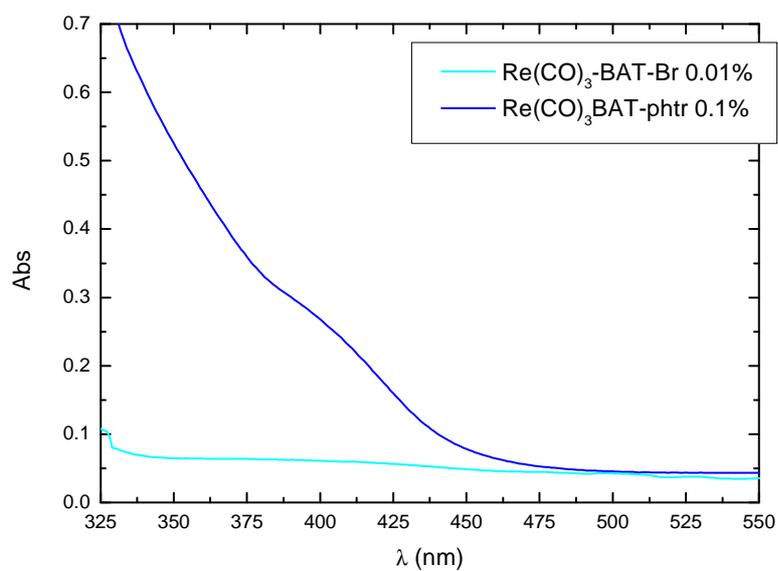
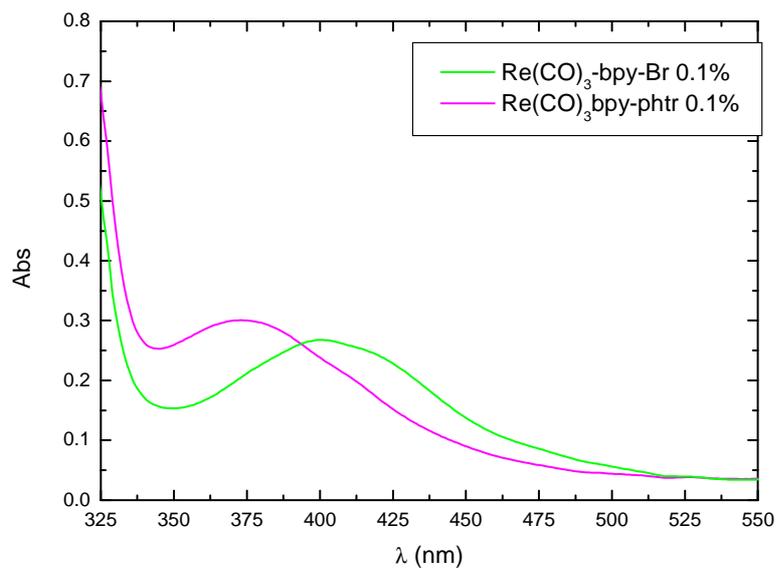
dal nostro strumento inviando direttamente la luce di questa lampada tarata sul monocromatore di emissione. Facendo il rapporto tra questi due spettri si ottengono i valori, lunghezza d'onda per lunghezza d'onda, per i quali bisogna moltiplicare gli spettri sperimentali da correggere.

Per registrare uno spettro di emissione del campione come in *fig 5.6* e in *fig 5.9* si posiziona il monocromatore di eccitazione ad una determinata lunghezza d'onda alla quale il campione assorbe, e si effettua una scansione con il monocromatore di emissione.

Per registrare uno spettro di eccitazione del campione come in *fig 5.5* e in *fig 5.8* si posiziona il monocromatore di emissione ad una determinata lunghezza d'onda, che solitamente coincide con il massimo di emissione, e si effettua una scansione con il monocromatore di eccitazione.

Film spessi dei complessi di Renio allo 0.1% in polistirene dello spessore di circa 0.5 mm:

Spettri di Assorbimento:



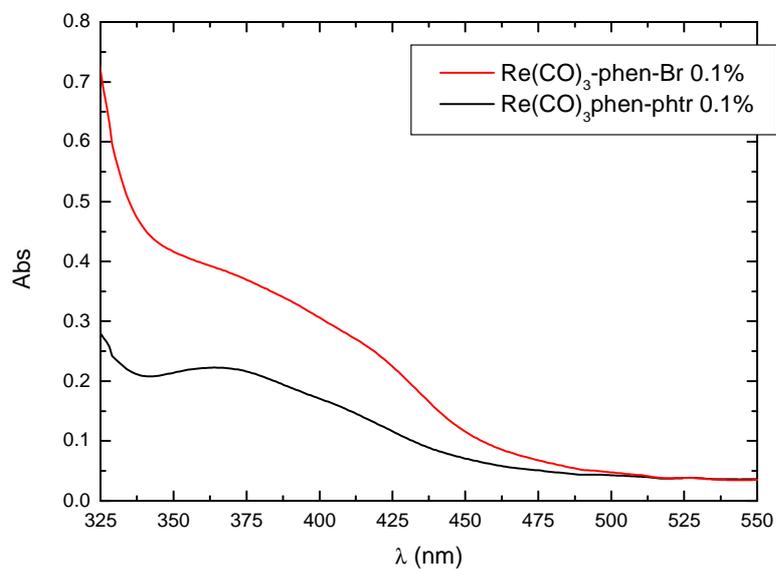
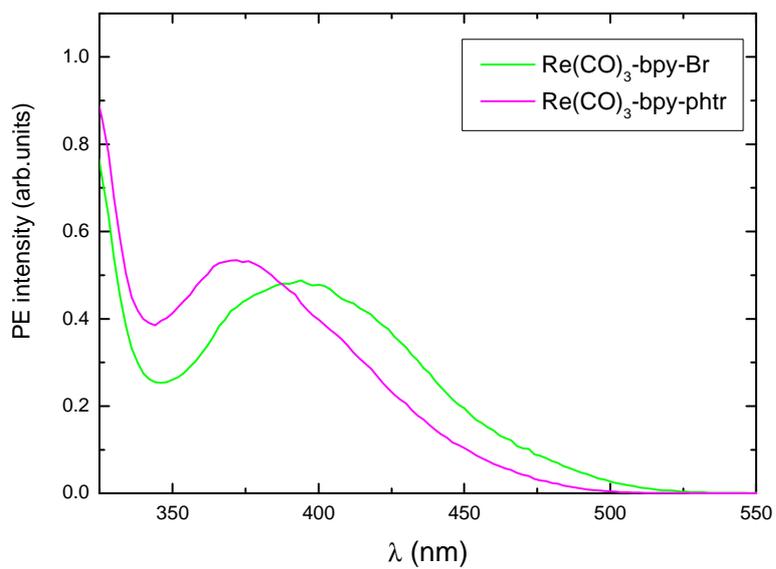


Fig 5.4 : spettri di assorbimento per tutti i complessi di Renio allo 0.1% in polistirene

Spettri di eccitazione:

Per tutti i complessi $\lambda_{det} = 600\text{nm}$, cut-off 550nm;



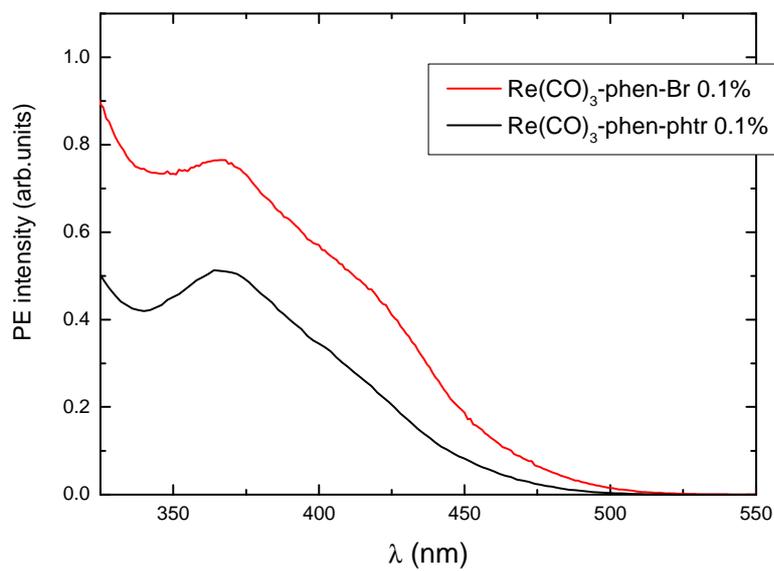
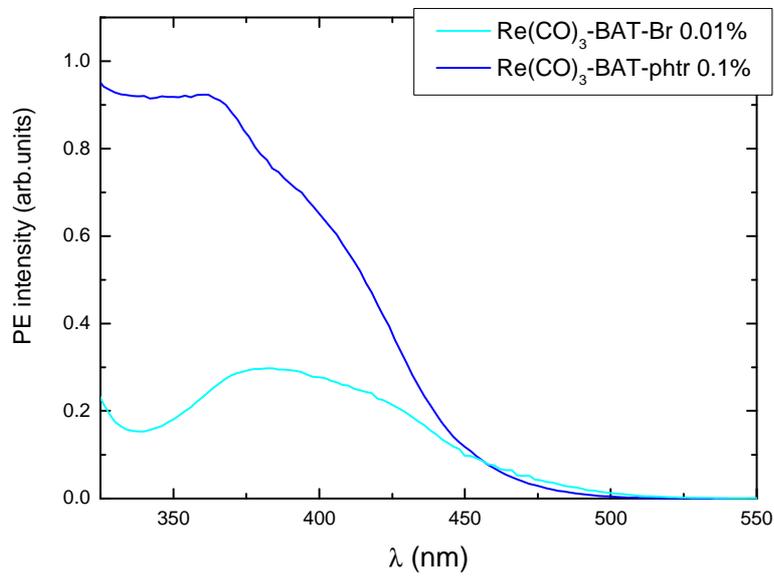
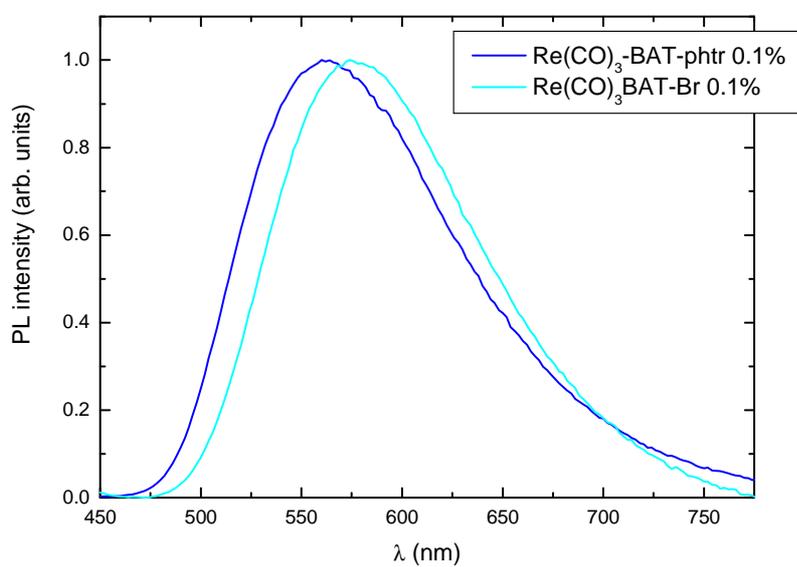
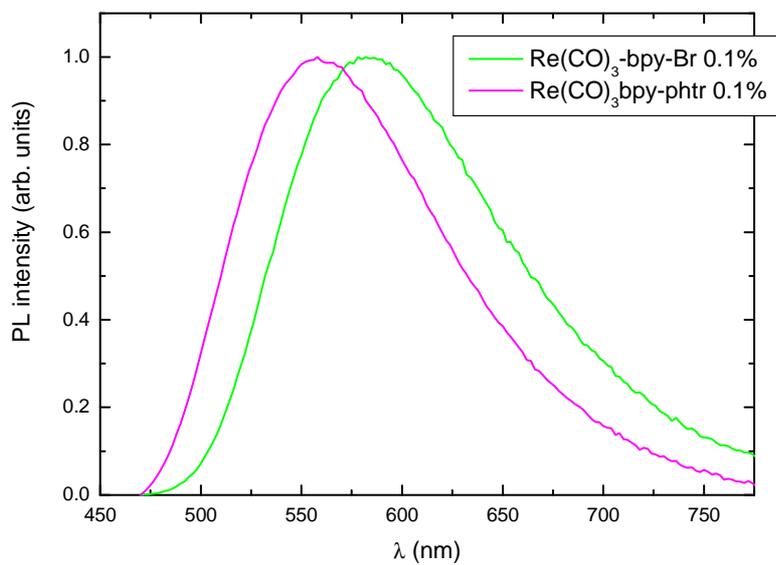


Fig5.5 : spettri di eccitazione per tutti i complessi di Renio allo 0.1% in polistirene

Spettri di emissione :

Per tutti i complessi $\lambda_{exc} = 400\text{nm}$, cut-off 455nm;

per Re-BAT-Br $\lambda_{exc} = 350\text{nm}$, cut-off 390nm



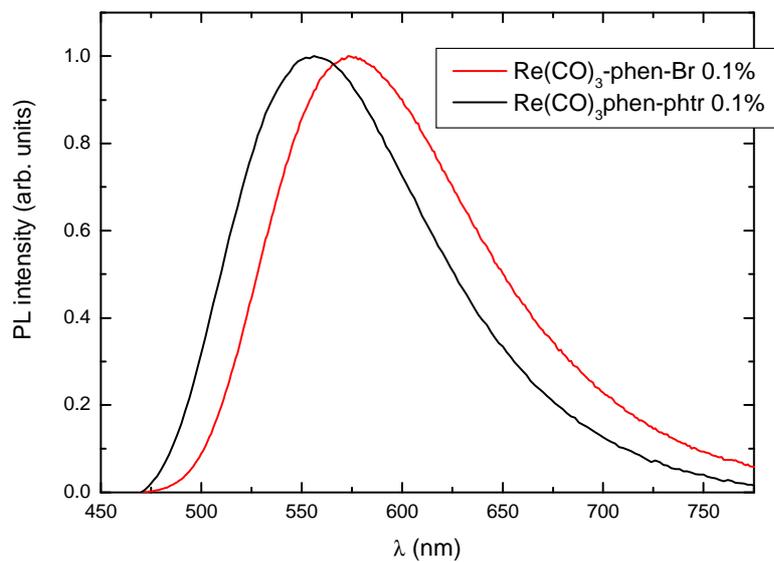
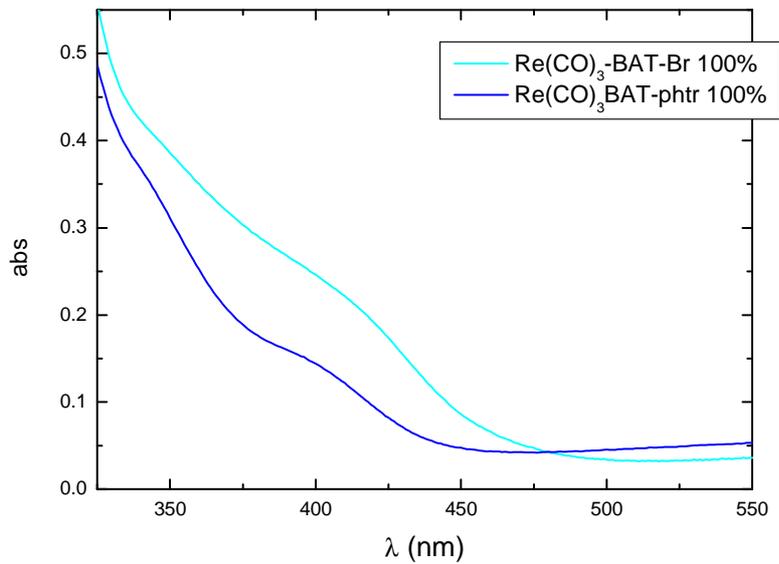
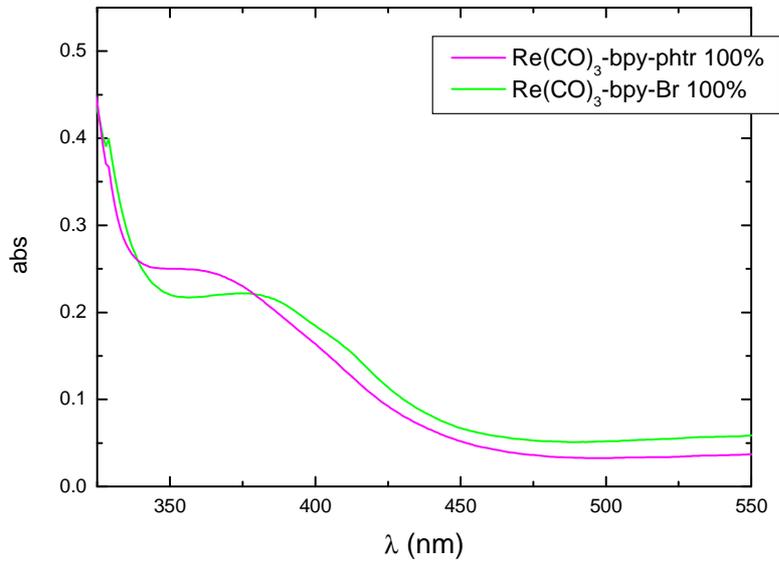


Fig 5.6 : *spettri di emissione per tutti i complessi di Renio allo 0.1% in polistirene*

Film sottili dei complessi di Renio al 100% dello spessore di 200nm

Spettri di Assorbimento:



