



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E
DELL'INFORMAZIONE "GUGLIELMO MARCONI"**

Corso Di Laurea In Ingegneria Biomedica

DIODI ORGANICI A EMISSIONE DI LUCE PER LA FOTOBIMODULAZIONE

**Tesi di laurea in
ELETTRONICA ANALOGICA**

Relatore

Prof. Claudio Fiegna

Presentata da

Erica Bazzocchi

Anno Accademico 2025-2026

INDICE

Introduzione.....	1
Capitolo 1: La Fotobiomodulazione (PBM).....	4
1.1: Il meccanismo d'azione	
1.2: Principali applicazioni cliniche e ambiti terapeutici	
1.3: Limiti delle sorgenti tradizionali nella PBM	
Capitolo 2: Diodi LED: Struttura e Funzionamento.....	11
2.1: Diodo a emissione di luce inorganico	
2.2: Diodo a emissione di luce organico: l'OLED	
2.3: Vantaggi e limitazioni della tecnologia	
Capitolo 3: Materiali e Metodi di fabbricazione.....	34
3.1: Semiconduttori organici e meccanismi di drogaggio	
3.2: Tecniche di fabbricazione	
3.3: Materiali per i substrati flessibili	
3.4: Materiali e tecniche per l'incapsulamento	
Capitolo 4: Applicazioni specifiche degli OLED in ambito clinico	46
4.1: Dispositivi indossabili per PBM cutanea	
4.2: Dispositivi impiantabili per PBM interna	
Capitolo 5: Conclusioni e prospettive future.....	58
Bibliografia.....	64

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, l'integrazione tra l'elettronica organica e le scienze mediche ha aperto frontiere innovative nel campo della medicina personalizzata e delle terapie non invasive. Al centro di questa rivoluzione si pongono i Diodi Organici a Emissione di Luce (OLED), dispositivi che, a differenza dei tradizionali LED a base di semiconduttori inorganici (come il Nitruro di Gallio), sfruttano le proprietà di molecole a base di carbonio o polimeri coniugati per convertire l'energia elettrica in radiazione luminosa.

Dal punto di vista elettronico, il funzionamento di un OLED si basa sull'elettroluminescenza, derivante dalla ricombinazione di coppie elettrone-lacuna (eccitoni) all'interno di un sottile strato emissivo organico.

Il primo caso di emissione ottica risale al 1862, quando Henry Letheby ottenne un materiale parzialmente emissivo a partire dall'ossidazione anodica dell'anilina in acido solforico. Tuttavia, l'elettroluminescenza viene approfondita e studiata solo un secolo dopo e, a partire dagli anni '70 del secolo scorso, i primi semiconduttori organici cominciarono a essere impiegati in dispositivi di vario genere.

I diodi organici a emissione di luce, nell'ultimo decennio, hanno avuto un'enorme ascesa nel campo della fabbricazione di display luminosi per dispositivi quali televisori, computer, cellulari. Il loro successo è dovuto sicuramente alla possibilità di produrre schermi molto sottili, leggeri e ad alta risoluzione, ponendosi come validi sostituti delle tecnologie precedenti.

Dunque si può dire che gli OLED sono dispositivi che rappresentano una rivoluzione dell'elettronica tradizionale, la quale è basata esclusivamente sull'utilizzo di semiconduttori inorganici come il silicio, a favore dell'impiego di materiali organici, ove possibile.

I materiali organici impiegati a questo scopo si dividono in due famiglie, i polimeri coniugati e le piccole molecole evaporate, da cui conseguono caratteristiche differenti, nonché l'impiego di tecniche di fabbricazione diverse: ciò porta ad ottenere una struttura a film dallo spessore controllato per i primi, mentre per le seconde una struttura a multilayer, che in campo biomedicale presenta caratteristiche più interessanti.

Questa struttura multistrato infatti, depositabile su substrati flessibili tramite tecniche di solution processing o evaporazione termica, conferisce agli OLED caratteristiche uniche rispetto alle tecnologie precedenti: leggerezza, estrema sottigliezza e, soprattutto, la capacità di conformarsi alle superfici irregolari del corpo umano.

Inoltre, mentre le sorgenti luminose tradizionali, come i laser o i LED rigidi, presentano limitazioni intrinseche dovute alla loro natura puntiforme e alla generazione di calore localizzato, la tecnologia OLED offre un'emissione superficiale uniforme. Questa peculiarità è fondamentale per applicazioni biomedicali dove la distribuzione omogenea del dosaggio luminoso è critica.

L'utilizzo degli OLED in campo medico può essere vario: dalla terapia fotodinamica (PDT) e la terapia fototermica (PTT), che sono fototerapie non invasive utilizzate per distruggere cellule in maniera mirata in casi di cancro, malattie della pelle o terapie antibatteriche; all'optogenetica, che vuole essere un approccio innovativo e avanzato di neuroscienza, mirando a controllare i segnali neurali in maniera precisa in casi di disturbi neurologici degenerativi; fino ad arrivare alla biosensoristica, utilizzata per il monitoraggio della salute, un campo in forte espansione con l'avvento sul mercato di dispositivi indossabili come gli smart-watch.

In particolare, l'impiego degli OLED nella Fotobiomodulazione (PBM), una pratica terapeutica che utilizza lunghezze d'onda nel visibile e nel vicino infrarosso per stimolare i processi di riparazione cellulare, promette di superare le barriere delle tecnologie attuali.

Questa tesi si pone come scopo indagare l'utilizzo di dispositivi OLED in ambito biomedicale, soprattutto nella pratica clinica della fotobiomodulazione, ponendo un accento sulla loro versatilità di impiego in dispositivi medici sia indossabili, come patch idrocolloidal, capaci dunque di integrare la terapia direttamente nella quotidianità del paziente, sia in dispositivi impiantabili, come cateteri duodenali, grazie alle loro caratteristiche intrinseche di struttura e fabbricazione.

Per farlo, ne viene analizzata la struttura e il funzionamento a livello elettronico, a partire dal singolo diodo a emissione di luce inorganico (LED), la cui struttura e il funzionamento sono simili, per poi descrivere l'architettura dell'OLED, il meccanismo basato su livelli discreti (HOMO e LUMO) e orbitali π coniugati, le proprietà ottiche e i materiali organici chiave, nonché i metodi di fabbricazione generici per gli OLED, così come per i substrati flessibili e gli incapsulamenti che possono differire a seconda dell'applicazione specifica.

1. LA FOTOBIMODULAZIONE (PBM)

La Fotobiomodulazione (PBM), storicamente definita in letteratura scientifica come *Low-Level Laser (Light) Therapy* (LLLT), identifica una modalità terapeutica non invasiva, sicura e non termica, basata sull'interazione tra radiazioni luminose a bassa potenza e sistemi biologici. A differenza delle applicazioni laser ad alta potenza comunemente impiegate in ambito chirurgico per scopi ablativi o di taglio, la PBM sfrutta densità di energia e irradianze estremamente contenute: il principio cardine non risiede pertanto nella generazione di calore indotta dalla luce, bensì in una vera e propria stimolazione fotochimica in grado di alterare e modulare l'attività metabolica cellulare.