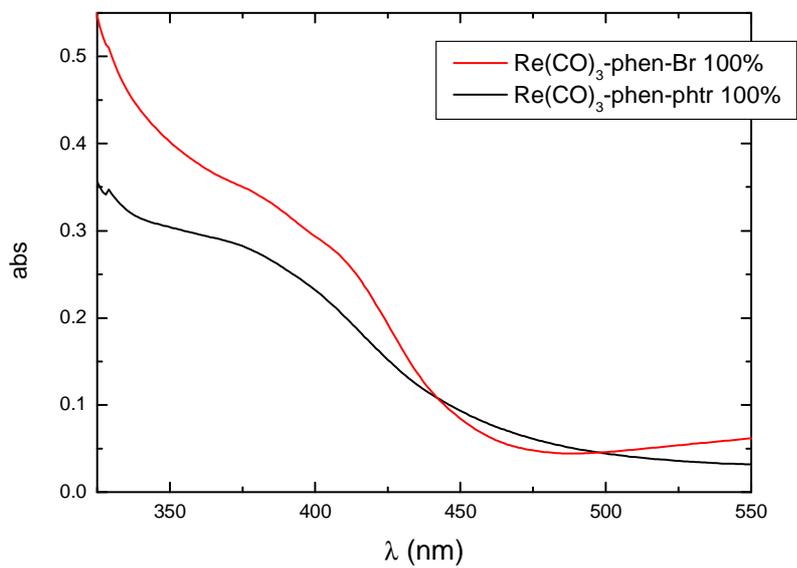
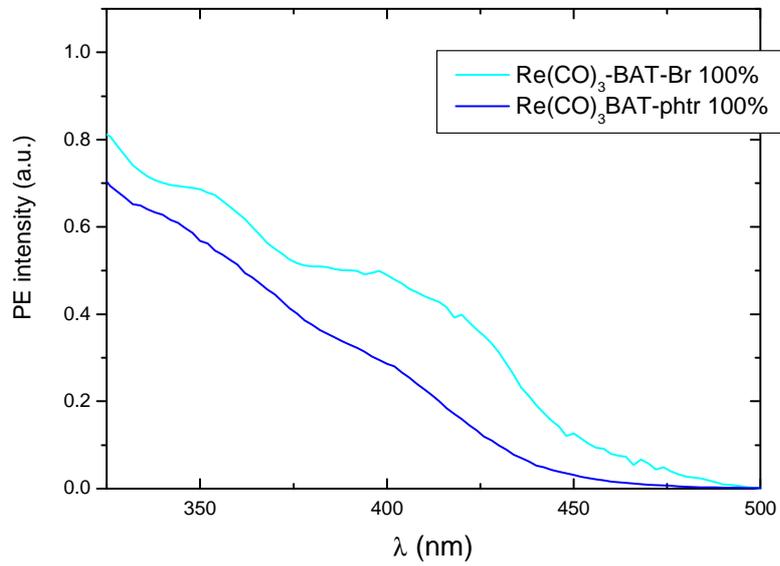
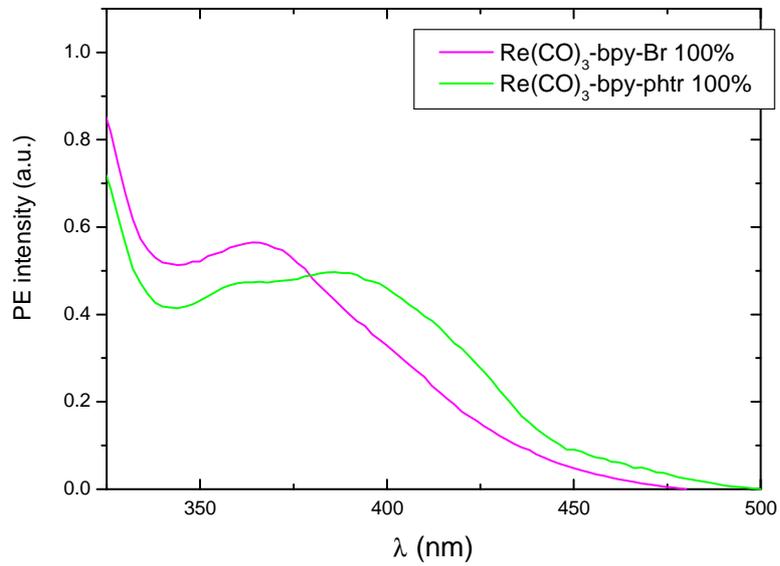


Fig 5.7 : spettri di assorbimento per tutti i complessi di Renio al 100%

Spettri di Eccitazione:

Per tutti i complessi $\lambda_{det} = 600\text{nm}$, cut-off 500nm



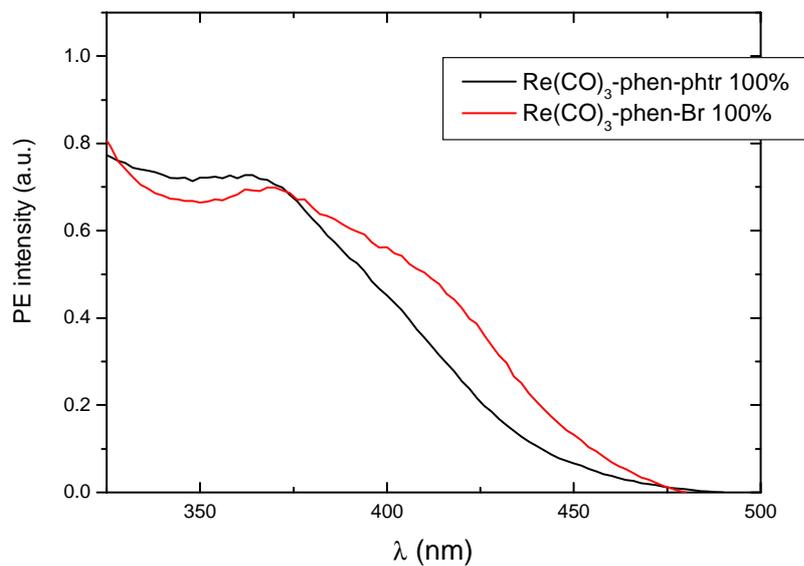
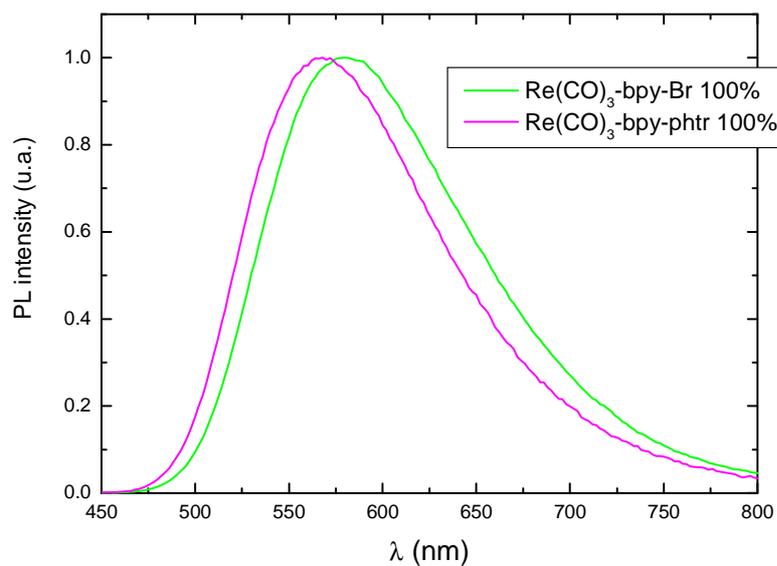


Fig 5.8 : spettri di eccitazione per tutti i complessi di Renio al 100%

Spettri di Emissione:

Per tutti i complessi $\lambda_{exc} = 400nm$, cut-off 455nm



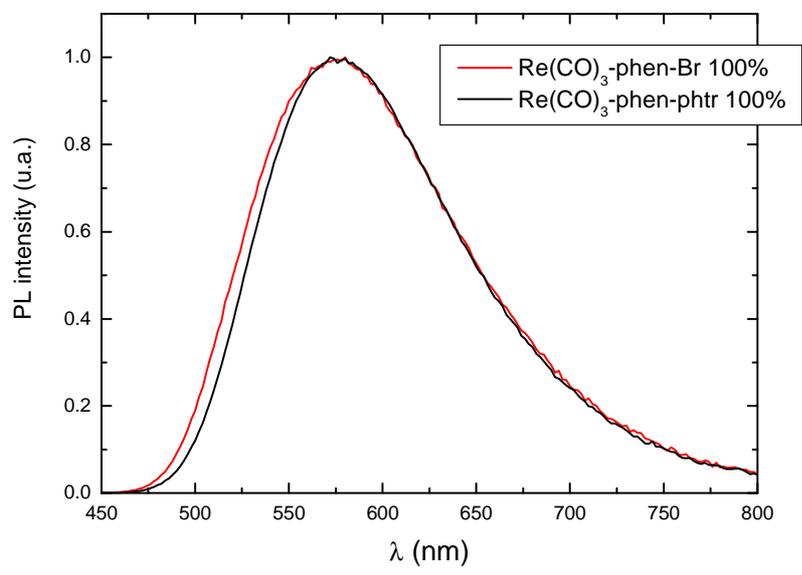
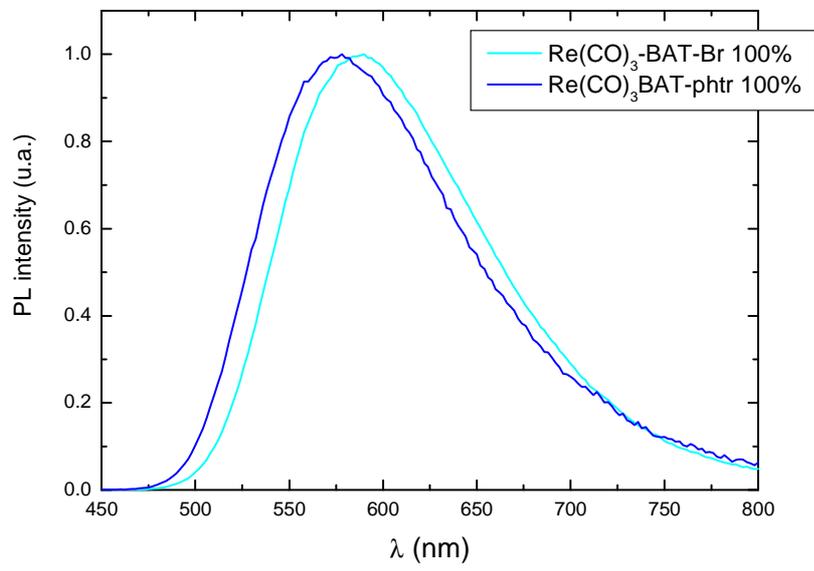


Fig 5.9 : spettri di emissione per tutti i complessi di Renio al 100%

5.4 Resa quantica di luminescenza allo stato solido

La resa quantica di emissione (Φ_{PL}) è una grandezza adimensionale molto utile per determinare l'efficienza dei processi di emissione fotoindotti. Essa è definita come il rapporto tra il numero dei fotoni emessi da un campione e il numero di quelli da esso assorbiti:

$$\Phi_{em} = \frac{\text{n}^\circ \text{ fotoni emessi}}{\text{n}^\circ \text{ fotoni assorbiti}} \quad (5.7)$$

Esistono numerosi metodi per la determinazione della resa quantica di emissione in fotoluminescenza. Essi possono essere suddivisi in due grandi categorie i metodi assoluti e quelli relativi. Quelli assoluti, al contrario dei relativi, non prevedono il confronto con emettitori a resa quantica nota e furono necessariamente i primi ad essere utilizzati per la determinazione delle rese quantiche.^[25]

Mentre calcolare una resa quantica in soluzione è un'operazione piuttosto semplice per via dell'isotropia del sistema e dell'elevata omogeneità del campione, tentare di ottenere una resa quantica da un film solido è ben più complesso. Questa difficoltà intrinseca è dovuta al fatto che l'intensità della luce emessa risulta essere fortemente dipendente dall'indice di rifrazione del materiale, dal fenomeno della "guida d'onda", dall'anisotropia del campione. . .



Fig 5.10: interno di una sfera integratrice

L'utilizzo di una sfera integratrice, che raccolga la luce emessa dal campione in tutte le direzioni, tenta di ridurre i problemi precedentemente menzionati. Una sfera integratrice non è altro che un semplice dispositivo sferico cavo che all'interno è stato rivestito con un materiale altamente riflettente come il bario solfato, l'ossido di magnesio o il teflon (vedi Figura 7.6). La luce di eccitazione passa attraverso un foro d'ingresso e, dopo essere stata riflessa dalle pareti interne della sfera, esce dal foro d'uscita. Mentre la luce d'eccitazione entra liberamente nella sfera, una serie di schermature servono per consentire esclusivamente alla radiazione riflessa di poter uscire verso il rilevatore. Il fine di tale accorgimento è volto ad evitare che il detector possa essere "accecato" da un fascio direttamente proveniente dalla sorgente e che tutti i fotoni uscenti dalla sfera siano stati riflessi dalle sue pareti un numero tale di volte da potersi considerare mediata ogni anisotropia spaziale ed ogni errore dovuto alla rifrazione ed alla differente disposizione dei momenti dipolari emittenti. ^[26]

Nonostante siano stati proposti differenti metodi per ottimizzare l'uso della sfera integratrice^[27,28,29,30,31], le nostre rese quantiche sono state determinate con il metodo proposto da de Mello ed altri in un articolo del 1997, pubblicato su *Advanced Materials*.^[32]

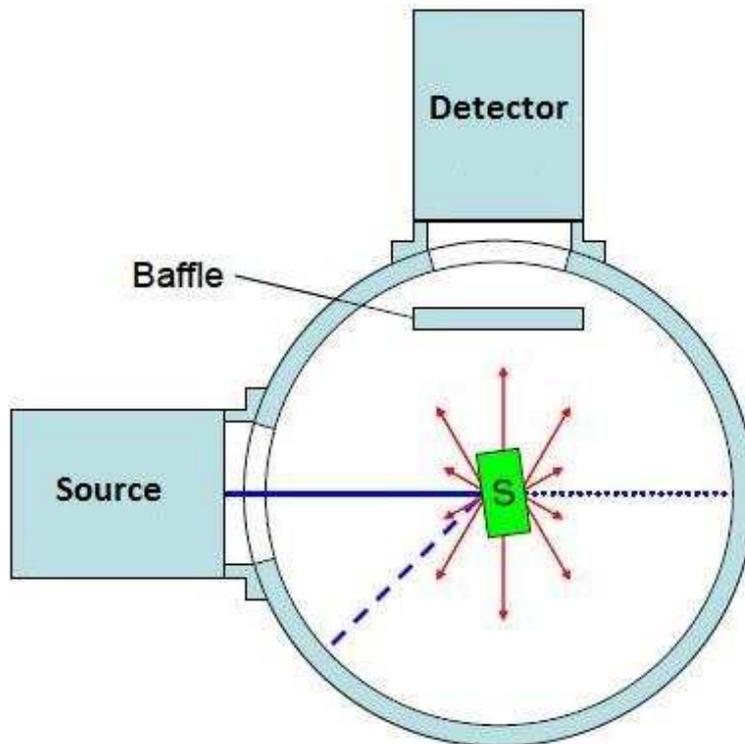


Figura 5.11: Schema di una sfera integratrice

L'utilizzo di una sfera integratrice, che raccolga la luce emessa dal campione in tutte le direzioni, tenta di ridurre i problemi precedentemente menzionati. Una sfera integratrice non è altro che un semplice dispositivo sferico cavo che all'interno è stato rivestito con un materiale altamente riflettente come il bario solfato, l'ossido di magnesio o il teflon (vedi Figura 7.6). La luce di eccitazione passa attraverso un foro d'ingresso e, dopo essere stata riflessa dalle pareti interne della sfera, esce dal foro d'uscita. Mentre la luce d'eccitazione entra liberamente nella sfera, una serie di schermature servono per consentire esclusivamente alla radiazione riflessa

di poter uscire verso il rilevatore. Il fine di tale accorgimento è volto ad evitare che il detector possa essere “accecato” da un fascio direttamente proveniente dalla sorgente e che tutti i fotoni uscenti dalla sfera siano stati riflessi dalle sue pareti un numero tale di volte da potersi considerare mediata ogni anisotropia spaziale ed ogni errore dovuto alla rifrazione ed alla differente disposizione dei momenti dipolari emittenti.

Nonostante siano stati proposti differenti metodi per ottimizzare l’uso della sfera integratrice, le nostre rese quantiche sono state determinate con il metodo proposto da de Mello ed altri in un articolo del 1997, pubblicato su *Advanced Materials*.

5.4.1 Il metodo di de Mello

Il metodo illustrato da de Mello è, come tutte le tecniche sperimentali basate sulla sfera integratrice, un metodo assoluto: esso non si rifà a confronti con sostanze a resa quantica nota e, basandosi su alcune assunzioni che verranno ora chiarite, permette di calcolare la resa quantica di fotoluminescenza in maniera piuttosto agevole ed accurata. Qualora un raggio di luce entrasse in una sfera integratrice ideale, sarebbe corretto asserire che esso si ridistribuirebbe in modo isotropo in maniera svincolata dalla dipendenza angolare dell’emissione. Di conseguenza, definendo N_{Ω} il numero dei fotoni per unità di angolo solido Ω , il numero totale dei fotoni emessi N sarebbe dato dall’equazione:

$$N = N_{\Omega} \left(\frac{4\pi}{\Omega} \right) \dots(5.8)$$

Secondo il metodo de Mello, vi sono tre differenti assetti della sfera per effettuare le cinque misurazioni che permetteranno di ottenere il valore della resa quantica di emissione in fotoluminescenza (vedi figura 7.7).

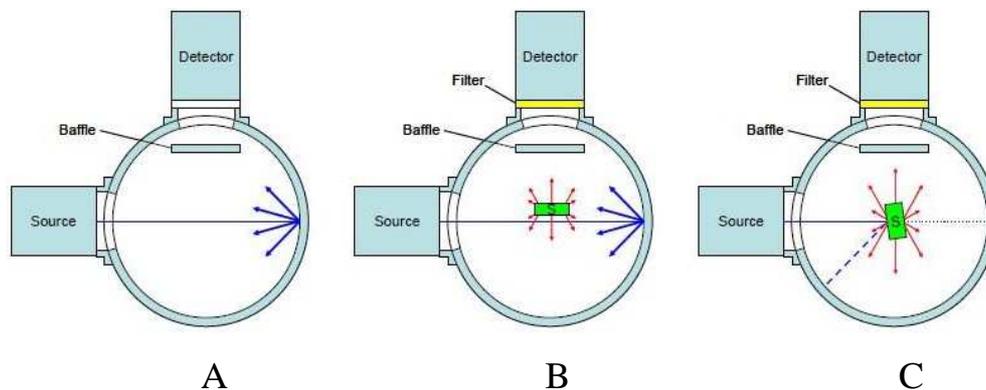


Fig 5.12 : Posizioni del campione all'interno della sfera

La disposizione A prevede che il fascio di eccitazione entri nella sfera vuota; la disposizione B, invece, contempla la presenza del campione all'interno della sfera, ma esige che la luce proveniente dalla sorgente non lo colpisca direttamente; la disposizione C, infine, vede il campione all'interno della sfera e direttamente sottoposto alla luce d'eccitazione. Le cinque misurazioni che devono essere effettuate sono di seguito elencate nell'ordine esatto secondo cui devono essere eseguite. Durante gli esperimenti non dovrà essere modificato né l'assetto della sfera integratrice, né l'apertura delle fenditure dello spettrofluorimetro, né dovranno essere apportate modifiche sulla lunghezza d'onda del monocromatore di eccitazione; le uniche operazioni ammesse sono il cambiamento dei filtri in emissione (per le prime tre misurazioni sarà opportuno l'utilizzo di filtri grigi, per gli ultimi due l'uso di filtri cut-off) e modifiche sulla finestra del monocromatore di emissione (gli ultimi due spettri verranno registrati a lunghezze d'onda maggiori)

1. **Misurazione A:** si registra l'intero spettro di emissione della sorgente di eccitazione, in modo tale da rilevare tutte le lunghezze d'onda emesse dalla lampada e filtrate dal monocromatore di emissione. Tale radiazione dovrebbe essere monocromatica, ma in pratica si otterrà un profilo di forte intensità

e a forma di gaussiana molto stretta, centrato sul valore nominale del monocromatore (la radiazione sarà tanto più dispersa quanto più saranno aperte le fenditure dello spettrofluorimetro);

2. **Misurazione B:** si registra lo stesso spettro di A, ma questa volta con la disposizione prevista per B (ovvero con il campione nella sfera, ma non colpito direttamente dalla radiazione di eccitazione);

3. **Misurazione C:** si registra lo stesso spettro di A, ma con il campione all'interno della sfera e direttamente sottoposto alla luce d'eccitazione (come previsto nella disposizione C, (*Fig 5.12*));

4. **Misurazione C2:** si registra lo spettro di emissione, questa volta nella finestra di emissione del fluoroforo, con il campione all'interno della sfera e direttamente sottoposto alla luce d'eccitazione (come previsto nella disposizione C);

5. **Misurazione B2:** come per C2, ma secondo la disposizione prevista per B (ovvero con il campione nella sfera, ma non colpito direttamente dalla radiazione di eccitazione).