L'efficacia terapeutica della PBM si realizza prevalentemente all'interno di una specifica regione dello spettro elettromagnetico, nota come "finestra terapeutica", che spazia dalle lunghezze d'onda del rosso a quelle del vicino infrarosso (NIR), indicativamente tra i 600 nm e i 1100 nm. In questo intervallo, la radiazione luminosa mostra una ridotta attenuazione energetica, poiché l'assorbimento da parte dei principali cromofori competitivi tissutali, quali l'acqua, l'emoglobina, il collagene e le proteine plasmatiche, risulta debole, consentendo alla luce di penetrare nei tessuti biologici e raggiungere i bersagli cellulari profondi.

1.1 Il meccanismo d'azione

Il meccanismo d'azione fondamentale della PBM trova una solida spiegazione a livello biochimico e mitocondriale e il processo si articola secondo una cascata di eventi sequenziali, come visibile in figura 1.1, originati dall'assorbimento dei fotoni da parte di specifici accettori foto-sensibili intracellulari, chiamati cromofori mitocondriali. La risposta biologica viene innescata in prima istanza dall'assorbimento della luce rossa e NIR da parte dei cromofori mitocondriali; tra questi, il principale fotoaccettore è stato ampiamente identificato nella Citocromo c Ossidasi (CCO) [1], un enzima transmembrana che costituisce il complesso terminale (Complesso IV) della catena di trasporto degli elettroni attraverso la membrana mitocondriale interna. L'energia fotonica eccita i centri metallici di rame e ferro della CCO, accelerando il turnover enzimatico, ovvero il processo di sintesi e degradazione degli enzimi all'interno delle cellule, e ottimizzando il flusso elettronico lungo la catena respiratoria. Questa attivazione e stimolazione della CCO determinano un immediato incremento del potenziale di membrana mitocondriale, un surplus energetico che si traduce in un significativo aumento della

sintesi di adenosina trifosfato (ATP) da parte dell'enzima ATP sintasi. L'incremento della disponibilità di ATP fornisce alle cellule l'energia metabolica necessaria per accelerare i processi di riparazione cellulare, sintesi proteica e replicazione mitotica.

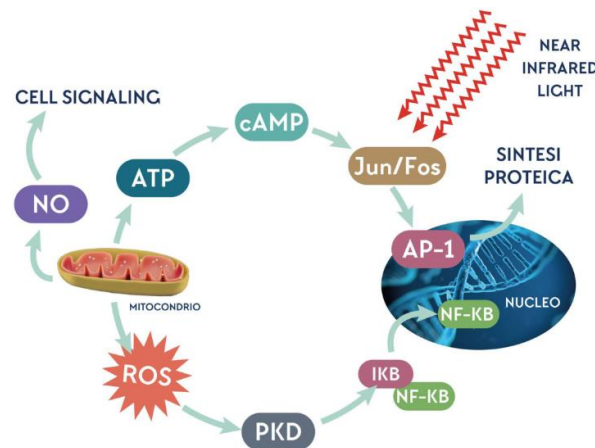


Figura 1.1: Illustrazione dell'assorbimento fotonico e produzione ATP. Tratta da "La Fotobiomodulazione", topintermediazioni.it

Parallelamente a questo incremento energetico, l'assorbimento fotonico induce una transitoria e controllata modulazione nella produzione di specie reattive dell'ossigeno (ROS), visibile in figura 1.2. Mentre un accumulo massivo di ROS genera stress ossidativo e danno biologico, un rilascio moderato indotto dalla luce agisce come un potente messaggero secondario, capace di attivare vie di segnalazione intracellulari e fattori di trascrizione nucleare responsabili della sopravvivenza cellulare e delle risposte omeostatiche.

Allo stesso tempo, l'eccitazione della Citocromo c Ossidasi favorisce la fotodissociazione dell'ossido nitrico (NO) precedentemente legato al sito attivo dell'enzima (figura 1.2). Infatti, in condizioni di stress o sofferenza cellulare, l'NO tende a legarsi alla CCO inibendo la respirazione cellulare; la radiazione luminosa ne provoca il distacco, ripristinando la corretta attività mitocondriale. Una volta libero, l'ossido nitrico diffonde nello spazio extracellulare agendo come un potente vasodilatatore locale, il che incrementa in modo significativo la perfusione microvascolare, l'apporto di ossigeno e il drenaggio dei fattori infiammatori nel sito biologico trattato.

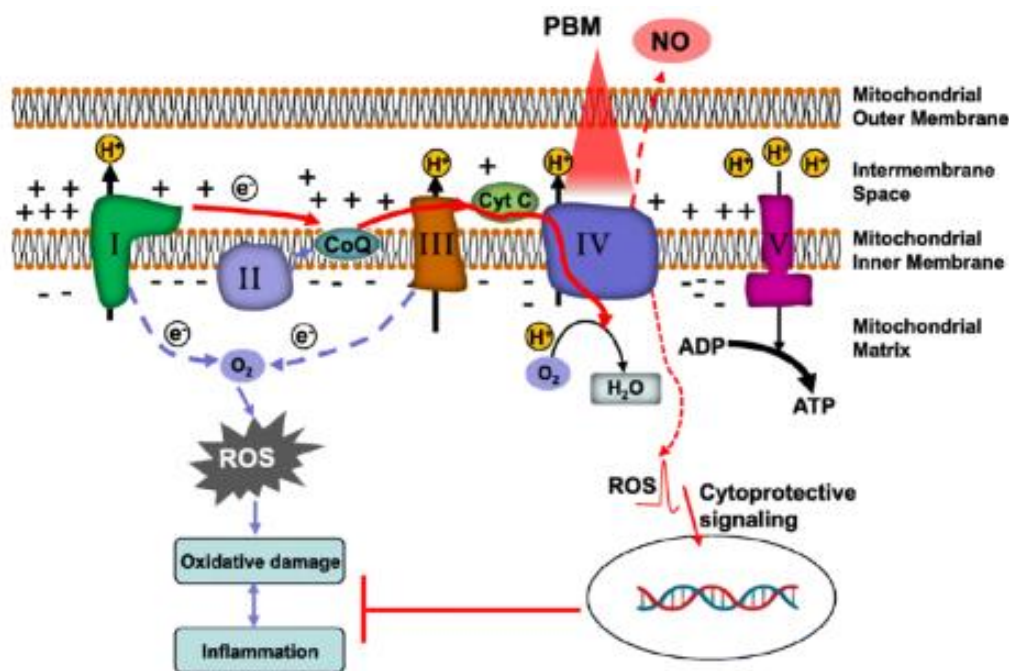


Figura 1.2: Meccanismi primari alla base della protezione dei mitocondri attraverso la PBM. Tratto da Yang, Youngblood, Wu et al., 2020, p 13

In sintesi, la PBM si configura come un fine modulatore biologico che, convertendo l'energia luminosa in energia chimica e molecolare, innesca una complessa serie di risposte trasduzionali a cascata, le quali determinano modificazioni positive del fenotipo cellulare, stimolano la proliferazione, regolano i geni dell'infiammazione e promuovono la rigenerazione e la sopravvivenza dei tessuti, ponendo le basi biologiche per i molteplici utilizzi clinici.