A questo punto, registrati tutti e cinque gli spettri (come mostrato in *Fig 5.13*), si procederà all'integrazione delle emissioni.

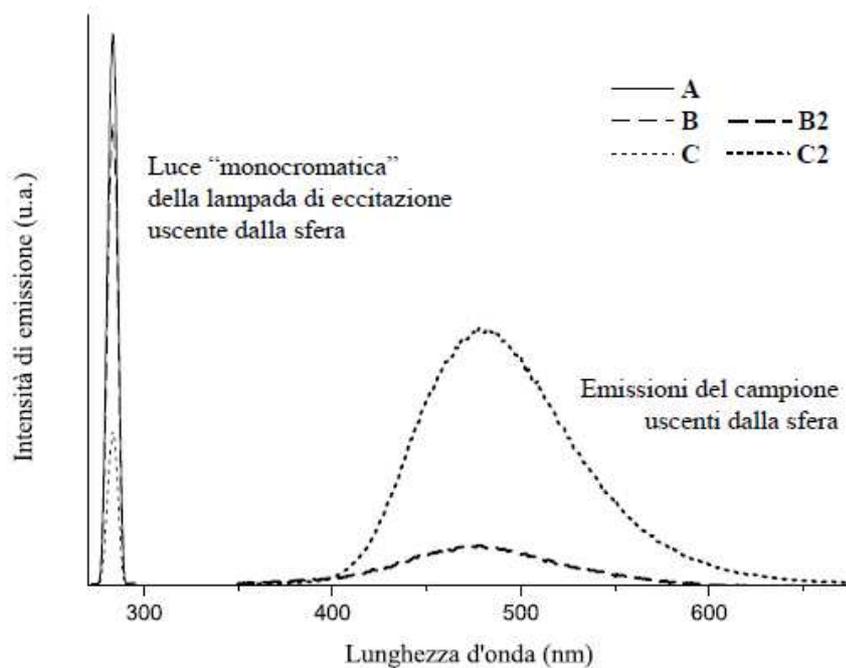


Figura 5.13: Esempio dei cinque spettri utilizzati per la determinazione della resa quantica di fotoluminescenza col metodo de Mello. A lunghezze d'onda minori sono visibili gli spettri di emissione della sorgente, gli spettri C2 e B2 mostrano invece l'emissione del campione in seguito ad irraggiamento diretto e non.

Verranno così definite le seguenti grandezze:

1.

$$L_a = \int_{\lambda_{exc}} I_{excA} d\lambda$$

Area sottesa dallo spettro A per tutte le lunghezze d'onda di emissione della radiazione "monocromatica" emessa dalla sorgente;

2.

$$L_b = \int_{\lambda_{exc}} I_{excB} d\lambda$$

Area sottesa dallo spettro B per tutte le lunghezze d'onda di emissione della radiazione "monocromatica" emessa dalla sorgente;

3.

$$L_c = \int_{\lambda_{exc}} I_{excC} d\lambda$$

Area sottesa dallo spettro C per tutte le lunghezze d'onda di emissione della radiazione "monocromatica" emessa dalla sorgente;

4.

$$P_c = \int_{\lambda_{em}} I_{emC2} d\lambda$$

Area sottesa dallo spettro C2 per tutte le lunghezze d'onda di emissione del campione;

5.

$$P_b = \int_{\lambda_{em}} I_{emB2} d\lambda$$

Area sottesa dallo spettro B2 per tutte le lunghezze d'onda di emissione del campione.

Dall'analisi di questi valori integrali, il modello permette di calcolare sia l'assorbanza (A) che la resa quantica di fotoluminescenza (h). Il valore dell'integrale L_a ci consente di determinare la quantità di luce non assorbita dalla sfera e dall'apparato sperimentale e, per questo, trasmessa al rilevatore (è il cosiddetto "bianco"); il valore L_b , che dovrà essere di necessità inferiore ad L_a , sarà legato ad L_a dalla relazione:

$$L_b = L_a(1 - \mu) \tag{5.9}$$

dove μ è appunto la frazione di luce diffusa dalla sfera ma assorbita dal campione in seguito alle numerose riflessioni sulle sue pareti.

Il valore dell'integrale L_c , a maggior ragione, sarà ancora più piccolo di L_b poiché il fascio di eccitazione, secondo la disposizione C, colpisce direttamente il campione che ne assorbirà una frazione A . Della radiazione entrante, allora, solo una parte $(1-A)$ sarà trasmessa o riflessa sulle pareti della sfera, ma parte di questa frazione, che sappiamo essere μ , sarà riassorbita dal campione in seguito alle numerose riflessioni sulle pareti. Possiamo dunque scrivere l'equazione:

$$L_c = L_a(1 - A)(1 - \mu) \quad (5.10)$$

da cui discende, unendo a sistema l'eq. 5.9 e l'eq. 5.10, l'espressione matematica del coefficiente di assorbimento A :

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) \quad (5.11)$$

Assunto che la luce proveniente dalla sorgente e diffusa dalla sfera porti un contributo integrale indipendente dalla posizione di diffusione, possiamo scrivere la seguente equazione:

$$L_c + P_c = (1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A \quad (5.12)$$

La relazione 5.12 risulta valida in quanto la somma dei contributi registrati con la sfera in disposizione C (somma degli integrali L_c e P_c) deve essere uguale alla frazione di radiazione emessa direttamente dalla sorgente (L_a), assorbita dal campione e riemessa a lunghezza d'onda superiore con efficienza η , sommata alla frazione di radiazione non assorbita che verrebbe trasmessa in assenza di emissione diretta del campione (contributi L_b e P_b). Riarrangiando l'equazione 5.12 ed eliminando le variabili L_c ed L_b mediante l'eq. 5.11, possiamo finalmente trovare la formula 5.13 per la determinazione della resa quantica di fotoemissione allo stato solido

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A} \quad (5.13)$$

5.5 Decadimento degli stati eccitati (tempi di vita)

Per rilevare il decadimento e calcolare i tempi di vita degli stati eccitati è stato utilizzato il single photon counter IBH Model 5000U, uno strumento in grado di misurare tempi di vita degli stati luminescenti in un range compreso tra 0.5 ns e 500 μ s. Tale tecnica si basa sulla probabilità che un singolo fotone emesso da un campione sia captato da un rivelatore ad alta sensibilità; questa probabilità viene correlata statisticamente con la variazione degli stati eccitati nel tempo seguendo nel nostro caso una relazione biesponenziale del tipo:

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} \quad (5.14)$$

dove τ_1 e τ_2 sono i tempi di vita degli stati eccitati ed I_1 e I_2 sono le intensità di emissione a $t = 0$.

Il contributo della singola transizione è dato da:

$$C_1 = \int (A_1 e^{-t/\tau_1}) dt / \int (A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}) dt$$

$$C_2 = \int (A_2 e^{-t/\tau_2}) dt / \int (A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}) dt$$

Lo schema dell'apparecchiatura utilizzata è il seguente:

- sorgente (S): una lampada pulsata ad arco contenente azoto, idrogeno (spettro di emissione a righe) o deuterio (spettro di emissione continuo) ad una pressione di circa 0.5 atm operante ad una frequenza di 50-100 kHz con impulsi della durata di circa 1 ns; Nanoled (ND) scelti in base alla

lunghezza opportuna per eccitare il campione da analizzare, con impulsi di 100 ps

- monocromatore M1 in eccitazione (nel caso si utilizzi la lampada) e M2 in emissione (in entrambi i casi)

- due fotomoltiplicatori D_{start} , fotomoltiplicatore di start, e D_{stop} , fotomoltiplicatore di stop

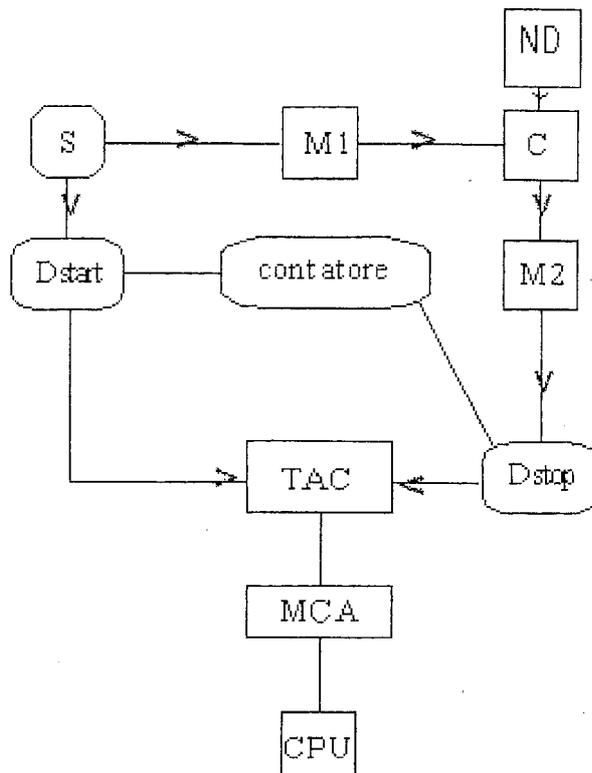
- campione (C): soluzione contenente il campione da studiare contenuta in una cuvetta di quarzo per spettrofluorimetro

- TAC: convertitore tempo/ampiezza

- analizzatore multicanale

- computer (CPU)

Lo schema di funzionamento dello strumento è così rappresentato:



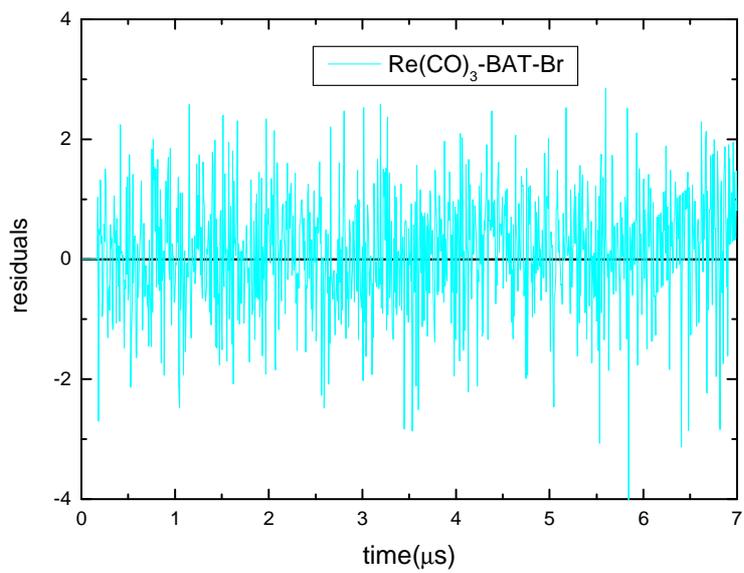
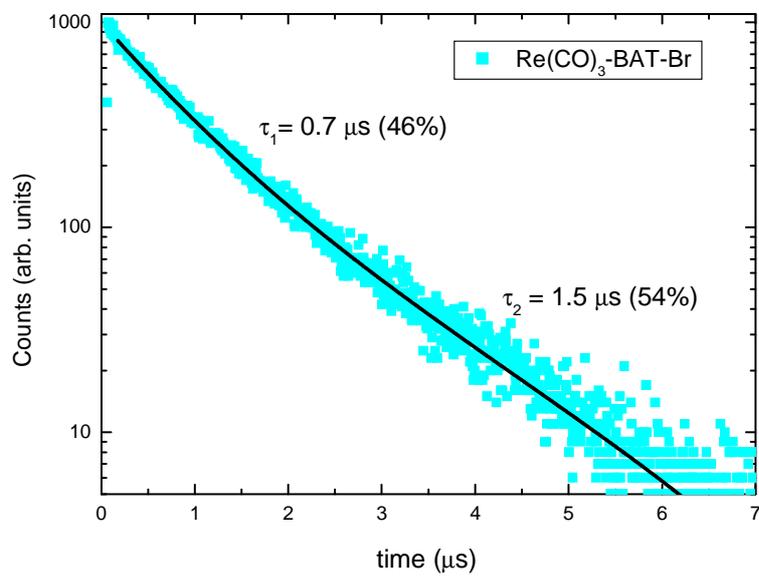
Il funzionamento è di seguito indicato: quando il diodo o la lampada emette un impulso, della durata dell'ordine dei ns, il fotomoltiplicatore di start

collegato invia un segnale al TAC (Time-to-Altitude-Converter) che, in risposta, fa partire una tensione linearmente crescente nel tempo tra due elettrodi, bloccata quando arriva il segnale di stop. Difatti, se, in seguito all'impulso d'eccitazione, il campione emette un fotone, il fotomoltiplicatore di stop rileva il fotone emesso dal campione e manda un segnale (segnale di stop) al TAC, che si ferma.

Il TAC in pratica funziona come un cronometro che misura l'intervallo di tempo trascorso tra il segnale di start, che corrisponde all'eccitazione del campione, e il segnale di stop, che corrisponde all'emissione di un fotone da parte del campione; tale intervallo di tempo è tramutato in un segnale elettrico inviato in seguito ad un analizzatore multicanale MCA, che suddivide un intervallo di tempo in un certo numero di canali e colloca ogni segnale nel canale corrispondente.

Dal punto di vista operativo, per motivi statistici, la frequenza degli eventi registrati non deve superare il 2% della frequenza di lavoro della lampada; ciò significa che per una lampada che lavora a 50 kHz si possono eseguire 1000 misure al secondo.

I dati ottenuti dall'analizzatore multicanale vengono in seguito inviati al computer che ricostruisce il profilo di decadimento risolto nel tempo come in *fig 5.14*.



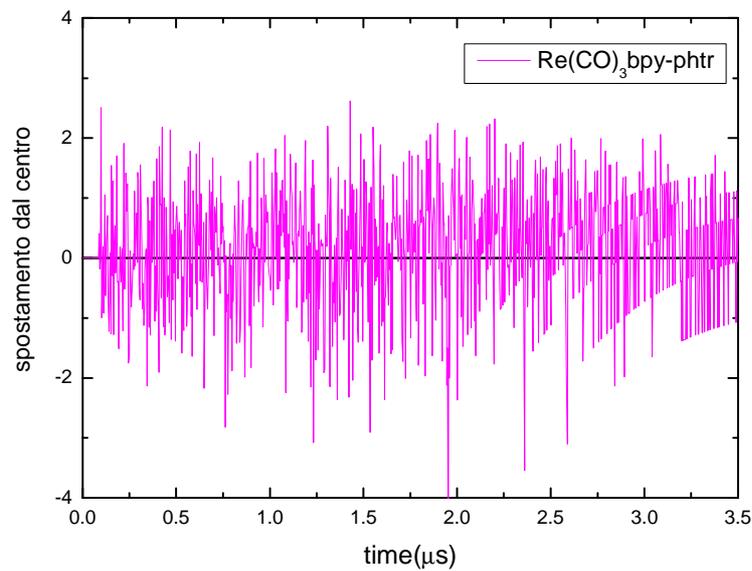
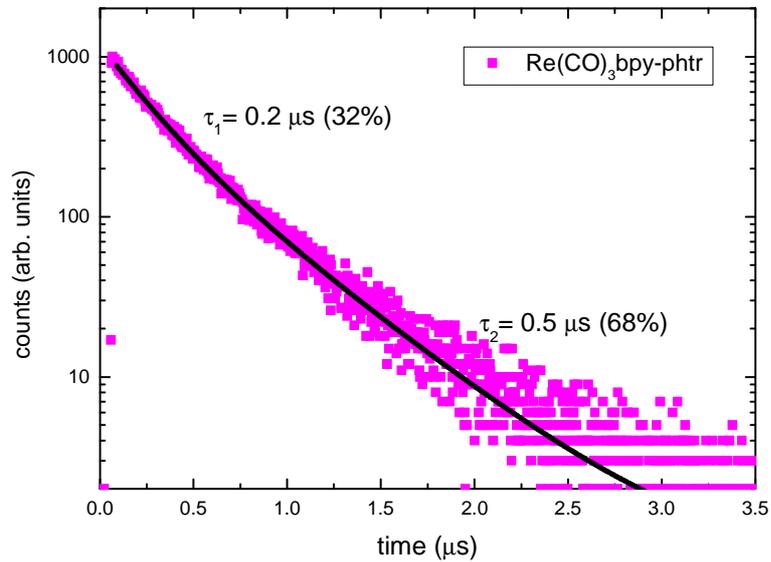


Figura 5.14. Curve di decadimento dello stato radiativo e tempi di vita (τ) di due dei sei complessi analizzati in film sottile al 100% ed inoltre viene riportato l'analisi dello scostamento dalla curva di fitting bi esponenziale.