1.2 Principali applicazioni cliniche e ambiti terapeutici

L'ampio spettro di risposte molecolari e cellulari innescate dalla fotobiomodulazione giustifica la sua progressiva diffusione in molteplici e differenti specialità cliniche. Le proprietà antinfiammatorie, analgesiche e spiccatamente rigenerative della metodica hanno guidato la ricerca verso lo sviluppo di protocolli terapeutici mirati, consolidando il ruolo della PBM sia come trattamento autonomo sia come terapia di supporto adiuvante. [2]

Tra gli ambiti di maggiore interesse scientifico e applicativo spicca senza dubbio la dermatologia, con particolare riferimento ai processi di rigenerazione tissutale e alla riparazione delle lesioni cutanee. [3] A livello cellulare, la PBM esercita un'azione stimolante diretta sulla proliferazione e sulla migrazione dei fibroblasti, elementi cellulari cardine nella sintesi del collagene e nella deposizione della matrice extracellulare, accelerando in modo significativo i

tempi di chiusura e cicatrizzazione delle ferite. [2] Questo effetto si rivela di fondamentale importanza nel trattamento delle patologie metaboliche sistemiche, come il diabete mellito, in cui la guarigione delle ulcere croniche agli arti inferiori rappresenta una delle complicanze più severe e di difficile risoluzione clinica. Oltre alla riparazione delle lesioni, la PBM trova ampio spazio in dermatologia estetica per il ringiovanimento cutaneo, la riduzione delle cicatrici, il trattamento dell'acne vulgaris e la gestione di patologie infiammatorie croniche recalcitranti come la psoriasi, sfruttando la capacità delle specifiche lunghezze d'onda di penetrare nei diversi strati del derma e ripristinare l'omeostasi cellulare.

Un secondo e rilevante filone clinico è rappresentato dalla gestione del dolore e dal trattamento dei disturbi a carico del sistema muscoloscheletrico. In questo contesto, l'efficacia della terapia si esplica attraverso una duplice azione, focalizzata contemporaneamente sulla riduzione locale della sintesi dei mediatori pro-infiammatori e sull'induzione di un effetto analgesico diretto sulle terminazioni nervose nocicettive. L'applicazione della PBM mostra eccellenti riscontri clinici sia nelle patologie articolari degenerative croniche, quale l'osteoartrite, sia nelle fasi acute associate ai decorsi post-operatori di interventi ortopedici invasivi, come l'artroplastica di ginocchi. In tali scenari, la stimolazione fotonica riduce l'edema, attenua lo stato infiammatorio dei tessuti periarticolari e favorisce il recupero funzionale precoce dell'articolazione, offrendo un'alternativa sicura e un valido supporto alla terapia farmacologica analgesica convenzionale, spesso gravata da effetti collaterali sistemici.

Infine, le frontiere più recenti e promettenti della PBM si rivolgono all'ambito neurologico e alla neuroprotezione. [2] Attraverso l'irradiazione transcranica, la luce nel vicino infrarosso è in grado di attraversare le strutture ossee della scatola cranica per raggiungere la corteccia cerebrale, dove induce un incremento della produzione di energia metabolica e stimola il rilascio di fattori neurotrofici. Questa interazione si traduce in un aumento del flusso sanguigno e della perfusione microvascolare regionale, promuovendo i meccanismi di riparazione e di plasticità sinaptica all'interno del sistema nervoso centrale. Le evidenze cliniche emergenti indicano potenziali benefici nel trattamento di pazienti affetti da lesioni cerebrali di natura traumatica o da esiti di insulti ischemici acuti e gravi sindromi depressive, aprendo prospettive terapeutiche di grande impiego clinico nel contrastare la neurodegenerazione e nel supportare il recupero cognitivo.

1.3 Limiti delle sorgenti tradizionali nella PBM

Nonostante il consolidato successo clinico e la solida validazione scientifica dei meccanismi biologici della fotobiomodulazione, l'effettiva traslazione di questa terapia nella pratica medica quotidiana su larga scala incontra severi ostacoli, principalmente imputabili ai limiti strutturali e tecnologici delle sorgenti luminose convenzionali. Storicamente, i dispositivi impiegati per la PBM si dividono in sistemi laser a bassa potenza e diodi a emissione di luce di tipo inorganico tradizionale. Entrambe le tecnologie, pur garantendo l'emissione delle lunghezze d'onda necessarie all'interno della finestra terapeutica, presentano forti criticità geometriche e operative che ne limitano l'efficacia, l'ergonomia e l'aderenza terapeutica da parte del paziente.

Il primo limite sostanziale risiede nella natura rigida e ingombrante di tali apparecchiature. La maggior parte dei dispositivi clinici attuali si configura sotto forma di manipoli manuali, che richiedono la presenza costante di personale sanitario per l'intera durata della sessione, oppure di pannelli rigidi e cabine di irraggiamento fisse. Questa configurazione vincola il paziente a frequentare regolarmente strutture ospedaliere o centri ambulatoriali specializzati, rendendo i protocolli terapeutici cronici estremamente dispendiosi in termini di tempo e costi, e riducendo drasticamente la compliance nei trattamenti a lungo termine, come la cura delle ulcere diabetiche o la riabilitazione neuromuscolare.

A questa problematica logistica si aggiunge un vincolo fisico intrinseco alle sorgenti tradizionali, ovvero la non-uniformità dell'irraggiamento. Sia i laser che i LED inorganici operano come sorgenti luminose puntiformi. Quando la luce viene proiettata su una superficie biologica complessa, tridimensionale e geometricamente irregolare come il corpo umano, la distribuzione dell'energia fotonica risulta fortemente disomogenea. Si generano così picchi di irradianza concentrati in corrispondenza del centro del fascio luminoso e zone d'ombra periferiche in cui il dosaggio terapeutico non viene raggiunto. Come evidenziato da Ventura e Mo [3], l'incapacità delle sorgenti puntiformi tradizionali di fornire un'irradiazione uniforme su superfici biologiche irregolari rappresenta uno dei principali ostacoli all'efficacia clinica e alla riproducibilità della terapia fuori dall'ambiente clinico. Poiché l'efficacia della PBM risponde a una finestra bifasica dose-risposta, secondo cui un'energia insufficiente non produce effetti e un'energia eccessiva può causare risposte biologiche inibitorie o dannose, l'impossibilità di garantire una dose omogenea su tutta l'area bersaglio rappresenta un forte limite terapeutico.

Infine, la gestione termica costituisce un ulteriore elemento di criticità per i dispositivi a semiconduttore inorganico. L'efficacia della PBM richiede la somministrazione di densità

energetiche precise in tempi definiti, il che costringe i LED tradizionali e i laser a operare a regimi di potenza che generano una quantità significativa di calore residuo nel punto di emissione. Per evitare che questo calore si trasmetta ai tessuti biologici, provocando surriscaldamenti localizzati o ustioni termiche deleterie per i processi di guarigione, i dispositivi devono essere equipaggiati con sistemi di raffreddamento attivi o passivi, come ventole o dissipatori metallici. Questi componenti aumentano inevitabilmente il peso, il rumore e le dimensioni dell'apparecchio, precludendo qualsiasi forma di miniaturizzazione.

Proprio per superare la mancanza di flessibilità, l'ingombro e la disomogeneità d'irraggiamento delle sorgenti puntiformi, la bioingegneria moderna sta indirizzando la propria ricerca verso lo sviluppo di sistemi e dispositivi indossabili direttamente a contatto con la cute. In questo scenario di transizione tecnologica si colloca l'introduzione dei diodi organici a emissione di luce, la cui natura intrinsecamente flessibile e l'emissione luminosa planare di superficie promettono di rivoluzionare l'approccio clinico alla Fotobiomodulazione.

2. DIODI LED: STRUTTURA E FUNZIONAMENTO

Il termine OLED vuole andare a identificare tutti i tipi di LED (light emitting diode) costituiti da materiali organici, invece che dai classici semiconduttori inorganici. Nonostante non siano dei veri e propri diodi, vengono chiamati in questo modo per il loro funzionamento, in particolare per la conduzione unidirezionale che consegue alla natura monopolare degli strati organici che li compongono, solitamente tipica dei diodi.

Nonostante abbiano caratteristiche notevolmente diverse, dovute proprio alla natura dei materiali utilizzati nella fabbricazione, condividono il principio fisico della ricombinazione radiativa dei portatori di carica.

Per comprendere dunque il funzionamento degli OLED, è necessario soffermarsi sul capostipite della famiglia tecnologica dei dispositivi che sfruttano l'elettroluminescenza come meccanismo fisico di funzionamento.

2.1 Diodo a emissione di luce inorganico

Il diodo a emissione di luce (LED, *Light Emitting Diode*) rappresenta l'evoluzione tecnologica dei sistemi di illuminazione e segnalazione a stato solido. A differenza delle sorgenti tradizionali, il LED inorganico sfrutta le proprietà quantomeccaniche dei materiali semiconduttori per convertire l'energia elettrica direttamente in radiazione luminosa attraverso un processo di elettroluminescenza.

Con *elettroluminescenza*, come già accennato in precedenza, si intende un meccanismo di ricombinazione a coppie dei portatori di cariche, ovvero gli elettroni (e^-) e le lacune (h^+), che porta ad un'emissione di radiazione dello spettro del visibile.

In generale nei materiali inorganici, per poter condurre, si sfrutta il principio fisico della transizione elettronica, che comporta la transizione di un elettrone da uno stato stazionario ad un altro. Quando viene fornita energia, che può essere sotto forma di assorbimento luminoso, energia termica o l'applicazione di un campo magnetico, un elettrone che si trova inizialmente in banda di valenza (descritta dall'energia E_V , cioè la massima energia acquisibile in questa regione) acquisisce l'energia necessaria a superare il band gap, la banda proibita, che lo separa dalla banda di conduzione (descritta dall'energia E_C , ovvero la minima energia per entrare in questa regione), dove può avvenire l'effettiva conduzione elettrica. L'elettrone eccitandosi passa quindi in banda di conduzione, lasciando dietro di sé una lacuna in banda di valenza. La

ricombinazione avviene ad opera di un elettrone della banda di conduzione con energia vicina a E_C che decade nella banda di valenza, dove si ricongiunge con una lacuna con energia vicina a E_V . Questo decadimento provoca un eccesso di energia e il meccanismo di rilascio di tale energia può essere di tipo radiativo o meno.

La ricombinazione radiativa è quella che permette di emettere energia sotto forma di fotone luminoso e quindi di ottenere una radiazione luminosa sfruttabile nei dispositivi di cui si sta trattando: questo è possibile se il salto che l'elettrone compie per ricombinarsi con la lacuna è diretto e dunque si ha massima emissione di energia. Per ogni ricombinazione, si ha un'emissione di un fotone che ha energia pari alla differenza tra i due livelli energetici fra i quali avviene la transizione elettronica, come è visibile in figura 2.1.

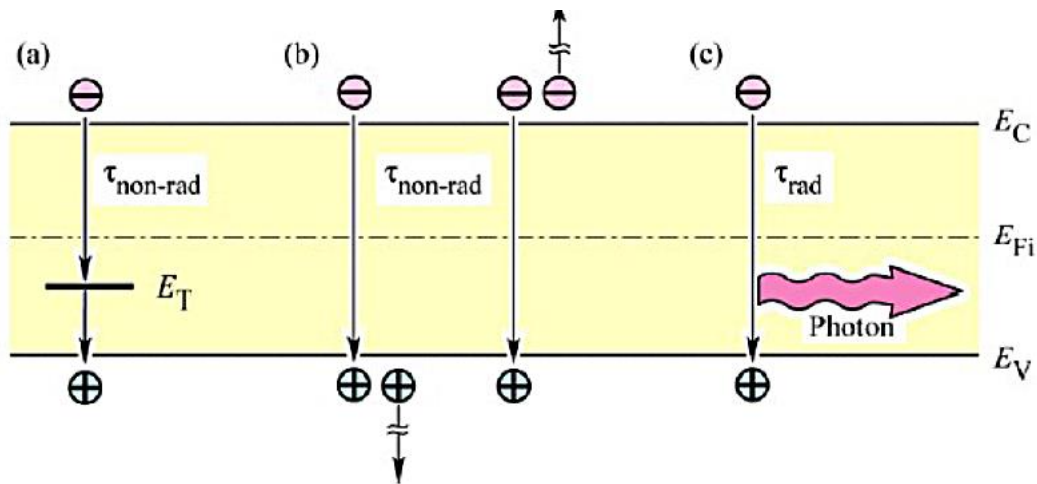


Figura 2.1: Diagramma della banda che illustra la ricombinazione: caso (a) ricombinazione non radiativa, caso (c) ricombinazione radiativa. *Light Emitting Diodes, Second edition by E. F. Schubert (Cambridge University Press, 2006). [4]*

In generale, l'energia di un fotone è descritta dalla relazione che la lega alla sua frequenza tramite la costante di Planck, dove la frequenza può essere intesa come il rapporto tra la velocità della luce e la lunghezza d'onda della radiazione. Tale relazione è chiamata *relazione di Planck-Einstein*:

$$E = \nu \cdot h = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

La relazione soprascritta è fondamentale ai fini di questa trattazione poiché, come verrà discusso in seguito, lo spettro di emissione di un fotone, e quindi la sua lunghezza d'onda caratterizzante, è legato ad una quantità energetica prossima all'energia del band gap.

L'intensità luminosa della radiazione, invece, è determinata dal *rateo* o *tasso temporale* che descrive il numero di coppie elettrone-lacuna ricombinate nell'unità di tempo e di volume:

$$R = B(n \cdot p - n_i^2)$$

dove n rappresenta la concentrazione di elettroni, p la concentrazione di lacune e n_i^2 la concentrazione intrinseca di elettroni in banda di conduzione nel semiconduttore.

Maggiore è il rateo, maggiore è il flusso fotonico e, di conseguenza, la luminosità della radiazione: per avere un rateo maggiore, deve essere favorita la compresenza di elettroni e lacune, affinché avvenga il maggior numero di ricombinazioni per unità di tempo e di volume.

D'altra parte, la ricombinazione non radiativa non dà luogo a emissione di luce poiché l'elettrone decade passando per livelli energetici intermedi. Compiendo più salti energetici, caratterizzati da ampiezza ridotta; quello che succede è che il salto energetico tra i livelli in cui decade l'elettrone non è sufficientemente elevato da poter produrre una radiazione luminosa. Ciò si verifica quando il cristallo del materiale utilizzato non è ideale, ma contaminato da altri materiali: quelli più problematici in questo senso sono i metalli, soprattutto quelli pesanti, come ad esempio l'oro. Quando il semiconduttore è contaminato, si creano dei livelli intermedi in banda proibita, definiti livelli "trappola" (E_T) poiché l'elettrone ne è attratto: decadendo prima in questi livelli, l'energia emessa nel salto non viene emessa come radiazione, ma viene ceduta al reticolo del cristallo semiconduttore sotto forma di energia termica, mentre la ricombinazione con la lacuna avviene solamente con un ulteriore salto dal livello E_T alla banda di valenza (E_V), a cui consegue un'ulteriore dissipazione di energia termica.