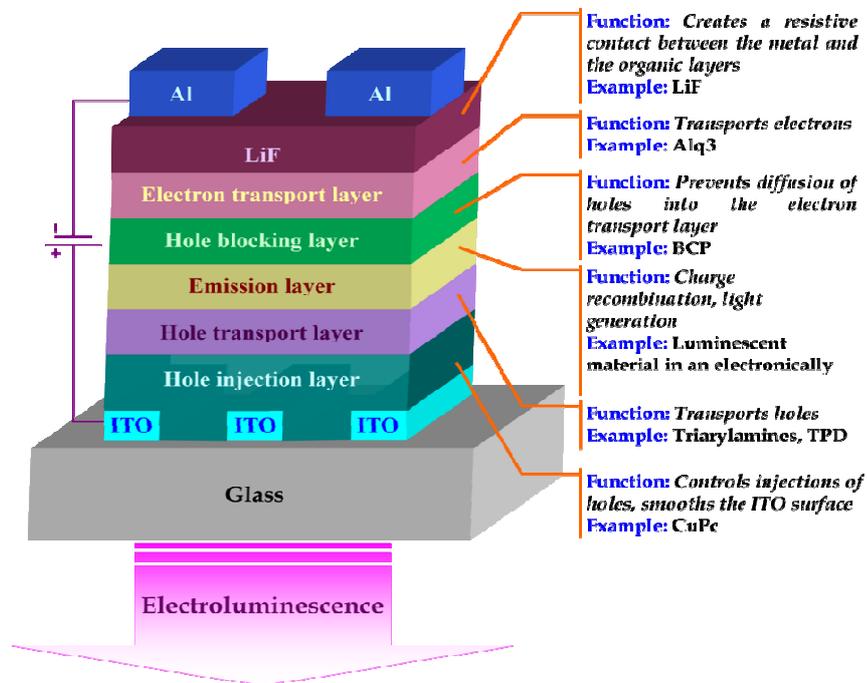
Le acquisizioni dei quattro campioni restanti sempre al 100% e dei sei campioni allo 0.1 % in PS sono state effettuate dalla Dr. Sara Muzioli al Dip. Di Chimica Fisica ed Inorganica utilizzando un fluorimetro Edimburgh, di cui in tabella .. sono riportati i tempi di vita e i contributi relativi.

Tutti i campioni presentano un andamento biesponenziale dovuto al fatto che la banda emissiva è composta da due transizioni radiative, di cui una Ligand Centred ($^3LC^*$) e una Metal to Ligand Charge Transfer ($^3MLCT^*$) entrambe da stati di tripletto. Tali livelli energetici eccitati hanno energia molto simile, ciò, non permettendo un efficace energy-transfer sul livello ad energia minore, crea una situazione di equilibrio cinetico, permettendo così di osservare il rilassamento radiativo da entrambi i livelli eccitati.

	$\tau(\mu s)$ 0,1% in PS	$\tau(\mu s)$ 100% (200nm)	QY 0.1% in PS	QY 100% (200nm)
Re(CO)₃ -BAT-Br	0.9 (43%) 2.2 (57%)	0.7 (46%) 1.5 (54%)	0.47	0.15
Re(CO)₃ -bpy-Br	0.2 (38%) 0.5 (62%)	0.3 (52%) 0.5 (48%)	0.16	0.07
Re(CO)₃ -phen-Br	0.8 (31%) 2.4 (69%)	0.2 (34%) 0.7 (66%)	0.38	0.09
Re(CO)₃ -BAT-phtr	1.3 (39%) 3.9 (61%)	0.5 (25%) 1.8 (75%)	0.46	0.15
Re(CO)₃ -bpy-phtr	0.3 (38%) 0.8 (62%)	0.3 (40%) 0.6 (60%)	0.23	0.13
Re(CO)₃ -phen-phtr	0.9 (24%) 2.5 (76%)	0.3 (23%) 1.0 (77%)	0.56	0.11

Tabella 5.1 tempi di vita e rese quantiche di fotoluminescenza di tutti i film allo 0.1 % di complesso di Re(I) in polistirene e di quelli al 100% di complesso di Re (I). Tali parametri risentono di un errore sperimentale del $\pm 20\%$ sul valore riportato.

6. PREPARAZIONE DEGLI OLED



Schematic illustration of multi layer structure of small molecule based OLED

Fig 6.1: Rappresentazione schematica della struttura multistrato di un dispositivo OLED

6.1 Preparazione dell'anodo su substrato di vetro

L'anodo è l'elettrodo che provvede all'iniezione di lacune all'interno del dispositivo, il materiale scelto per questa applicazione è l'ITO (*Indium Tin Oxide*). L'ITO oltre a presentare ottime proprietà conduttive (funge da anodo) ha il vantaggio di essere trasparente alla radiazione elettromagnetica nel campo del visibile, quindi viene utilizzato in moltissime applicazioni opto-elettroniche.

Le lastre di vetro e ITO sono state tagliate in quadrati con lato di 2.5 cm per poter essere utilizzate nelle lavorazioni successive. Dopo aver preventivamente coperto la parte centrale del vetrino con uno smalto

acrilico si è proceduti ad attacco chimico tramite una soluzione acida (50% acqua distillata + 49% HCl + 1% HNO₃) per la rimozione dell' ITO nelle due zone esterne (tecnica Etching) in modo da ottenere una striscia centrale di ossido conduttore successivamente dopo aver rimosso lo smalto con acetone si è proceduti con una pulizia molto accurata in sonicatore Eurosonic 22 nel quale sono stati fatti più lavaggi prima con acetone e successivamente con etanolo assoluto.

Tale procedimento assicura di evitare cortocircuiti nel device dovuti alla presenza di impurità che possono essere presenti sulla superficie dell' ITO.

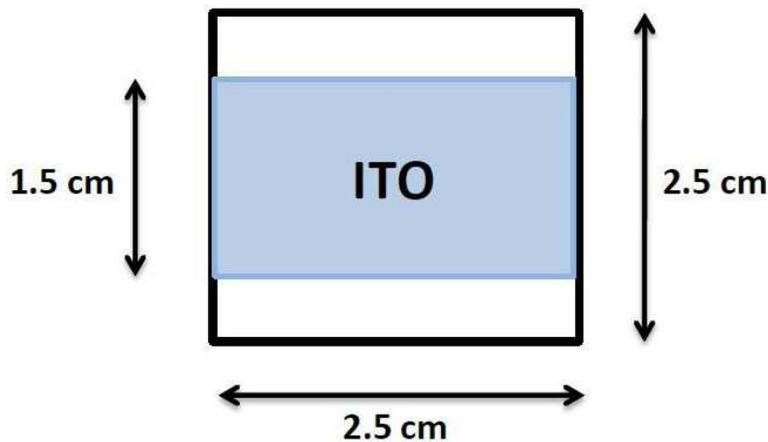


Figura 6.2: Rappresentazione strato ITO dopo l'etching.

Il supporto così trattato è pronto per le deposizioni successive di strati organici che avverranno all'interno di una camera pulita di classe 100000 (centomila parti di polvere per metro cubo) al fine di evitare contaminazioni dovute a polveri o altri agenti.

6.2 Deposizione degli strati organici

Per la deposizione degli strati organici nel dispositivo OLED sono state utilizzate due delle tecniche precedentemente descritte e precisamente lo spin-coating e l'evaporazione in camera d'alto vuoto.

Per la realizzazione del modello a sandwich sullo strato conduttivo di ITO è stata eseguita una serie di deposizioni:

- **Strato di TDP:PC** (70nm) , utilizzando come solvente il diclorometano, dopo prelievi pesati al fine di ottenere le concentrazioni desiderate, si è solubilizzato in rapporto 4:1 la TPD e il PC (policarbonato); tale soluzione, con la tecnica dello spin-coating ha permesso la realizzazione del primo strato organico dello spessore di 60 nm. Questo strato facilita l'iniezione di lacune e il trasporto delle stesse.

Si è quindi proceduto con la collocazione dei due vetrini nella camera di evaporazione, nella quale è stato creato un vuoto spinto.

- **Strato di TCP** (8nm): quando la camera da vuoto ha raggiunto una pressione di circa 3×10^{-6} mbar si è proceduto all'evaporazione della TCP. Questo strato è utilizzato per separare lo strato emettitore dallo strato di TPD evitando così il possibile spegnimento di stati radiativi in quanto presenta livelli energetici simili.

Tale strato è fondamentale per il funzionamento del dispositivo e ricopre diverse funzioni. La prima di queste è quella di bloccare il passaggio degli elettroni impedendogli di lasciare l'EML e aumentando così la probabilità di ricombinazione. Questo avviene poiché il livello LUMO della TCP è maggiore rispetto a quello del complesso emittente. Un'altra funzione è quella di creare un buon contatto tra HTL e EML che faciliti il trasferimento dei portatori di carica tra i due strati, infatti l'EML è composto dal complesso di Renio come guest e dalla stessa TCP come host. L'ultima e più importante funzione è quella di bloccare il trasferimento di energia dall'eccitone di tripletto del complesso di Renio al tripletto della TPD,

quest'ultimo non emittente. Questo è possibile perché l'energia del tripletto del complesso di Renio è $E_T \sim 2.5$, quella del tripletto della TCP $E_T \sim 2.95$ eV e la TPD ha una energia di tripletto di $E_T \sim 2.45$ eV, quindi l'inserimento dello strato di TCP impedisce che si abbia trasferimento di energia e la relativa perdita di efficienza del dispositivo^[17].

-...**EML: Strato di TCP : TAZ [1:1] 90wt% : Complesso di Re(I) 10wt%** (30nm): per la realizzazione dello strato emettitore è stata utilizzata la evaporazione termica in alto vuoto dei tre materiali, con "metodo flash". Tale metodo consiste nel porre i due HOST e il GUEST nelle opportune quantità nello stesso crogiuolo, quindi si procede all'evaporazione ad alta velocità di sublimazione ($>1\text{nm/s}$) ottenuta riscaldando il crogiuolo ad una temperatura superiore a quelle d'evaporazione delle tre sostanze. Cosicché lo strato emettitore di 30 nm è composto dalla TCP, dalla TAZ e dal complesso organometallico di Renio.

La miscela TCP:TAZ è stata scelta come *host* in quanto permette che la ricombinazione di carica avvenga esclusivamente sui complessi di Re al suo interno. Questo avviene poiché, come mostrato in *Fig 6.4*, la TCP e la TAZ hanno i livelli HOMO e LUMO rispettivamente minori e maggiori del complesso emittente, tale per cui, il complesso di Renio risulta essere una "trappola" sia per gli elettroni che per le lacune. Inoltre, come detto in precedenza, la TCP e così anche la TAZ ($E_T \sim 2.75$ eV) hanno una energia dello stato di tripletto superiore a quello del complesso di Re, impedendo il trasferimento di energia verso altre specie non radiative. L'utilizzo di questa particolare configurazione massimizza efficienza di emissione e le prestazioni complessive del dispositivo.

Oppure

- **EML:** Complesso di Renio al 100% (30nm) , lo strato è stato depositato per evaporazione termica in camera d'alto vuoto a una velocità di circa 0.1-0.2 nm/s.
- **Strato di TAZ** (25 nm): viene depositato attraverso evaporazione termica

in alto vuoto con la funzione di trasportare gli elettroni.

Questo strato ha l'importante funzione di HBL (Hole blocking Layer). Osservando i livelli HOMO-LUMO in **Fig. 3.2** si nota come la TAZ avendo un livello HOMO a 6.4 eV mentre la TCP a 6.1 eV ciò permette di formare una barriera di potenziale così da bloccare il passaggio delle lacune verso il catodo. Inoltre, come lo strato di TCP, anche questo non permette il trasferimento di energia dal tripletto del complesso di Renio ad altre specie non radiative, infatti il tripletto della TAZ ha un energia $E_T = 2.75$ eV, ottimizzando così l'efficienza del dispositivo.

6.3 Deposizione del catodo

Il fluoruro di litio e l'alluminio vengono evaporati sempre in camera d'alto vuoto, depositando 0.5 nm del primo e 100 nm del secondo. L'utilizzo di questo particolare assemblaggio di due strati per il catodo favorisce l'iniezione di elettroni all'interno del dispositivo migliorandone le prestazioni. Per la deposizione del catodo si utilizza una maschera particolare con il pattern dei contatti elettrici. Attraverso questa maschera i contatti di Alluminio vengono depositati sugli strati organici e sul vetro. Il contatto con l'elettrodo in questo modo viene ad essere fuori dalla cella (dove in precedenza era stato tolto l'ITO con attacco acido) in modo da non danneggiarla.

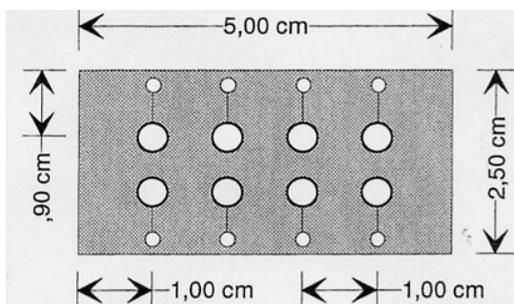


Figura 6.3: Maschera utilizzata per la fabbricazione degli OLED, precisamente per la deposizione del catodo.

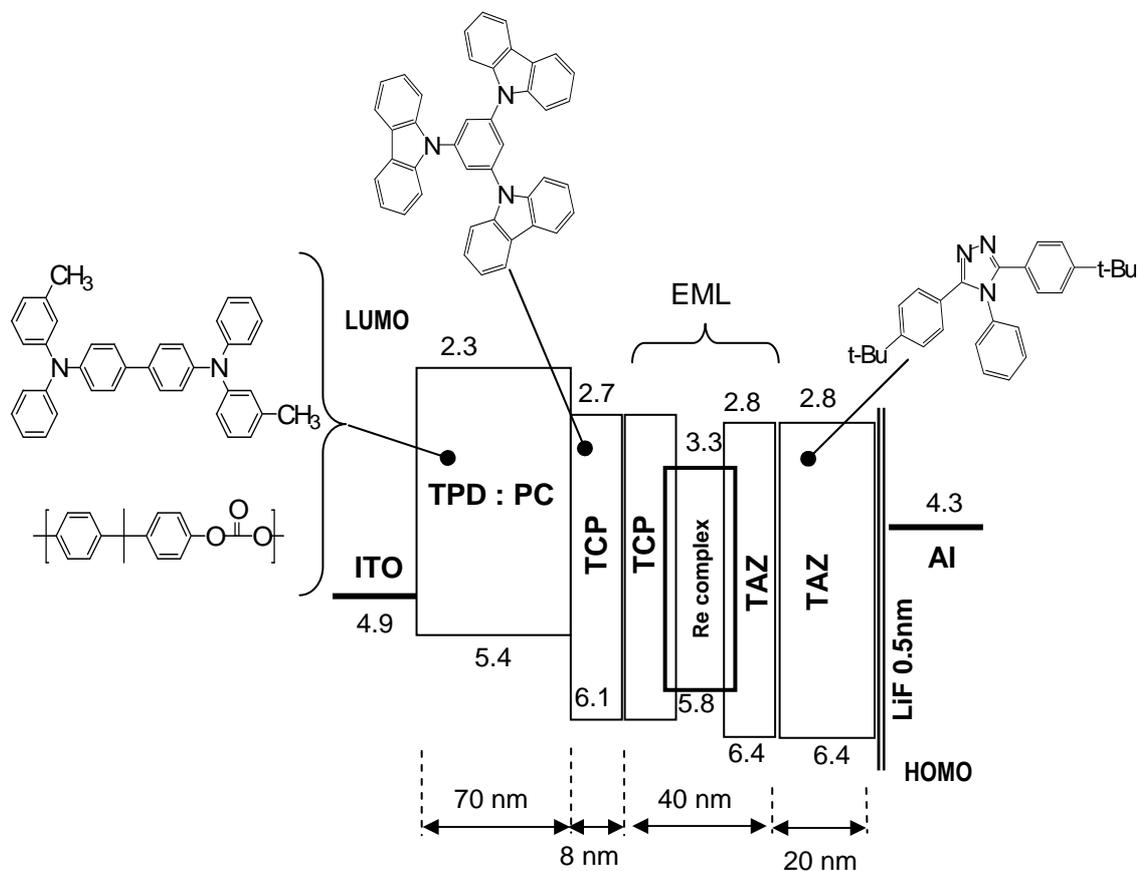
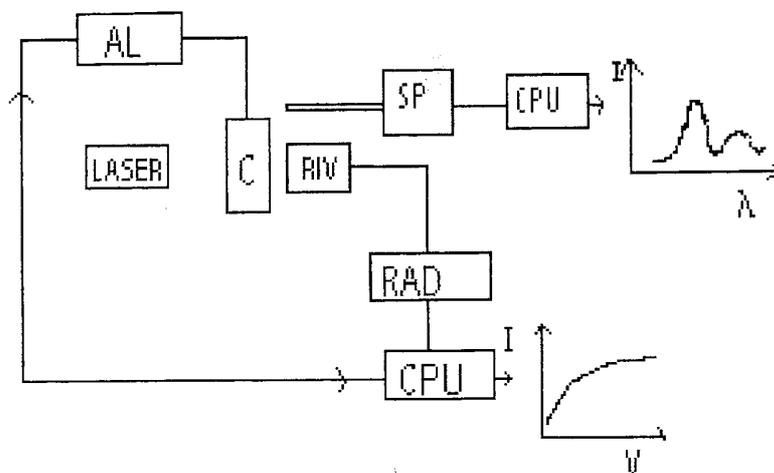


Fig 6.4: Rappresentazione delle funzioni lavoro degli elettrodi e dei livelli HOMO-LUMO relativi ai vari strati organici degli OLED realizzati con i complessi di Re(I)

7.CARATTERIZZAZIONE E TESTAGGIO DEGLI OLED

Dopo aver preparato il dispositivo si è proceduto al suo testaggio, misurando l'intensità di EL e la corrente elettrica in funzione della tensione applicata ed infine registrando lo spettro di EL

L'apparato strumentale è così schematizzato:



- alimentatore (AL) interfacciato al computer, applica la tensione impostata e registra la corrente indotta nella cella
- cella (C), all'interno di un contenitore nel quale viene fatto ambiente di argon, collegata all'alimentatore
- radiometro EG&G MODEL 450 (RAD), con detector Multiprobe (RIV) per misure di fotometria
- laser, utilizzato per l'allineamento della cella con il rilevatore
- spettroradiometro Stellarnet (SP), collegato alla cella tramite fibra ottica, per registrare lo spettro di elettroluminescenza.

Le performances di un dispositivo vengono misurate in termini di:

1 Intensità della radiazione emessa

2 Efficienza luminosa

3 Distribuzione spettrale della radiazione emessa

4 Rese quantiche di elettroluminescenza

Queste caratteristiche vengono misurate elettricamente applicando un potenziale e raccogliendo i valori di corrente, flusso radiante e spettro di emissione.

7.1 Intensità della radiazione emessa

L'intensità della radiazione emessa può essere espressa con due tipologie di unità di misura, una assoluta (*radiometrica*) e una relativa alla sensibilità dell'occhio umano (*fotometrica*)^[33].

Il *flusso radiante* di una sorgente, rappresenta l'energia emessa complessivamente dalla sorgente in ogni direzione e nello spettro delle lunghezze d'onda ottiche (UV-Vis-IR), si misura in watt (energia per unità di tempo). *L'intensità radiante* è la misura del flusso radiante relativa all'angolo solido misurata in watt/sr (energia per unità di tempo nell'angolo solido).