In generale, un diodo è un componente elettronico a due terminali (anodo e catodo) che agisce come una valvola di non ritorno per la corrente elettrica (figura 2.2). Quando è attivo, si dice che è polarizzato in diretta e cioè il flusso elettronico è unidirezionale, a partire dall'anodo verso il catodo: affinché questo avvenga, l'anodo deve avere tensione positiva rispetto al catodo.

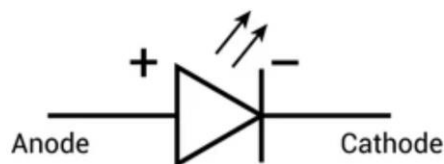


Figura 2.2: simbolo circuitale di un generico diodo LED.

Nel caso del LED, esso emette luce quando è attraversato da una forte corrente; il suo comportamento è descritto dalla caratteristica tensione-corrente tipica del diodo:

$$I = I_s(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1)$$

Questa equazione mette in gioco diversi fattori, primo tra tutti la corrente di saturazione inversa I_s , che rappresenta una piccola corrente di perdita del diodo quando è polarizzato inversamente e ne determina la velocità di inizio conduzione; questa dipende da fattori geometrici e proprietà costruttive del dispositivo.

La V all'esponente poi indica la tensione applicata, cioè la differenza di potenziale ai capi del diodo fornita da un generatore esterno.

Il rapporto $k_B T/q$ è anche sostituibile con V_T , ovvero la tensione termica: per valori della temperatura intorno ai 300 K si assume un valore di circa 25-26 mV.

Infine, l'esponenziale sancisce che la dipendenza tra corrente e tensione non è di tipo lineare, ma per l'appunto esponenziale; dunque, una piccola variazione di tensione fa variare notevolmente il valore della corrente.

Il colore della luce emessa dal diodo e la sua tensione di soglia per la conduzione dipendono dal materiale semiconduttore utilizzato: in base al materiale impiegato, cambia la dimensione del band gap e dunque l'energia necessaria agli elettroni per passare in banda di conduzione. Ad esempio, un LED che emette luce blu richiede una tensione di accensione superiore rispetto a un LED che emette rosso poiché i fotoni blu possiedono un'energia maggiore.

Un parametro critico è la *potenza dissipata*, definita come:

$$P = V \cdot I$$

Data questa relazione, si stabilisce che a parità di corrente un LED che richiede una tensione di accensione maggiore (tipicamente sono quelli a corta lunghezza d'onda) tende ad una dissipazione di potenza maggiore.

Le proprietà fotometriche tengono conto della sensibilità dell'occhio umano alle differenti lunghezze d'onda, dunque la fotometria pesa la densità spettrale di potenza $P_{opt}(\lambda)$ con una funzione peso $V(\lambda)$, che rappresenta quanto l'occhio sia sensibile a ogni valore di lunghezza d'onda. Da ciò si ricava la definizione di *flusso luminoso*

$$F_L = \int_0^\infty P_{opt}(\lambda) V(\lambda) d\lambda$$

che viene misurato in Lumen (lm) e vale 1 per la lunghezza d'onda a cui l'occhio umano è più sensibile. Per tenere conto della sensibilità dell'occhio si fa riferimento alle curve di sensibilità, visibili in figura 2.3.

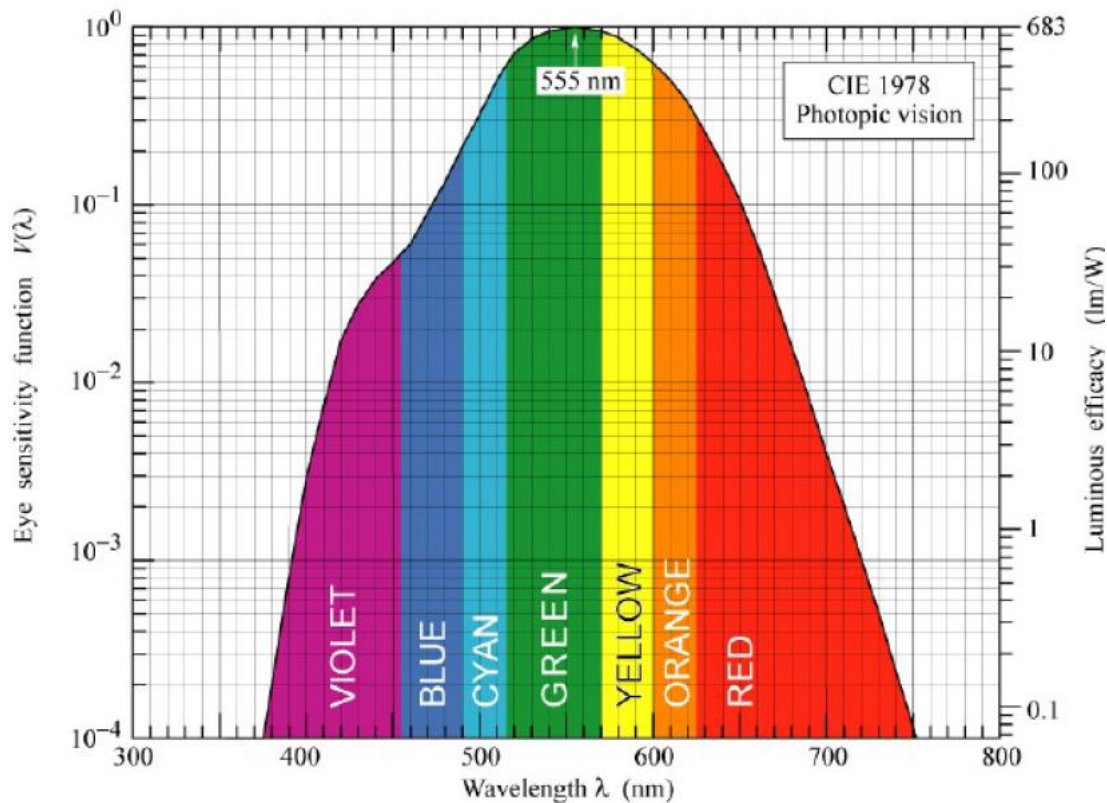


Figura 2.3: Grafico delle curve di sensibilità. [4]

Per valutare invece in maniera quantitativa l'efficienza di un diodo LED, si utilizzano le FOM, ovvero le figure di merito che servono a descrivere l'efficienza del dispositivo nel convertire energia elettrica in luce visibile. L' Efficienza Quantica Interna (IQE) è descritta come il rapporto tra il numero di fotoni emessi nella regione attiva e il numero di elettroni iniettati nel LED ogni secondo:

$$IQE = \eta_{int} = \frac{\text{n° of electrons emitted from active region per second}}{\text{n° of electrons injected into the LED per second}}$$

Indica dunque quanti elettroni iniettati vengono effettivamente convertiti in luce. Una volta creato il fotone, questo deve uscire dal materiale semiconduttore, che spesso si comporta come uno specchio a causa dell'alto indice di rifrazione. Per misurare l'efficienza di estrazione viene definita l'Efficienza di Estrazione come il rapporto tra il numero di fotoni emessi al secondo nello spazio libero e il numero di fotoni emessi dalla regione attiva al secondo:

$$\eta_{extracion} = \frac{n^{\circ} \text{ of photons emitted into free space per second}}{n^{\circ} \text{ of photons emitted from active region per second}}$$

che di fatto misura la quantità di luce prodotta internamente che riesce ad essere emessa all'esterno senza essere riassorbita o riflessa. Se si combinano insieme questi due parametri moltiplicandoli, si ottiene l'Efficienza Quantica Esterna (EQE) che rappresenta di fatto l'efficienza complessiva in termini di bilancio delle particelle nell'unità di tempo (elettroni in ingresso al diodo e fotoni emessi nello spazio libero):

$$EQE = \eta_{int} \cdot \eta_{extracion} = \frac{n^{\circ} \text{ of photons emitted into free space per second}}{n^{\circ} \text{ of electrons injected into the LED per second}}$$

Se si è interessati invece all'efficienza energetica vera e propria, si deve prendere in considerazione l'Efficienza di Potenza, definita come il rapporto tra la potenza luminosa in uscita e la potenza elettrica in ingresso:

$$\eta_{power} = \frac{P_{light-out}}{V \cdot I}$$

In generale un LED ideale dovrebbe avere un'alta IQE (possibile grazie ad un ottimo materiale), una elevata efficienza di estrazione (data dalla forma e lente) e dunque, di conseguenza, un'elevata efficienza di potenza e luminosa.

La struttura fondamentale di un LED inorganico è basata sulla giunzione p-n. Essa è costituita dall'unione di due regioni di materiale semiconduttore (tipicamente composti dei gruppi III-V come GaAs, GaP o GaN) opportunamente drogati: una regione di tipo *n*, ricca di elettroni in banda di conduzione, e una di tipo *p*, ricca di lacune in banda di valenza. Quando la giunzione viene polarizzata, la barriera energetica che separa gli elettroni (in zona *n*) e le lacune (in zona *p*) si abbassa e ne consegue che gli elettroni tendono a diffondere dalla zona *n* alla zona *p*, mentre le lacune nel verso opposto, dando origine a una corrente di diffusione. Si viene così a verificare una compresenza di elettroni e lacune, condizione ideale per il verificarsi della ricombinazione dei portatori e dunque per l'emissione fotonica, che è esattamente lo scopo del dispositivo.

Per aumentare l'efficienza quantica interna devono avvenire due eventi: il primo è l'aumento della ricombinazione radiativa mediante l'impiego di eterostrutture che favoriscano il confinamento dei portatori e la loro ricombinazione (almeno 2 materiali e 3 regioni) per la costruzione della giunzione p-n; il secondo è la diminuzione delle ricombinazioni non radiative, intervenendo sui difetti del cristallo e limitando la temperatura a cui opera la giunzione. In entrambi i casi, la soluzione più appropriata è sostituire quella che è definita *omogiunzione*, ovvero la tipologia più elementare di giunzione realizzata con un solo materiale semiconduttore, con l'*eterogiunzione*, che è più complessa e realizzata con diversi materiali.

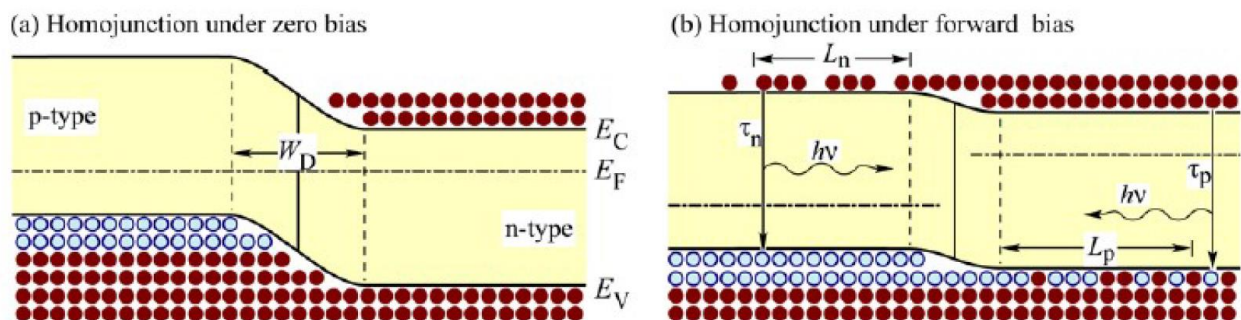


Figura 2.4: Illustrazione della diffusione di elettroni e lacune in una struttura a omogiunzione, in un caso senza polarizzazione (a) e nell'altro in presenza di polarizzazione diretta (b). [4]

In Figura (2.4), entrambe le immagini (a) e (b) rappresentano un'omogiunzione, mentre differiscono per il tipo di polarizzazione. Il caso (a) si riferisce a polarizzazione nulla, per cui gli elettroni della zona n e le lacune della zona p sono separati da una barriera fisica naturale data dalla barriera di energia potenziale di equilibrio. Nel caso (b), invece, è presente una polarizzazione diretta: affinché ci sia una polarizzazione diretta i terminali devono essere collegati in modo che il polo positivo della batteria sia dal lato p (anodo) della giunzione, mentre il polo negativo della batteria sia dal lato n (catodo). In questo modo il polo positivo spinge le lacune verso la zona n, mentre il polo negativo spinge gli elettroni in zona p, per cui i portatori di carica diffondono oltre la giunzione permettendo una compresenza e, pertanto, la possibilità di ricombinazione. Il problema di questa struttura è dato dal fatto che l'area di ricombinazione è molto ampia, per cui elettroni e lacune percorrono distanze molto grandi, chiamate distanze di diffusione L_n e L_p : il risultato è che i portatori si disperdono in quest'area così grande, ed essendo molto sparsi, la probabilità che si ricombinino emettendo un fotone è molto bassa.

(c) Heterojunction under forward bias

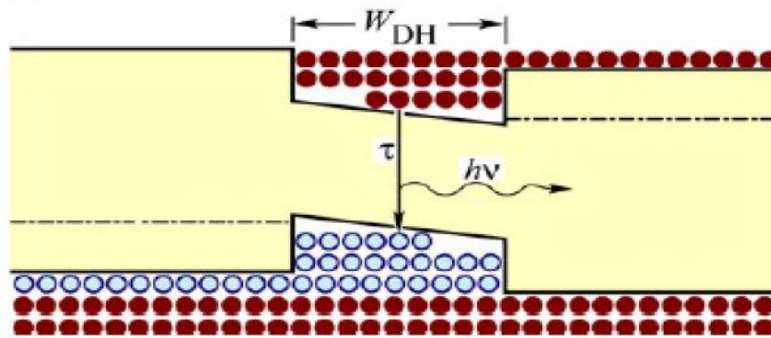


Figura 2.5: Illustrazione della diffusione di elettroni e lacune nel caso dell'utilizzo di una doppia eterogiunzione. [4]

In figura 2.5, invece, è rappresentata una doppia eterogiunzione, quindi il diodo è realizzato con una successione di strati sovrapposti costituiti da materiali caratterizzati da band gap diversi. Questa struttura fa sì che la regione con band gap più stretto si comporti come una vera e propria “buca di potenziale” per i portatori di carica: quando il dispositivo è polarizzato in diretta, i portatori tendono a diffondere verso la regione opposta a quella in cui si trovano, ma vengono intrappolati nelle buche. Una volta che elettroni e lacune si trovano intrappolati in questa regione centrale molto stretta, la loro elevata concentrazione volumetrica è tale da favorire la ricombinazione: questo comporta un aumento dell'Efficienza Quantica Interna (IQE) poiché quasi ogni elettrone iniettato produce un fotone luminoso e, di conseguenza, aumenta anche l'Efficienza Quantica Esterna (EQE) cioè la luce emessa all'esterno viene incrementata.