Il *flusso luminoso* è la misura della quantità totale di luce emessa in relazione alla sensibilità dell'occhio umano. La sensibilità dell'apparato visivo umano è nulla nel campo dell'IR e dell'UV e varia nel campo del visibile a seconda del colore della radiazione incidente con un massimo a 555 nm (verde).

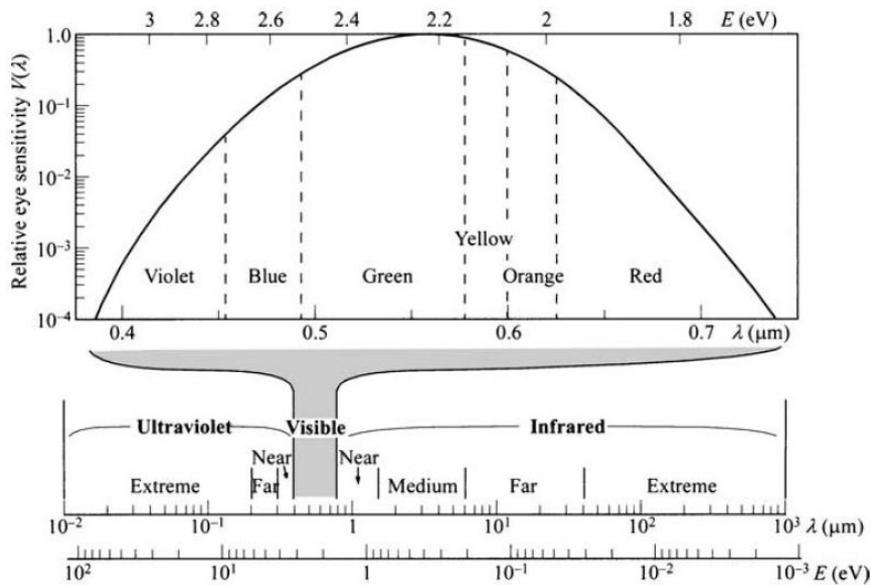


Figura 7.1: Spettro ottico e curva di sensibilità dell'occhio umano normalizzata a 555 nm.

L'unità di misura utilizzata per il flusso luminoso è il lumen (lm).

$$\text{Luminous flux} = L_0 \int V(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (7.1)$$

Dove $V(\lambda)$ è la curva di sensibilità dell'occhio umano (Fig. 7.1), $I(\lambda)$ è il flusso radiante in watt e L_0 è una costante che vale 683 lm/w, relativa al massimo della sensibilità dell'occhio in condizioni di visione *fotopica*^[a].

L'*intensità luminosa* misurata in candele (cd) rappresenta il flusso luminoso nell'angolo solido (cd=lm/sr). Attraverso le candele si definisce anche la *luminanza* o luminosità espressa in cd/m^2 , che è l'intensità luminosa per superficie di sorgente.

Per le misurazioni di luce emessa, solitamente, si fa riferimento alle unità di misura relative alla sensibilità dell'occhio in quanto sono quelle più significative per potenziali usi commerciali

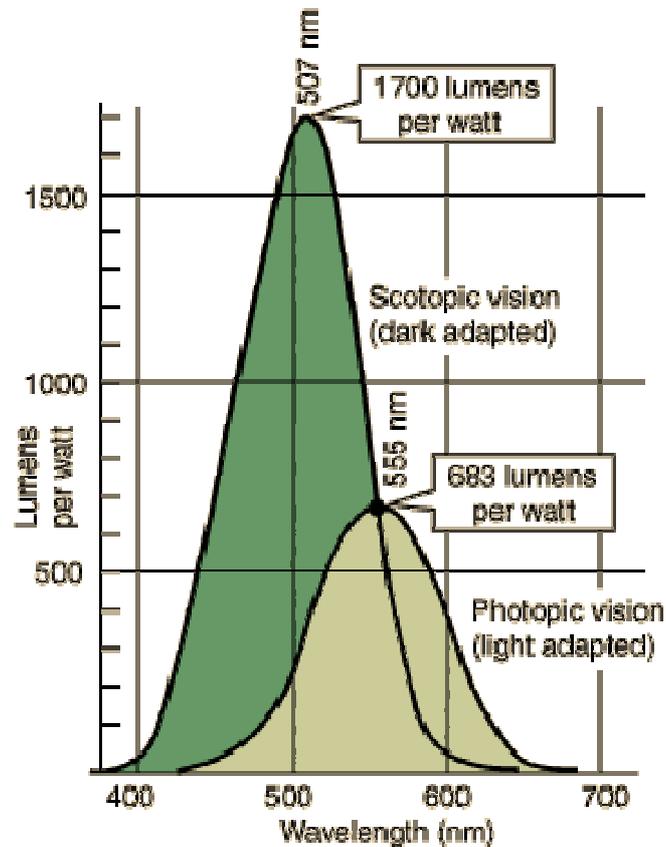


Figura 7.2: Curva di sensibilità per la visione fotopica e scotopica.

7.1.1 Caratterizzazione radiometrica

Al dispositivo viene applicata una rampa di potenziale con un potenziometro (*Keithley 236*). Si registrano i valori di corrente attraverso il potenziometro e l'intensità del flusso emesso con il radiometro, entrambi collegati ad un computer per la memorizzazione e l'analisi dei dati ottenuti. Queste prove vengono eseguite in atmosfera di Argon al fine di inibire possibili processi di degradazione del device quali l'ossidazione del catodo e reazioni chimiche indotte dalla presenza di umidità quando il device è in fase operativa.

I valori di corrente registrati sono divisi per la superficie del dispositivo (0.071 cm^2) in modo da ricavare la densità di corrente (j). Nel grafici riportati di seguito si osserva che solo ad una certa tensione di soglia inizia a passare corrente, questo comportamento è tipico dei diodi Schottky basati su semiconduttori inorganici

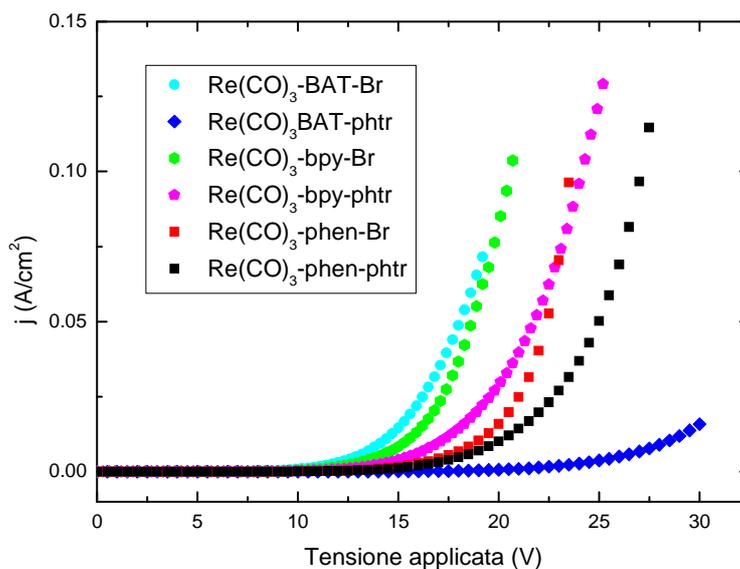


Figura 7.3: Densità di corrente in funzione del voltaggio applicato al dispositivo

Lungo la rampa di potenziale contemporaneamente ai valori di corrente sono registrati, attraverso il radiometro, i dati relativi al flusso radiante prodotto dai dispositivi elettroluminescenti. Il flusso totale emesso dalla sorgente è misurato in Watt (unità radiometrica) o in lumen (lm) (unità fotometrica); il flusso emesso in una certa direzione si misura in W/sr (sr = steradiano, unità di angolo solido) o candele (cd). Le unità di misura del flusso emesso da sorgenti estese in una certa direzione e per unità di superficie sono $\mu\text{W}/\text{sr}\cdot\text{cm}^2$ (radianza L) o cd/m^2 (luminanza L_l).

Il radiometro dà una misura in $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (unità radiometrica) del flusso che

colpisce il rivelatore ed è dotato di un filtro che corregge la risposta del rivelatore in modo da ottenere una sensibilità costante in tutto il range spettrale.

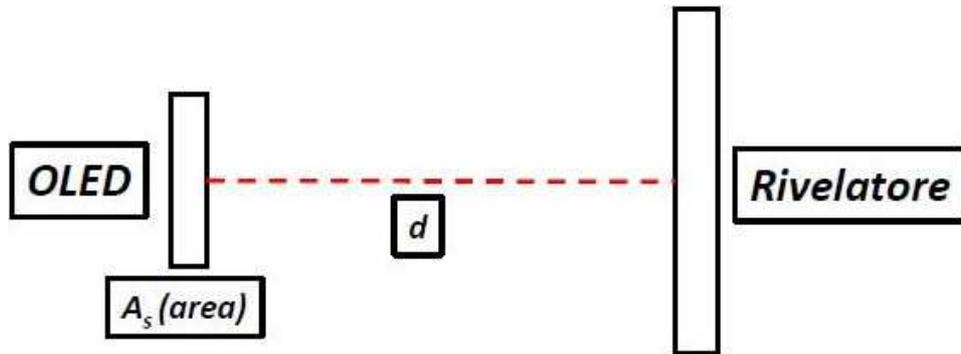


Figura 7.4: Disposizione OLED e detector durante le prove.

Come abbiamo detto il sistema di misura riporta i valori del flusso radiante in μW su cm^2 di rivelatore, ma è più significativo determinare il flusso radiante in μW su cm^2 di sorgente.

La conversione delle unità di misura avviene applicando una formula che vale solo se il rivelatore è uniformemente illuminato; ciò è approssimativamente vero:

- Se lo si pone ad una distanza superiore 10 volte la dimensione della sorgente ($d \geq 10A_s$) così che la sorgente possa essere stimata come puntiforme

- Se dispositivo OLED e rivelatore sono paralleli e coassiali

Quindi rispettate tali condizioni la relazione per il calcolo della radianza (L) risulta essere:

$$L = E \frac{d^2}{A_s T} \quad (7.2)$$

In questa equazione E è la misura del radiometro ($\mu W/cm^2$ di rivelatore),

A_s = superficie sorgente (cm^2) d = distanza tra sorgente e rilevatore (cm)
 mentre L = radianza: rappresenta l'intensità radiante ($\mu\text{W}/\text{s}\text{r}\text{cm}^2$ di sorgente),
 T è la correzione per la trasmittanza del vetro, poiché la misura viene
 eseguita in atmosfera di Argon dentro un contenitore in vetro.

I valori così calcolati rappresentano l'intensità del flusso luminoso
 all'interno dell'angolo solido. Per calcolare il flusso radiante che è l'energia
 totale emessa dal dispositivo si considera un'emissione di tipo
 lambertiana^[6].

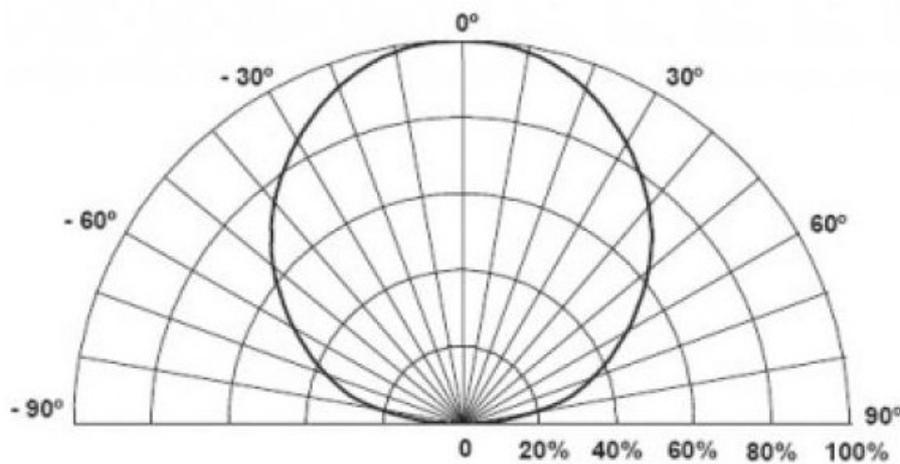


Figura 7.5: Emissione lambertiana

Se vale la legge di Lambert si ha che:

$$I = I_0 \cos \epsilon \quad (7.3)$$

Dove I_0 è l'intensità luminosa lungo la normale alla superficie emittente ed
 ϵ è l'angolo a cui si riferisce I . Integrando su tutta la superficie si ottiene
 che il flusso radiante in $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ è dato da:

$$M = L\pi \quad (7.4)$$

Dove come già specificato, L = radianza ($\mu\text{W}/\text{s}\text{r}\text{cm}^2$ di sorgente)

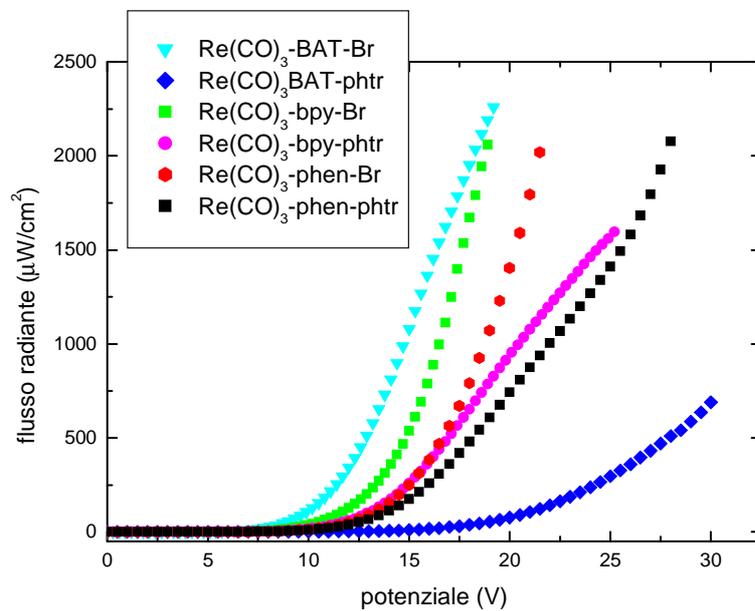


Figura 7.6: Flusso radiante in funzione del voltaggio applicato al dispositivo

Il flusso radiante, come la densità di corrente, rimane a zero fino ad un certo valore di soglia del voltaggio.

7.1.2 Caratterizzazione fotometrica

La caratterizzazione del dispositivo riportata precedentemente utilizza unità di misura di tipo radiometrico, dal punto di vista fotometrico il dispositivo viene caratterizzato in termini di luminanza. La trasformazione in unità fotometriche avviene come è stato già spiegato “pesando” lo spettro di elettroluminescenza con la curva fotopica della sensibilità dell’occhio umano. La luminanza espressa in cd/m^2 (L_l), sperimentalmente, si ottiene dalla relazione:

$$L_l = L \times 6.83 \times \frac{\int I(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda} \quad (7.5)$$

Dove $V(\lambda)$ è la curva fotopica, $I(\lambda)$ è lo spettro di elettroluminescenza e 6.83 è una costante ricavata al massimo della curva fotopica (555 nm).

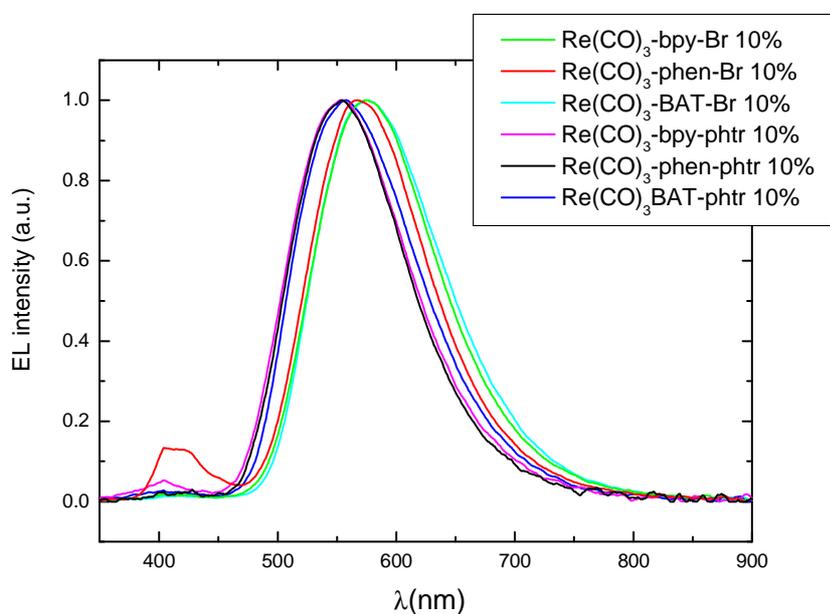
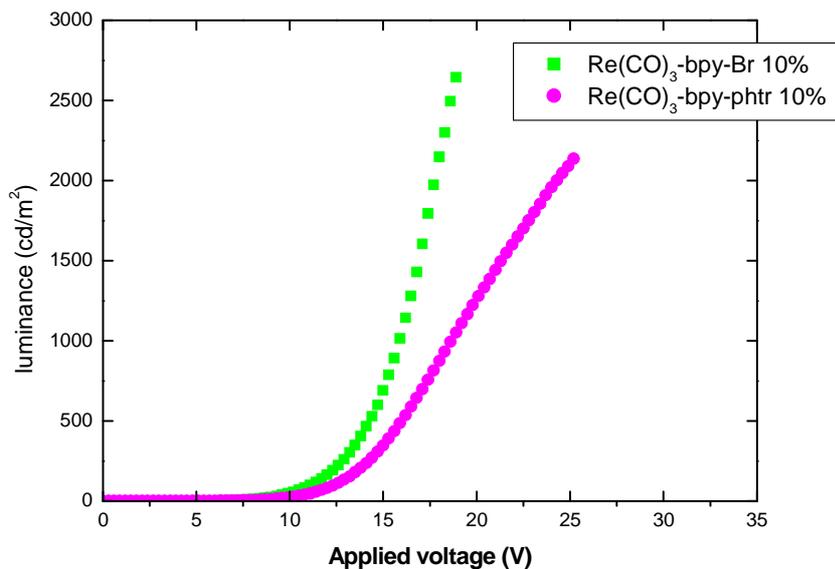


Figura 7.7: Spettri di elettroluminescenza dei dispositivi.

Il massimo della curva di sensibilità dell'occhio umano ricade a 555 nm; ed essendo che gli spettri che abbiamo registrato attraverso lo spettroradiometro hanno i massimi di emissione proprio attorno a 555 nm, possiamo dire che gli alti valori ottenuti della luminanze in funzione del voltaggio applicato siano dovuti in parte al fatto che lo spettro di elettroluminescenza e la curva di sensibilità dell'occhio umano, presentano una buona sovrapposizione.