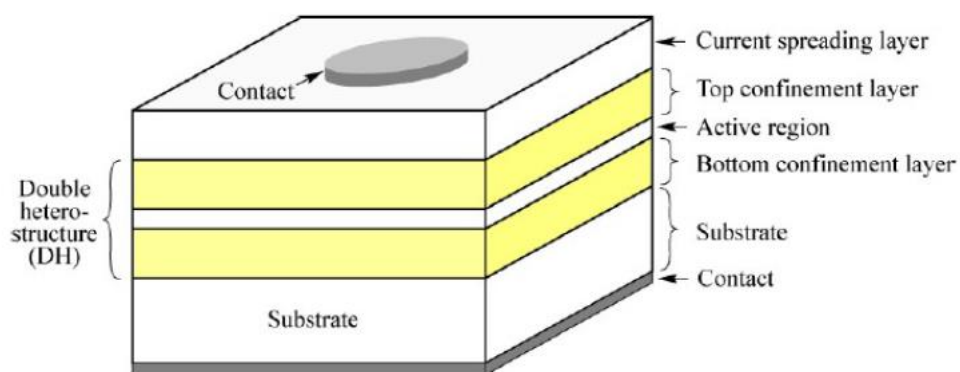


Figura 2.6: Illustrazione di una doppia eterostruttura costituita da una regione attiva a bulk o a pozzo quantico e da due strati di confinamento. [4]

Ad oggi la tipologia di LED più utilizzata è quella che adotta multiple eterogiunzioni come mostrato in figura 2.6, in particolar modo si utilizza un materiale con band gap più piccolo per lo strato attivo, circondato da materiali con band gap maggiori, in modo che la sovrapposizione

crei multiple buche di potenziale, dove i portatori restino intrappolati per aumentare la probabilità di ricombinazione: ciò permette un aumento di efficienza di conversione da energia elettrica a energia luminosa, quindi una maggior emissione di luce senza eccessive dispersioni di calore. Dal punto di vista del processo di fabbricazione, certamente ne consegue una maggior complessità, perché servono strutture multistrato per ottenere la struttura più favorevole.

Anche nel caso dell'utilizzo di una struttura con molteplici eterogiunzioni, il LED non è efficiente al 100% a causa della cosiddetta “fuga di portatori”. Questo è un fenomeno causato dalla differenza di energia posseduta dagli elettroni e dalla profondità limitata della buca di potenziale. In particolare, gli elettroni con un'elevata energia termica riescono a superare fisicamente la barriera della buca di potenziale, diffondendo oltre senza ricombinarsi con le lacune (figura 2.7). Per determinare la quantità di elettroni che hanno superato il gap energetico, si definisce la *densità di portatori persi*:

$$\eta_{loss} = \int_{\Delta E_C}^{\infty} g_C(E) \cdot f(E) dE \approx N_C \cdot e^{-\frac{(E_C - E_{Fn})}{k_B T}}$$

Questa relazione stabilisce la dipendenza esponenziale della quantità di elettroni “in fuga” dalla temperatura e dall'altezza della barriera energetica: più la temperatura aumenta o minore è l'altezza della barriera e maggiore sarà la densità di portatori persi.

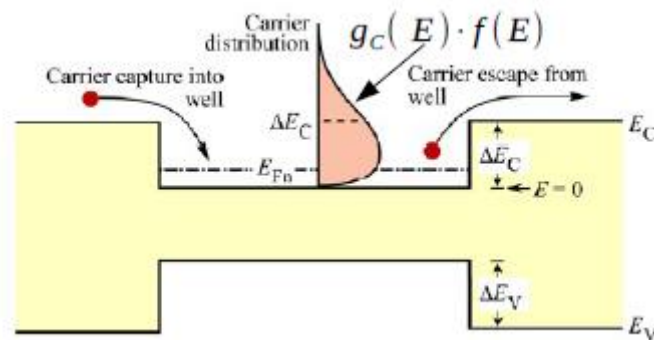


Figura 2.7: Illustrazione della cattura e della fuga dei portatori di carica in una doppia eterogiunzione. [4]

Il grafico riportato in seguito (figura 2.8) evidenzia che l'aggiunta di più pozzi quantici migliora drasticamente le prestazioni dei LED, mostrando l'intensità ottica, e quindi la quantità di luce emessa, in relazione alla corrente del diodo, cioè la quantità di energia elettrica entrante. Si nota che a parità di corrente, un LED con numero di pozzi maggiore produce molta più luce di un diodo che ne ha di meno. Inoltre il grafico mette in luce che all'aumentare del numero di buche

di potenziale, la curva si avvicina sempre più alla linea tratteggiata del “Perfect isotropic emitter”, che rappresenta il comportamento ideale di un dispositivo che è tipicamente lineare. Questo accade perché nel caso di utilizzo di un solo pozzo, se la corrente del dispositivo aumenta, si satura lo spazio e quindi i portatori in eccesso “scappano” senza produrre luce: questo fenomeno è chiamato *carrier overflow* e può essere ovviato aggiungendo più buche di potenziale e quindi più volume in cui può avvenire la ricombinazione, aumentando così l’IQE (efficienza quantica interna) e di conseguenza l’EQE (efficienza quantica esterna).

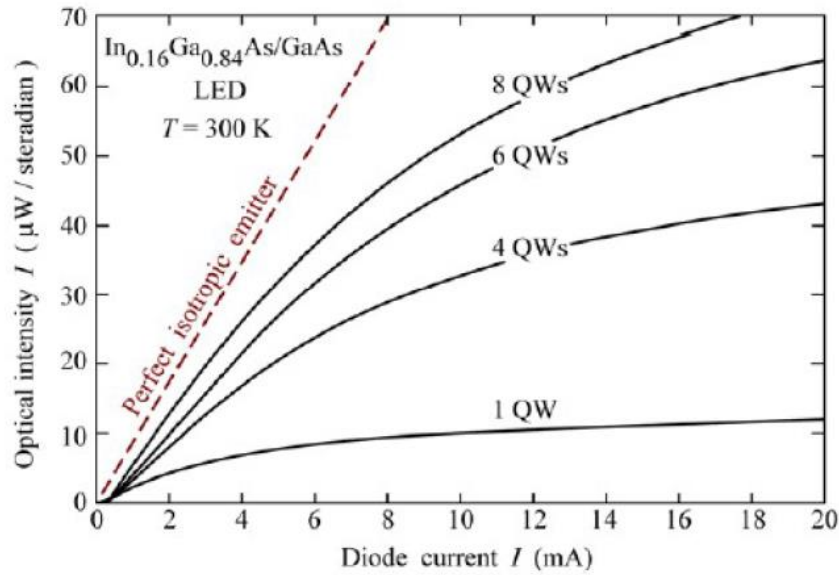


Figura 2.8: Intensità ottica emessa da LED composto in $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As} / \text{GaAs}$ con regioni attive costituite da uno, quattro, sei e otto pozzi quantici e intensità teorica di un emettitore isotropo perfetto (linea tratteggiata) (da Hunt et al., 1992).

L’intensità luminosa è limitata dalla probabilità di occupazione, approssimata dalla distribuzione di Boltzmann, nel caso in cui $E \gg E_g$, mentre è limitata dalla densità degli stati se $E \approx E_g$, dove:

$$g_J(E) \propto \sqrt{E - E_g}$$

è la densità degli stati,

$$f(E) \approx e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

è la probabilità di occupazione e

$$I_{lum}(E) \approx \sqrt{E - E_g} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

è lo spettro dell'intensità luminosa.