OLED 10% : andamento della luminanza in funzione del voltaggio applicato



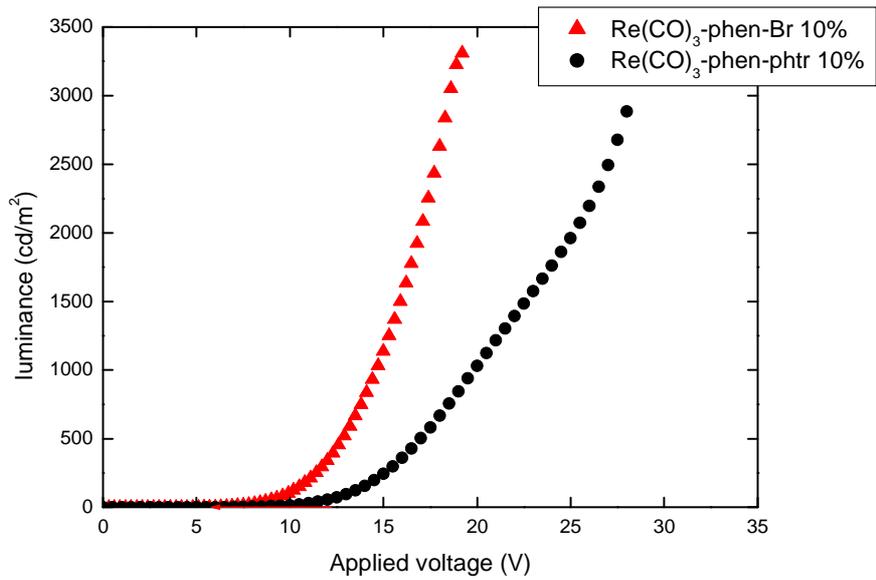
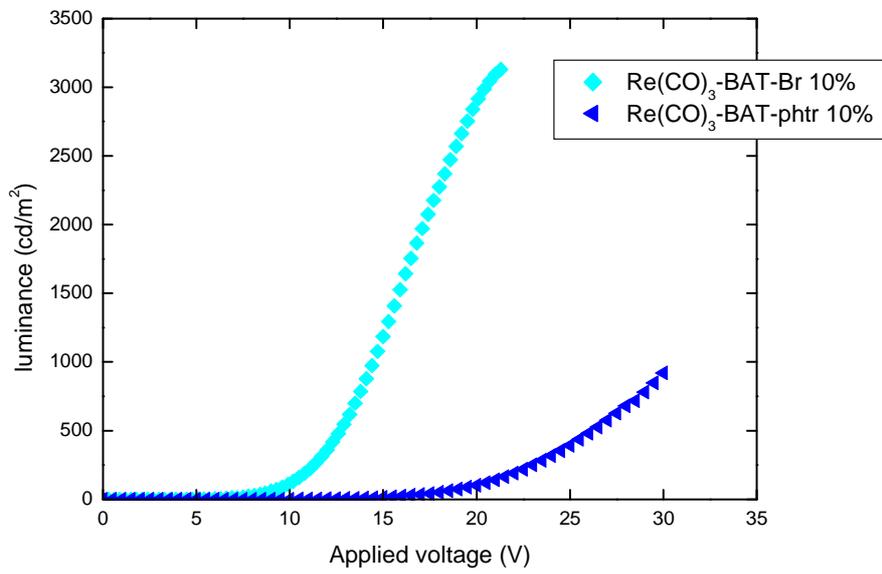
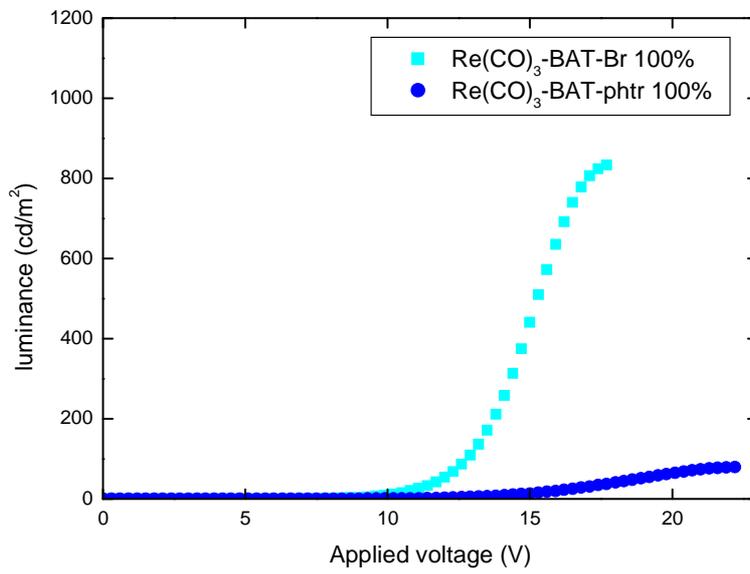
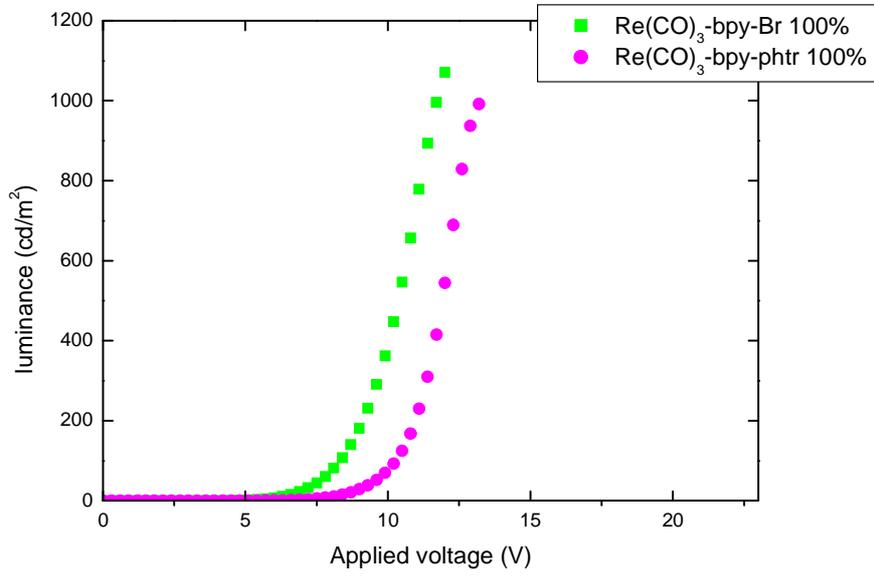


Fig 7.8 : Intensità di EL in funzione della tensione applicata per i dispositivi OLED al 10% di complesso di Re(I) nel EML

OLED 100%.



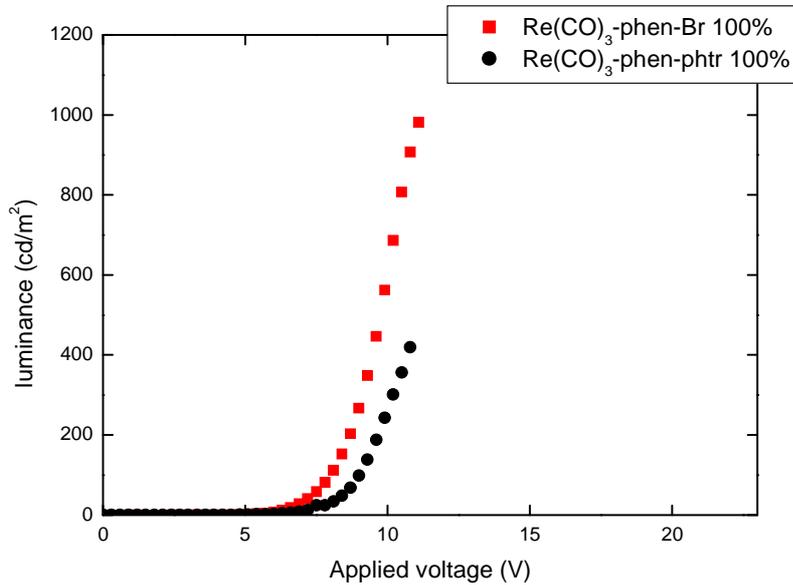


Fig 7.9: . Intensità di EL in funzione della tensione applicata per i dispositivi OLED con il 100% di complesso di Re(I) come EML

7.2 Efficienza luminosa

Il calcolo dell'efficienza luminosa è necessario per determinare quanta energia elettrica viene trasformata in energia luminosa. Negli esperimenti di laboratorio viene applicata al dispositivo una rampa di potenziale e si registrano i valori di corrente, il flusso radiante e lo spettro di emissione. Attraverso questi valori si può calcolare l'efficienza luminosa espressa in lumen su watt (lm/w) o in candele su ampere (cd/A):

$$\eta_p = \frac{L_0 \int V(\lambda) P_{op}(\lambda) d\lambda}{V \times I} \quad (7.6)$$

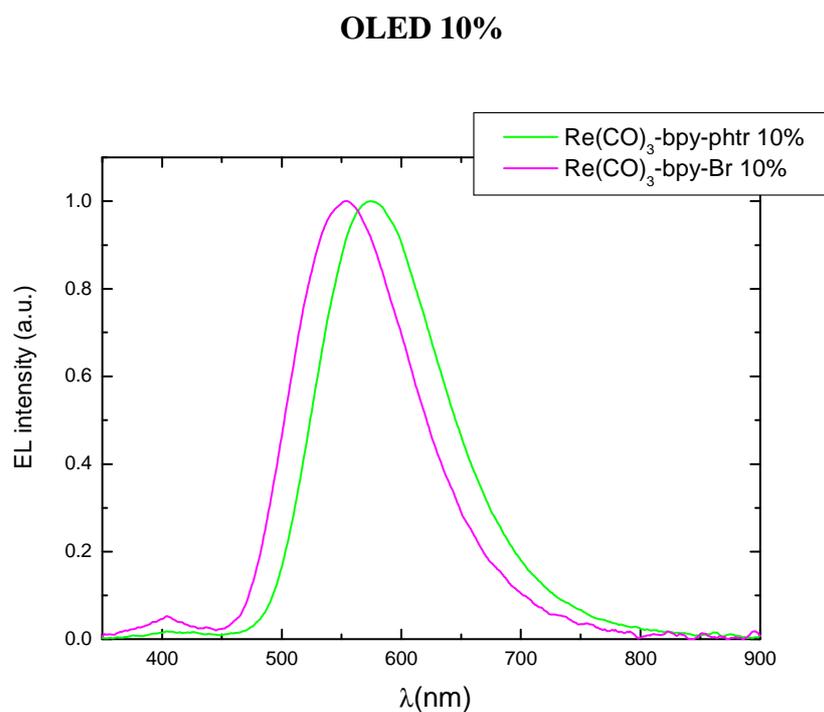
$$\eta_p = \frac{L_0 \int V(\lambda) P_{op}(\lambda) d\lambda}{I \times sr} \quad (7.7)$$

L'utilizzo delle due unità di misura è necessario per fornire una descrizione completa delle prestazioni del dispositivo. Nel caso dei lumen su watt si tiene conto del flusso luminoso e della potenza ($V \times I$) necessaria per ottenerlo e pertanto anche del voltaggio applicato, infatti, l'efficienza luminosa caratterizzata da queste unità di misura viene anche definita come efficienza di conversione energetica.

7.3 Distribuzione spettrale della radiazione emessa

7.3.1 Spettri di elettroluminescenza

I risultati in elettroluminescenza (EL) includono oltre alla dipendenza dell'intensità di elettroluminescenza dalla tensione applicata; anche gli spettri di EL acquisiti con lo spettrometro a differente tensione applicata. Gli spettri di EL rimangono costanti al variare della tensione applicata per tutti gli OLED realizzati. Di seguito riporto gli spettri di EL registrati ad una singola tensione.



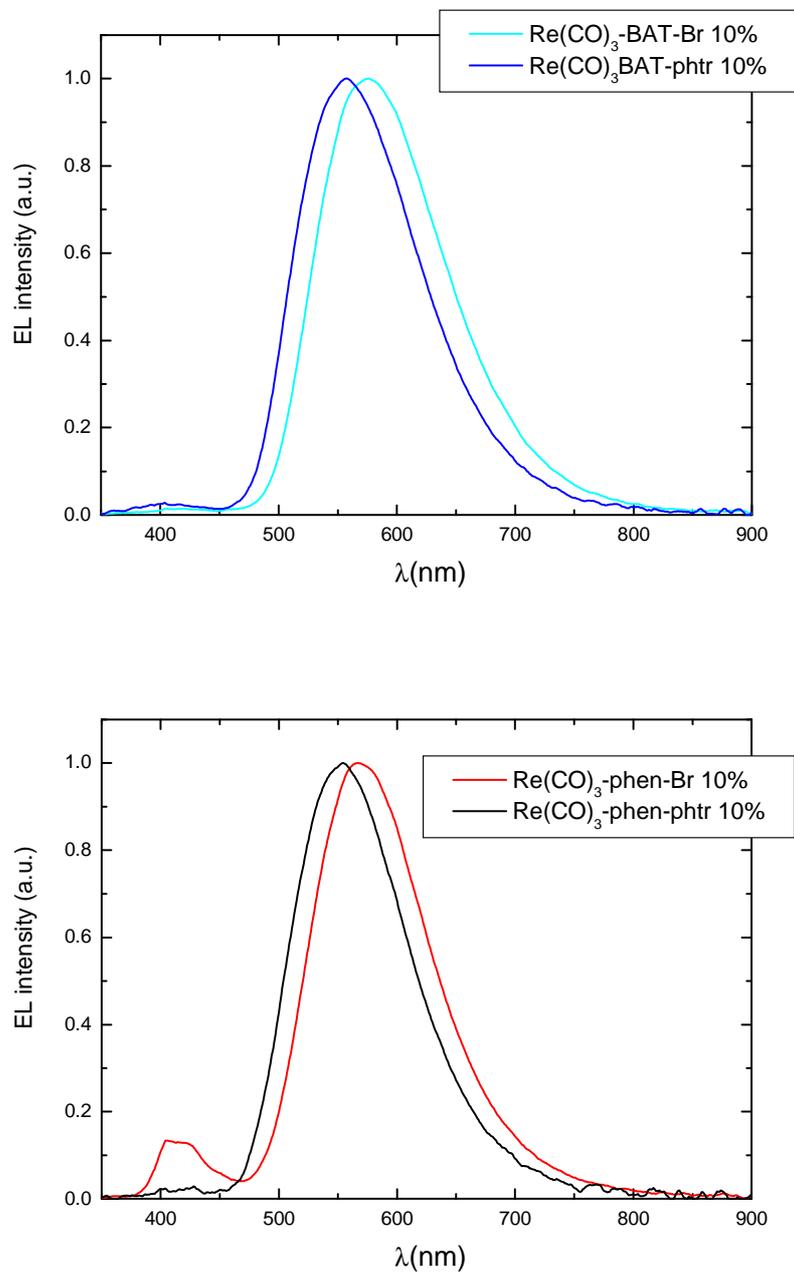
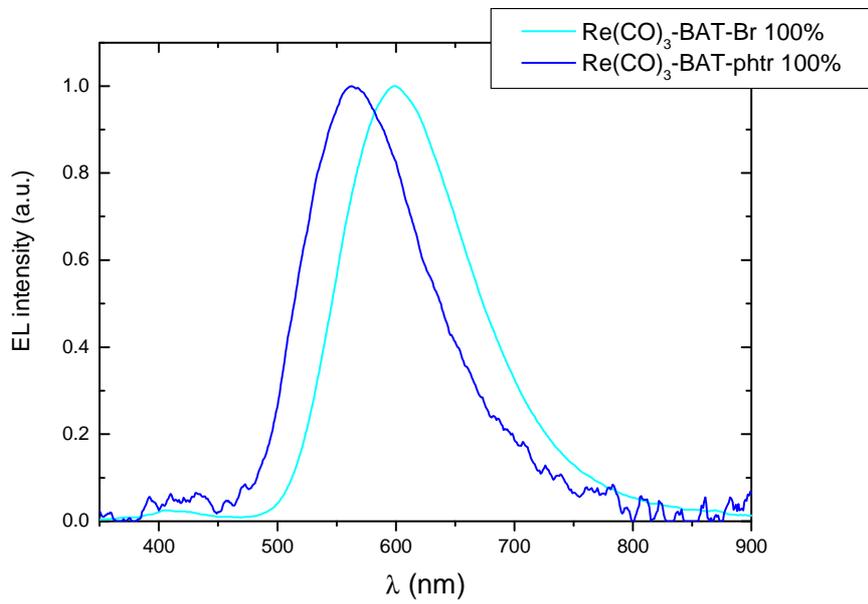
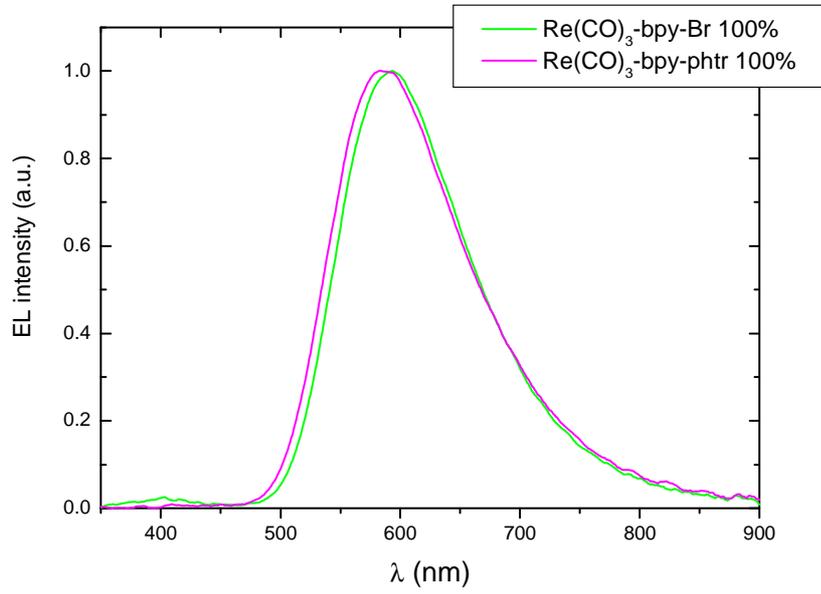


Figura 7.10: Spettri di Elettroluminescenza e coordinate colore in base allo standard della Commission International de L'Eclairage (CIE).

OLED 100%



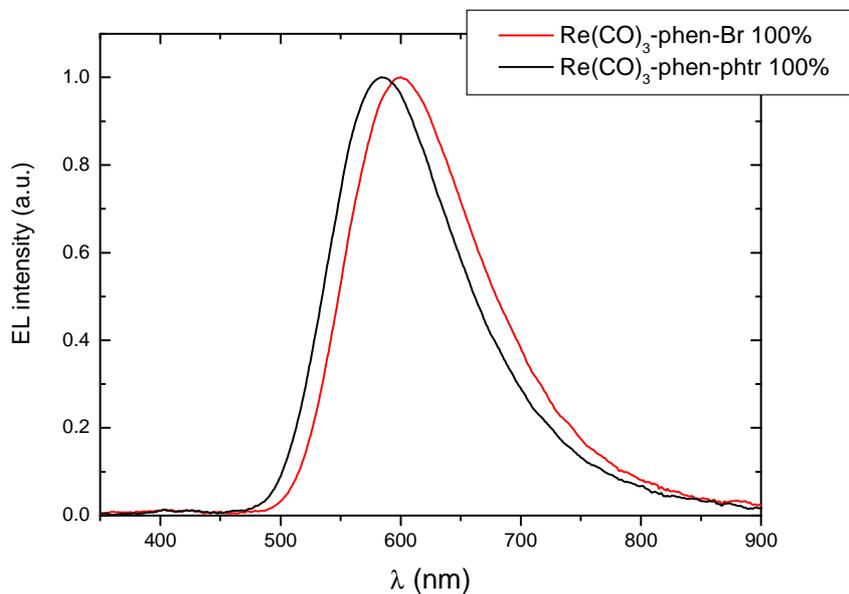


Figura 7.11. Spettri di Elettroluminescenza e coordinate colore in base allo standard della Commission International de L'Eclairage (CIE).

7.3.2 Caratterizzazione cromatica dell'emissione

Il colore di una radiazione luminosa viene caratterizzato mediante tre parametri principali:

Coordinate CIE

Temperatura del colore (CCT)

Indice di resa cromatica (CRI) (solo per emissione di luce bianca)

La *Commission Internationale d'Eclairage (CIE)* ha stabilito le basi su cui si determinano questi parametri.

Lo spettro di emissione di un dispositivo viene utilizzato per calcolare il valore di luminanza (Cd/m^2), l'energia del fotone medio (per il calcolo della efficienza quantica di EL par.7.4) e le coordinate colore (\mathbf{x} , \mathbf{y}).

La luminanza viene ottenuta dal flusso radiante della sorgente in Watt fattorizzato per la sensibilità dell'occhio umano

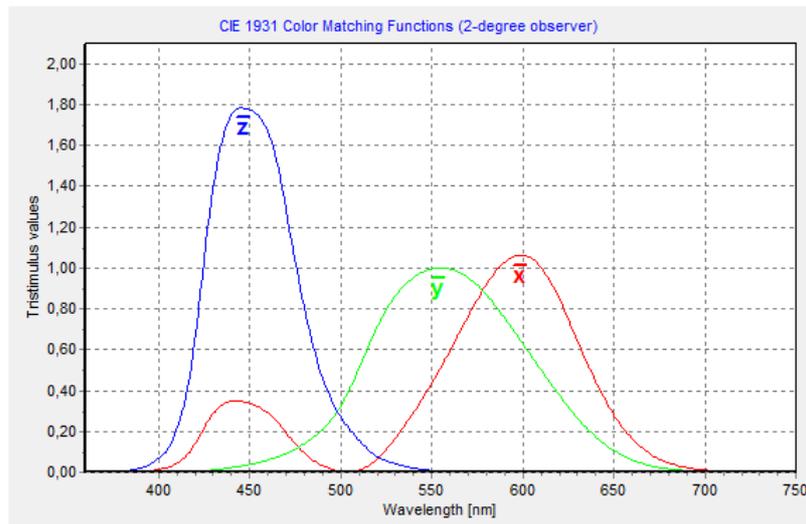


Figura 7.12: Color Matching Functions (sensibilità dell'occhio umano alle diverse lunghezze d'onda).

La caratterizzazione cromatica è stata fatta in base allo standard CIE-1931; tale standard prevede la determinazione di coordinate cromatiche che definiscono il colore della luce emessa. La determinazione delle coordinate del colore avviene attraverso lo spettro di emissione del dispositivo e le funzioni di *tristimolo* che determinano la sensibilità dell'occhio ai diversi colori. Grazie a queste funzioni scomposto lo spettro in tre componenti x , y e z corrispondenti ai tre colori primari (blu: 400-500 nm, verde: 500-600 nm e rosso: 600-700 nm) calcolando il peso relativo di queste 3 componenti x , y e z si ha la determinazione univoca di un colore. Questi parametri sono normalizzati e la loro somma è 1 per cui è sufficiente specificare x e y per definire il colore.

Le tonalità di tutti i colori sono rappresentate e definite attraverso i parametri x e y nel *diagramma cromatico*.

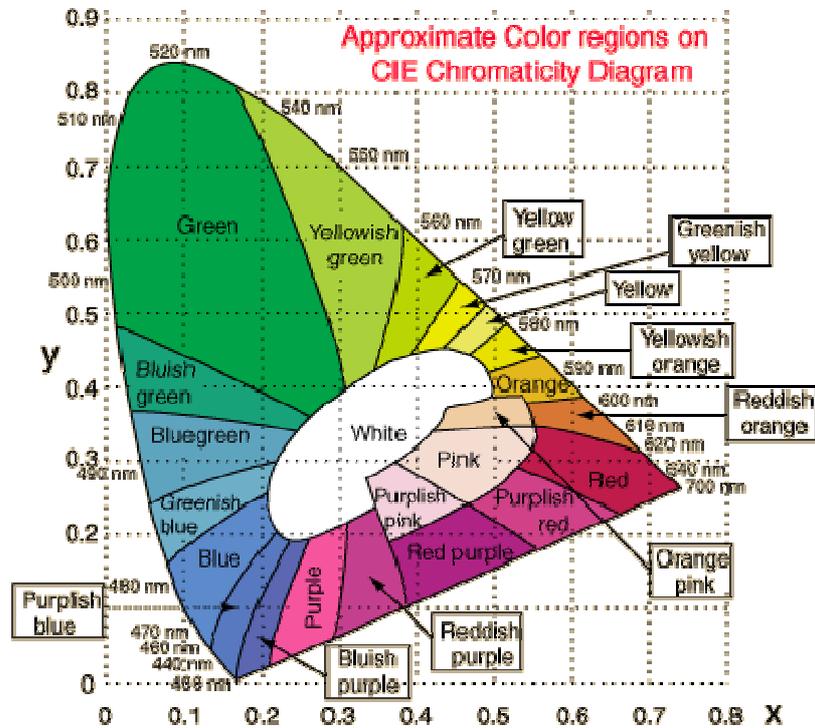


Figura 7.13: Diagramma cromatico.

La temperatura del colore CCT (*Color Correlated Temperature*) è un altro importante parametro che viene utilizzato nella definizione dei colori^[34]. La radiazione elettromagnetica emessa dalla sorgente in esame viene confrontata con quella emessa dal corpo nero. La temperatura alla quale il corpo nero emette una radiazione confrontabile con quella del dispositivo è la CCT e viene espressa in gradi Kelvin (K).

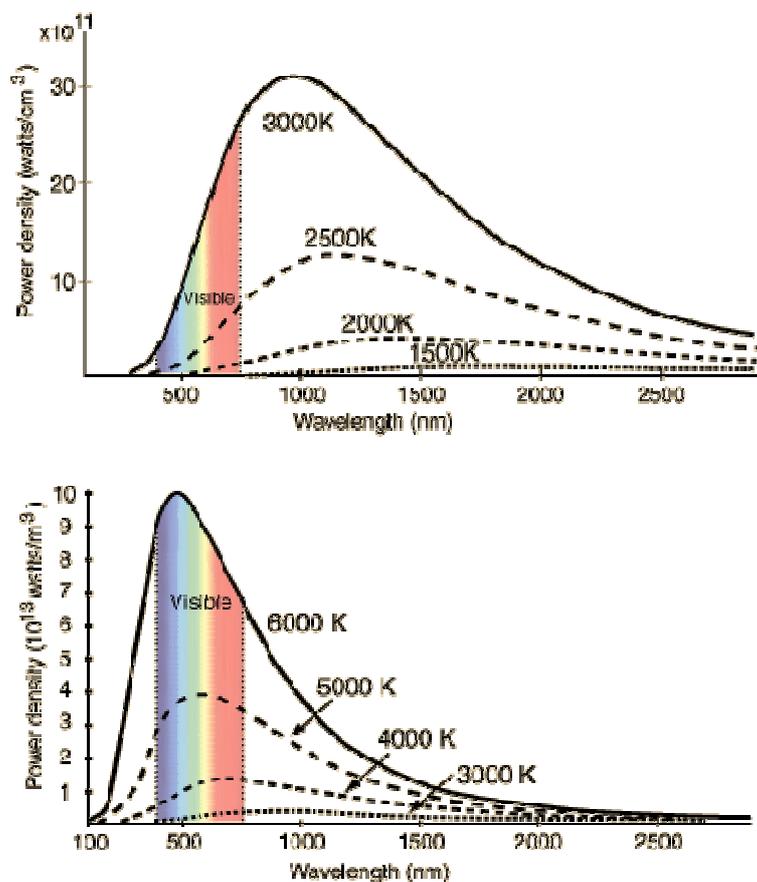


Figura 7.14: Radiazione del corpo nero a 3000 K e 6000 K.

I colori con alta CCT (più di 5000 K) sono chiamati colori “freddi”, i colori con CCT bassa (3000 K) sono i colori “caldi”. Per esempio una lampadina ad incandescenza emette una radiazione con CCT di circa 2700-3000 K, la luce diurna ha una CCT di circa 5500-6000K.

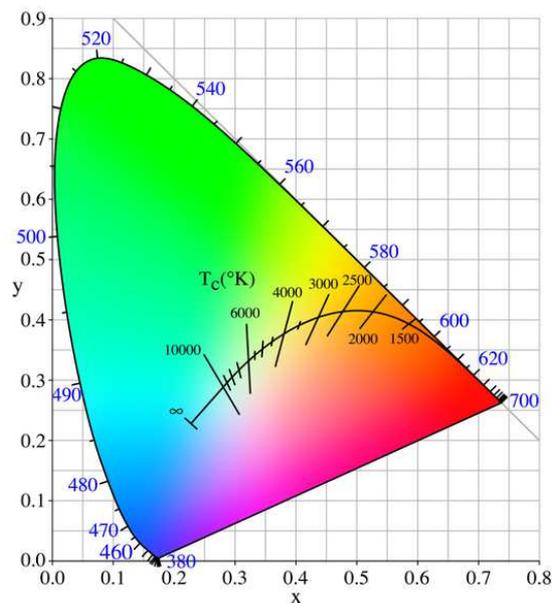


Figura 7.15 : Diagramma cromatico e CCT.

L'ultimo parametro utilizzato nella caratterizzazione di un colore è l'indice di resa cromatica CRI (Color Rendering Index). Il CRI determina quanto "naturali" appaiano i colori degli oggetti illuminati mediante la sorgente luminosa in esame. È un parametro particolarmente significativo per luci bianche da impiegare nell'illuminazione. Il calcolo di questo parametro si effettua su otto campioni con diversi colori, questi campioni vengono illuminati con una sorgente standard (radiazione del corpo nero a 5000 K) e con la sorgente in esame, attraverso le differenze nella luce riflessa si calcola il CRI della sorgente. In conclusione, senza entrare nei dettagli, sorgenti luminose con ampio spettro di emissione hanno CRI elevati, per esempio una lampada ad incandescenza o alogena ha un CRI del 100%, invece sorgenti che hanno emissioni con righe molto intense hanno CRI bassi, per esempio una lampada al sodio ad alta pressione ha un CRI uguale al 24%. Si classificano come indici di resa cromatica ottimi, adatti all'illuminazione in scuole, uffici, abitazioni ecc.. indici superiori all'80-85%

Per questi dispositivi non ha importanza determinare la CCT (Color Correlated Temperature) e il CRI (Color Rendering Index), che sono parametri significativi per caratterizzare luci di colore bianco.

7.4 Rese quantiche di elettroluminescenza ^[6]

L'efficienza quantica o *resa di elettroluminescenza* di un dispositivo, può essere espressa come efficienza quantica interna o esterna.

L'efficienza quantica interna esprime il numero totale di fotoni generati per coppia elettrone-lacuna iniettata:

$$\eta_{int} = \varphi_{pl} P_{rec} P_s \quad (7.8)$$

La probabilità di ricombinazione (P_{rec}) utilizzata è quella relativa agli elettroni che sono i portatori di carica con minor mobilità, deriva dall'equazione 2.15 e determina il numero di eccitoni che si formano.

P_s indica la probabilità che dalla ricombinazione si formi uno stato eccitato emittente di singoletto o di tripletto. In altri termini la ricombinazione di cariche statisticamente genera tre stati di tripletto per uno di singoletto, se la specie emittitrice è fluorescente (emissione da singoletto) $P_s = 0.25$, se è fosforescente (emissione da tripletto) $P_s = 0.75$, ma se si ha intersystem crossing da S_1 a T_1 (vedi *fig 2.10*) con efficienza unitaria, allora $P_s = 1$.

La resa di fotoluminescenza (φ_{pl}) deriva dall'espressione 2.18 in caso di fluorescenza o dalla 2.19 in caso di fosforescenza.

L'efficienza quantica esterna è definita come il numero di fotoni emessi dal dispositivo per carica elettrica.

$$\eta_{ext} = \xi \eta_{int} \quad (7.9)$$

La differenza fra efficienza quantica esterna ed interna risiede nel fattore di “*outcoupling*” (ξ), questo coefficiente, determina la frazione di fotoni generati che riescono ad emergere dal dispositivo frontalmente, senza essere riassorbiti dagli strati organici o uscire per scattering in guida d’onda sui lati del dispositivo.

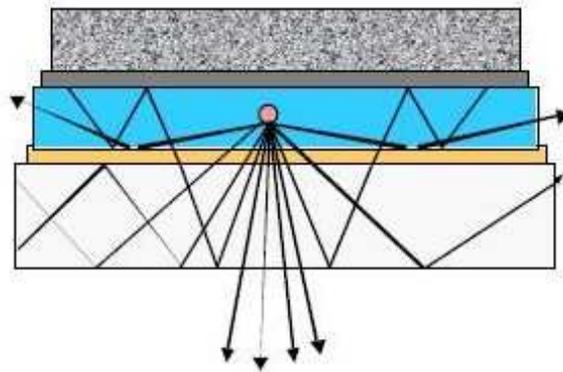


Figura 7.16: Schematizzazione dell’emissione di luce da un OLED.

Il fattore di “*outcoupling*” è il parametro che abbassa maggiormente l’efficienza dei dispositivi e dipende dagli indici di rifrazione dei vari strati utilizzati nel device. Miglioramenti si possono ottenere ottimizzando l’architettura dell’OLED modificando i vari strati e le relative interfacce.

La resa quantica di elettroluminescenza, che è definita come il rapporto tra i fotoni emessi e le cariche iniettate si determina attraverso l’equazione:

$$\Phi_{EL} = \frac{M}{j} \times \frac{1}{E_m} \quad (7.10)$$

Dove M è il flusso radiante in W/cm^2 e j la densità di corrente in A/cm^2 . E_m

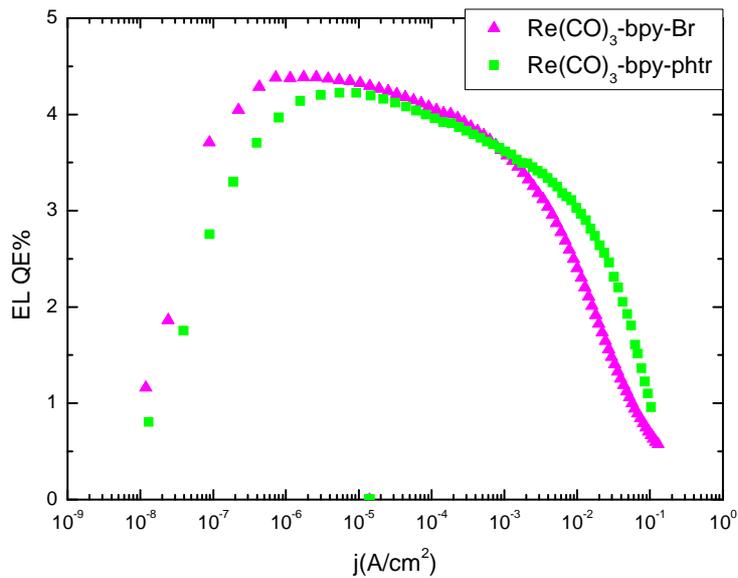
rappresenta l'energia del "fotone medio" in eV che si ricava dalla relazione:

$$E_m = 1240 \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \times I(\lambda) d\lambda} \quad (7.11)$$

Dove $I(\lambda)$ è lo spettro di elettroluminescenza del dispositivo.

L'efficienza quantica di elettroluminescenza calcolata in questa maniera corrisponde alla efficienza quantica esterna per calcolare l'efficienza quantica interna si dovrebbero conoscere tutti gli effetti di scattering, riflessioni, interferenze e autoassorbimento.

OLED 10%



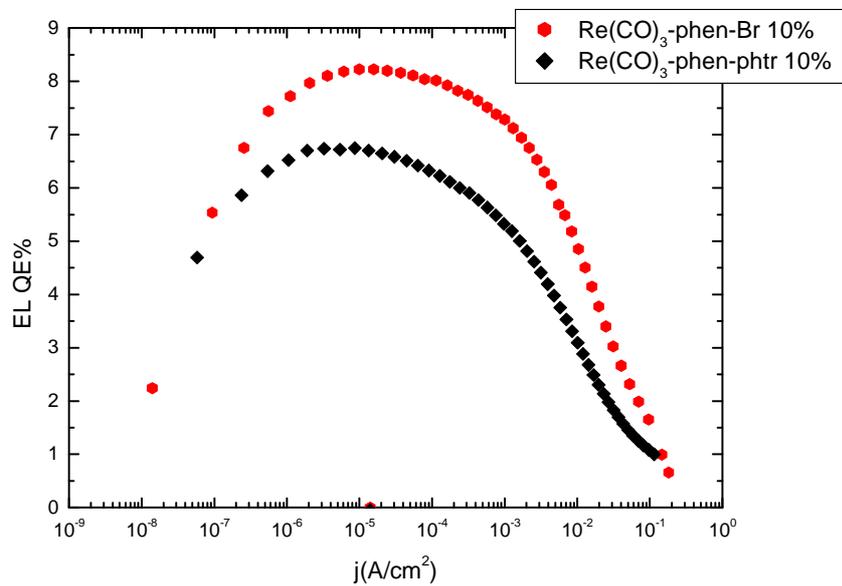
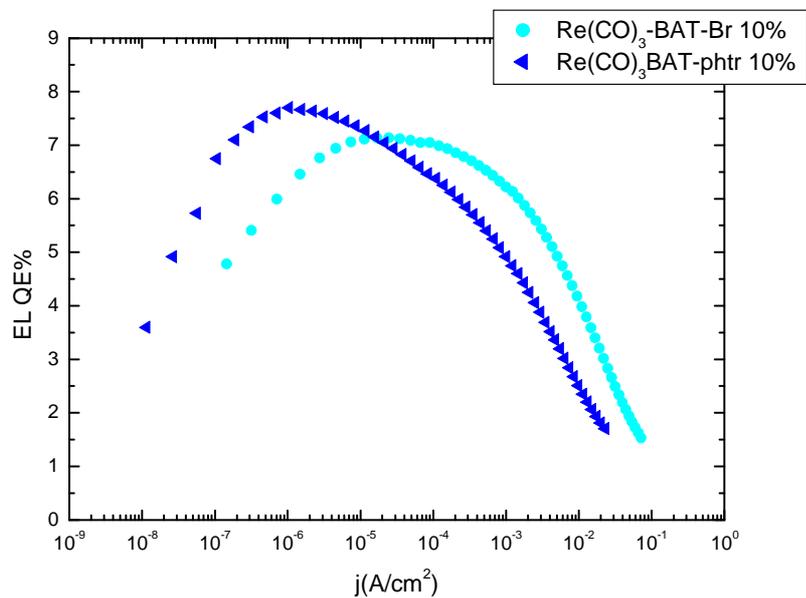
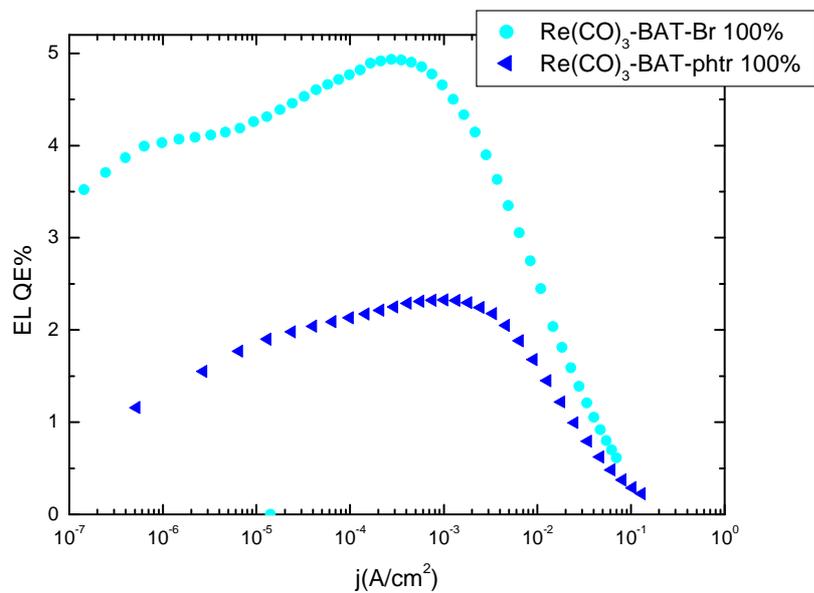
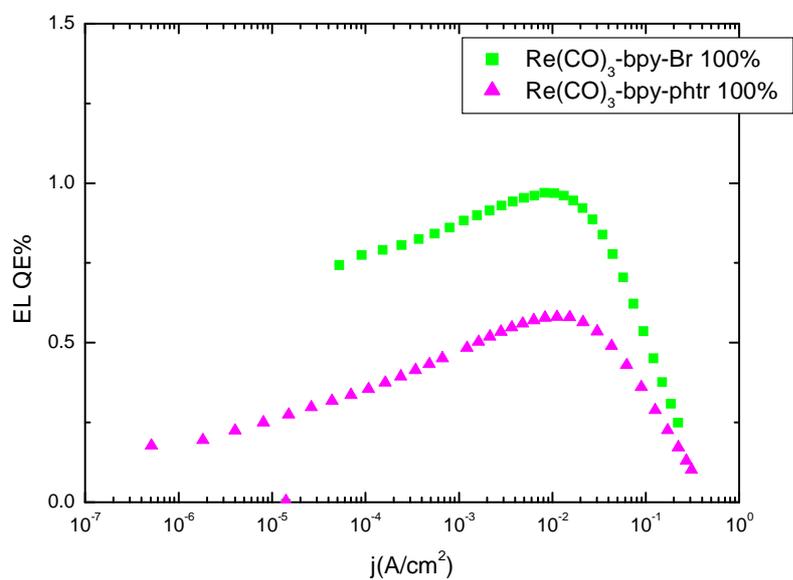


Fig 7.17 : Resa quantica di elettroluminescenza in funzione della densità di corrente (j) di tutti i dispositivi con EML contenente i complessi di Re (I) al 10% (sistema host- guest)

OLED 100%



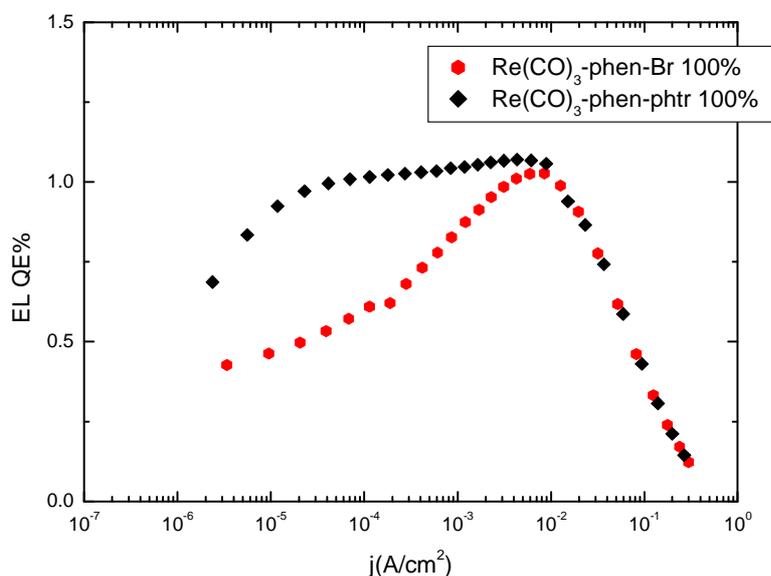


Fig 7.18 Resa quantica di elettroluminescenza in funzione della densità di corrente (j) di tutti i dispositivi con EML costituito dal film puro dei complessi di $Re(I)$.

La resa quantica di elettroluminescenza mostra un andamento caratteristico e simile per tutti i dispositivi OLED realizzati. Raggiunta una efficienza massima ad un certo voltaggio e corrente elettrica, questa tende a calare repentinamente a causa di alcuni effetti di spegnimento quali:

- dissociazione dell'eccitone indotto dal campo elettrico applicato;
- interazione dell'eccitone con le cariche elettriche;
- annichilazione eccitone-eccitone.

Questa repentina decrescita ad alti voltaggi (alte correnti elettriche) è detta di "roll-off" ed è caratteristica di tutti i dispositivi OLED basati su emissione di fosforescenza, in quanto le interazioni di quenching sopra descritte sono maggiori e rilevanti quanto più sono lunghi i tempi di decadimento degli stati eccitati (eccitoni). In tabella 7.1 sono riportate i

valori massimi di efficienza dei dispositivi realizzati e i picchi degli spettri di EL.

emitter	10%- FLASH EL QE _{max} (%) j (A/cm ²)	100% EL QE _{max} (%) j (A/cm ²)	Emission maxima (nm): 1.→EL-10% 2. →EL-100%	CIE: 1.→ flash 10% 2.→100%
Re(CO) ₃ - bpy-Br	4.2 5.5 *10 ⁻⁶	1.0 8.2*10 ⁻³	(1). 577 (2). 595	(1). x=0.436 ; y=0.511 (2). x=0.529 ; y=0.461
Re(CO) ₃ - phen-Br	8.3 8.7*10 ⁻⁶	1.1 7.5*10 ⁻³	(1). 572 (2). 600	(1). x=0.448 ; y=0.498 (2). x=0.546 ; y=0.445
Re(CO) ₃ - bpy-phtr	4.8 4.3*10 ⁻⁷	0.7 1.1*10 ⁻²	(1). 555 (2). 579	(1). x=0.408 ; y=0.535 (2). x=0.514 ; y=0.474
Re(CO) ₃ - phen- phtr	7.1 5.6*10 ⁻⁶	0.6 9.4*10 ⁻⁴	(1). 555 (2). 584	(1). x=0.409 ; y=0.540 (2). x=0.498 ; y=0.481
Re(CO) ₃ - BAT-Br	7.1 5.1*10 ⁻⁵	4.9 2.8*10 ⁻⁴	(1). 576 (2). 598	(1). x=0.479 ; y=0.501 (2). x=0.540 ; y=0.450
Re(CO) ₃ - BAT- phtr	7.6 2.6*10 ⁻⁶	2.4 4.5*10 ⁻²	(1). 557 (2). 581	(1). x=0.420 ; y=0.536 (2). x=0.436 ; y=0.501

Tabella 7.1 : rese quantiche di elettroluminescenza , massimi di emissione in elettroluminescenza e coordinate CIE di tutti gli OLED al 10 % di complesso di Re(I) e di quelli al 100% di complesso di Re (I)

CONCLUSIONI

Il lavoro di questa tesi è stato strutturato in due parti sia per una piena comprensione delle proprietà ottiche delle molecole emittenti sia per la successiva progettazione dei dispositivi OLED basati su questi complessi di Re(I) utilizzati come sistemi emettitori fosforescenti.

Una completa caratterizzazione fotofisica dei complessi di Re(I) è stata fatta disperdendo il complesso di Re in matrice solida di polistirene ad una concentrazione del 0.1% per studiare e analizzare gli stati elettronici della molecola singola poi successivamente sono stati realizzati e studiati film puri dello spessore di alcune decine di nanometri dei complessi di Re per verificare interazioni intermolecolari fra molecole contigue tipo self-quenching, formazione di dimeri o eccimeri e loro emissione. Dall'analisi dei risultati con la comparazione con i dati già presenti in letteratura^[35,36] possiamo affermare che la banda d'emissione fosforescente per tutti i complessi di Re(I) è costituita da una duplice transizione una Ligand Centred ($^3\text{LC}^*$) e una Metal to Ligand Charge Transfer ($^3\text{MLCT}^*$) entrambe da stati di tripletto. Infatti tale duplice carattere dell'emissione è identificato dalle seguenti osservabili: banda larga, elevato Stoke-shift e dal decadimento bi esponenziale.

L'analisi delle proprietà fotofisiche dei complessi di Re(I) mette in risalto come la sostituzione di un bromuro $[\text{Br}^-]$ con l'anione fenil tetrazolato $[\text{ph-tetr}^-]$ porti ad uno spostamento verso il blu del massimo di emissione. Tale effetto, il cui insorgere è ovviamente imputabile all'introduzione di un legante tetrazolico, è in prima analisi correlato allo spostamento verso energie maggiori del massimo delle transizioni MLCT che si osserva negli spettri di assorbimento passando dai precursori bromurati ai complessi tetrazolici. Inoltre, esso testimonia l'effettiva partecipazione del legante tetrazolico stesso nel costituire i livelli HOMO e LUMO dei complessi in questione. Se per i complessi ciclometallati Ir(III)-tetrazolici studiati in

precedenza era stato dimostrato come il legante tetrazolico chelante influisse sulla natura del livello LUMO, nel caso dei complessi di Re(I) alcuni calcoli DFT pubblicati di recente^[5] sono consistenti con un livello HOMO largamente delocalizzato sul legante tetrazolico e, in misura paragonabile, sul centro metallico. Nel suo insieme, quindi, l'evidenza sperimentale mostra come il gap ottico di un complesso bromurato venga aumentato con la sostituzione del bromuro con un legante tetrazolico. Inoltre le rese di luminescenza dei complessi di Re con il legante tetrazolico risultano maggiori rispetto a quelli bromurati. Si ritiene che questo effetto positivo sia dovuto alla minore distorsione molecolare del complesso nello stato eccitato con il conseguente decremento della disattivazione non radiativa. Sottolineo come il complesso di Re **[Re(CO)₃-phen-phtr]** raggiunge una efficienza di luminescenza del 56%. Tutti i film puri del complesso di renio presentano efficienze di luminescenza molto più basse dei precedenti sistemi per effetto del self-quenching.

Successivamente alla caratterizzazione fotofisica sono stati realizzati OLED a 4 strati organici, come strato trasportatore di lacune si è scelta una blenda di TPD e policarbonato dello spessore di 60 nm, come strato bloccante elettroni e confinamento energetico si è scelta la TCP dello spessore di 10 nm, come strato emittente è stato utilizzato un sistema host-guest : [TCP 45% : TAZ 45% : complesso di Renio 10%] dello spessore di 30nm oppure un film puro del complesso di Renio ed infine come strato trasportatore di elettroni è stato utilizzato un film di TAZ dello spessore di 30nm.

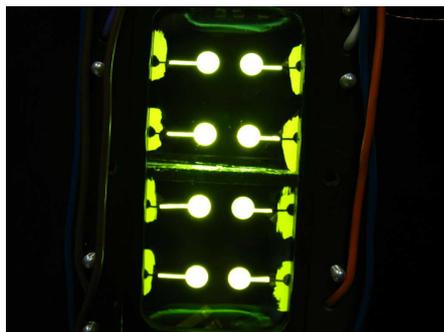
Gli OLED sono stati realizzati con le tecniche di deposizione quali spin coating e sublimazione in alto vuoto. La caratterizzazione è stata effettuata registrando la curva di intensità di elettroluminescenza e di densità di corrente elettrica in funzione della tensione applicata, ed inoltre acquisendo lo spettro di elettroluminescenza.

Tutti gli OLED presentano un on set a voltaggi variabili da 3 a 6V ed una intensità di emissione massima di circa 1000-5000 cd/m² per OLED con

EML costituito dal sistema host-guest mentre per quelli con film puro variano dai 500-3000 cd/m^2 , valori piuttosto alti dovuti principalmente all'alta resa quantica di luminescenza dei complessi stessi.

Le rese quantiche presentano valori molto alti a basse tensioni circa 10% ph/e per poi diminuire con l'aumento del potenziale elettrico a circa 1% ph/e per gli OLED con sistema host-guest. Per gli OLED con EML costituito dal film puro, tali rese di elettroluminescenza risultano essere un ordine di grandezza più basse, ciò è dovuto alle più basse rese di luminescenza del film al 100%. Il calo dell'efficienza all'aumentare del voltaggio (detto "roll-off") è tipico degli OLED^[37,38] in quanto ad alte tensioni intervengono processi di spegnimento degli stati eccitati quali: dissociazione degli eccitoni indotta dal campo elettrico, interazione cariche elettriche con eccitoni ed annichilazione degli eccitoni^[39].

I colori emessi dagli OLED cadono nella regione verde e giallo. Ulteriori studi volti ad agire sul "colour tuning" sono necessari per aumentare le variazioni cromatiche, ancora scarse, cosicché da poter offrire un'alternativa ai ben noti complessi di Pt(II) e Ir(III) quali efficienti emettitori fosforescenti^[3-4]



BIBLIOGRAFIA

[1] Optoelectronics Industry development Association (OIDA) 2002 Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for general illumination update 2002 Report August

[2] Amoroso, A. J.; Coogan, M. P.; Dunne, J. E.; Fernandez-Moreira, V.; Hess, J. B.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Millet, C.; Pope, S. J. A.; Williams, C. *Chem. Commun.* **2007**, 3066

[3] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1622.

[4] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4.

[5] M.V. Werrett, D. Chartrand, J.D. Gale, G. S. Hanan, J.G. MacLellan, M. Massi, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, M. Silberstein, S. Stagni *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1229.

[6] J. Kalinowski . *Organic Light Emitting Diodes: Principles, Characteristics, and Processes* (Marcel Dekker, New York, 2005).

[7] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *App. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)

[8] S. M. Sze, Kwok K. Ng. , *Physics of Semiconductor Devices* (Third Edition), ed. Wiley Interscience, Jhon Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, (2007)

- [9] J. Kalinowski . *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Miyata and H.S Nalwa, Gordon & Breach, London, (1996).
- [10] R. G. Kepler, P. M. Benson , S. Jacobs, R. A. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3618 (1995).
- [11] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, **28**, 443 (1903)
- [12] Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, **250**, 2093.
- [13] Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: California,1991.
- [14] Yersin, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, **241**, 1.
- [15] Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Pure Appl. Chem.* **1999**, **71**, 2095
- [16] Elumalai, P.; Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 2002.
- [17] Wan, P.; Shukla, D. *Chem. Rev.* **1993**, **93**, 571.
- [18] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, KA/PP: New York, 1999.
- [19] Evans R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, **250**, 2093.

- [20] Stokes, G .G. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **1852**, 142, 463.
- [21] Safarzadeh-Amiri, A.; Thompson, M.; Krull, U. J. *J. Photochem. Photobiol A. Chem.* **1989**, 47, 299.
- [22] Kautsky, H. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 216.
- [23] F. Monti, Ph.D. thesis, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2008-2009.
- [24] L. Moggi, A. Juris and M. T. Gandolfi, *Manuale del Fotochimico*, Bononia University Press, 2006.
- [25] J. N. Demas and G. A. Crosby, *Journal Of Phys. Chem.*, 1971, 75, 991–1024
- [26] G. Accorsi and A. Barbieri, *European Photochemistry Association newsletter*, 2006, 26–35.
- [27] Y. Liu, P. Demayo and W. Ware, *Journal Of Phys. Chem*, 1993, 97, 5995–6001
- [28] Y. Kawamura, H. Sasabe and C. Adachi, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 2005, 44, 1160.
- [29] L. Rohwer and J. Martin, *Journal Of Lumiscence*, 2005, 115, 77–90.

- [30] L. Porres, A. Holland, L. Palsson, A. Monkman, C. Kemp and A. Beeby, *Journal Of Fluorescence*, 2006, 16, 267–272.
- [31] M. S. Wrighton, D. S. Ginley and M. D. L., *Journal Of Phys.Chem.*, 1993, 97, 5995–6001.
- [32] J. deMello, H. Wittmann and R. Friend, *Advanced Materials*, 1997, 9,230–&.
- [33] CIE (1932). *Commission Internationale d'Eclairage Proceedings*, Cambridge University Press, Cambridge (1931)
- [34] K. Meerholz, D. C. Muller, *Adv. Func. Mater.*, 11, 251 (2001)
- [35] G.A. Reitz, J.N. Demas, B.A. DeGraff, E.M. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5051.
- [36] Xiao Li et al *Appl. Phys. Lett.* **92**, 083302 (2008)
- [37] L. Sacksteder, M. Lee, J.N. Demas, B.A. DeGraff, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8230.
- [38] J. Kalinowski, M. Cocchi, V. Fattori, L. Murphy, J.A.G. Williams, *Org. Electron.* 11 (2010) 724.
- [39] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 235321.