Come si può notare dalla figura 2.9, la distribuzione dell'emissione spettrale assume la forma di una campana che ha altezza massima in corrispondenza di: $E_{max} = E_g + 0.5 k_B T$

Inoltre si nota come la maggior parte della distribuzione sia stretta in un intervallo piuttosto ridotto, che è chiamato FWHM (Full Width at Half Maximum), il cui valore è piccolo rispetto alla lunghezza d'onda massima del picco: questo significa che l'intervallo delle lunghezze d'onda emesse è molto minore in proporzione alla lunghezza d'onda centrale e dunque che il LED può essere considerato una sorgente di luce quasi monocromatica.

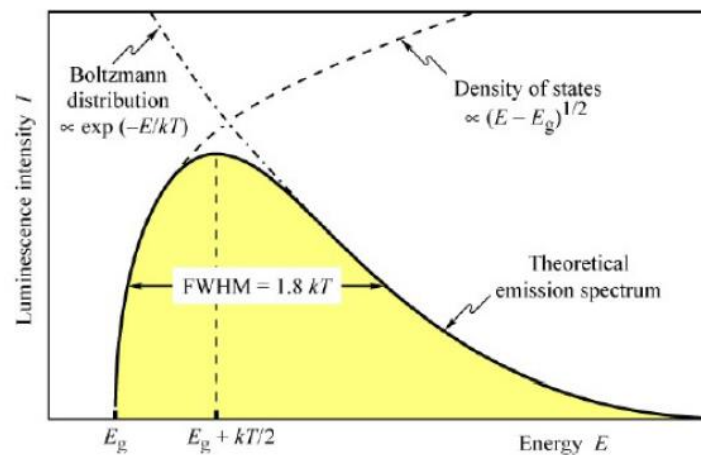


Figura 2.9: Spettro di emissione teorico di un LED. [4]

Dunque, sulla base di quanto detto, ciò che stabilisce il colore della luce emessa dal LED è l'ampiezza del bandgap del semiconduttore di tipo III-V gruppo utilizzato per la realizzazione della regione attiva del LED: in base alla lunghezza d'onda di emissione, lo spettro cromatico del led può essere blu (intorno ai 470 nm), verde (con λ circa 525nm) e rosso (intorno ai 625nm), come illustrato in figura 2.10

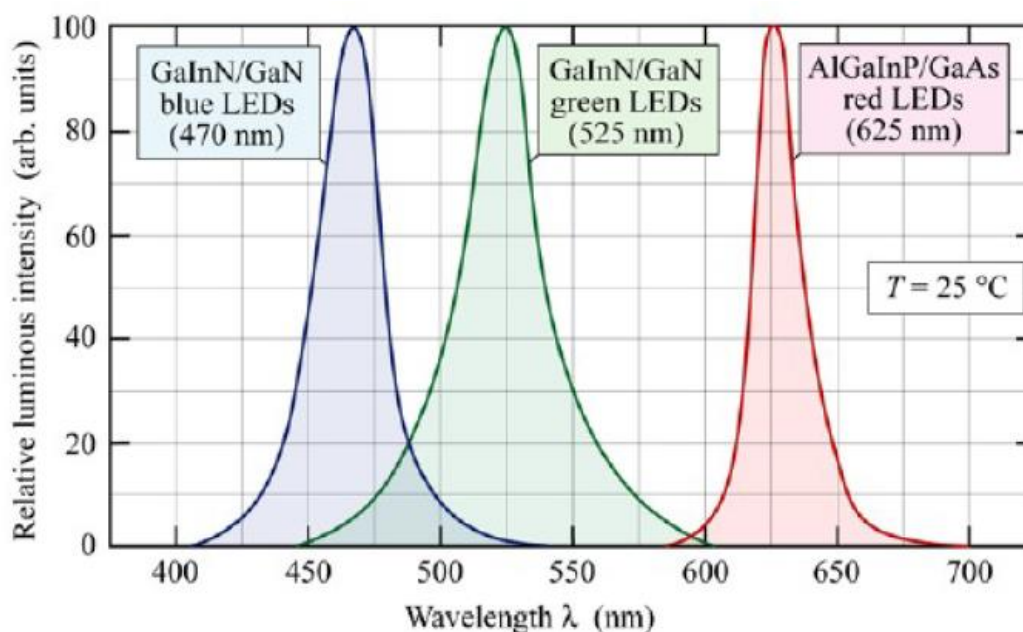


Figura 2.10: Spettri di emissione tipici di LED rossi in AlGaInP / GaAs, verdi in GaInN / GaN, blu in GaInN / GaN, a temperatura ambiente. [4]

Ottenere una luce bianca da un LED ha rappresentato una sfida ingegneristica nel secolo scorso, perché come già detto il LED emette luce in maniera pressoché monocromatica. La luce bianca in realtà si ottiene dalla somma delle varie colorazioni e quindi, a partire da differenti spettri cromatici, si possono adottare differenti modalità per ottenerla. La prima è la *conversione a fosfori* che prevede il partire da un LED a luce blu, sul cui chip viene depositato uno strato di fosforo giallo: una parte di luce emessa dal LED fuoriesce mantenendo la colorazione, quella che raggiunge il fosforo invece lo eccita e questo per fluorescenza emette luce gialla. La combinazione dei fotoni delle due colorazioni diverse viene percepita dall'occhio come luce bianca. L'alternativa è la *miscelazione RGB*, quindi l'utilizzo di più LED di colorazioni differenti insieme (in particolare rosso, verde e blu) e variare l'intensità di corrente per ottenere differenti emissioni, anche se questa risulta essere un'alternativa sicuramente più costosa.

I diodi LED ad oggi rappresentano una vera e propria rivoluzione nel settore dell'elettronica dell'illuminazione: grazie all'elevata efficienza energetica e alla longevità che li caratterizzano, questa tecnologia è diventata lo standard universale surclassando le precedenti, contribuendo significativamente alla riduzione dei consumi globali in termini di illuminazione.

2.2 Diodo a emissione di luce organico: l'OLED

Se i LED inorganici hanno rivoluzionato il settore dell'illuminazione grazie alla loro efficienza e durabilità, la ricerca si è spinta oltre cercando soluzioni che offrissero maggiore flessibilità e una qualità cromatica superiore: è proprio in questo contesto che si inserisce il *diodo organico a emissione di luce (OLED)*, il quale, sebbene si basi sempre sul principio dell'elettroluminescenza, differisce radicalmente per l'architettura dei dispositivi e soprattutto per la natura dei materiali impiegati che introducono proprietà chimico-fisiche significativamente diverse.

Mentre, come detto in precedenza, i LED sono costituiti e basano le loro proprietà su materiali semiconduttori inorganici, come Silicio (Si) o Nitrato di Gallio (GaN), gli OLED sono composti da semiconduttori organici (OSC), i quali fondano le loro proprietà elettroniche sulla chimica del carbonio. La particolarità di questi materiali risiede nella loro struttura molecolare, caratterizzata da un'alta densità di anelli aromatici e sistemi a legami coniugati.

I materiali organici utilizzati sono classificabili in due famiglie distinte, i polimeri coniugati e le piccole molecole evaporate, che determinano l'architettura del dispositivo: questo perché richiedono approcci costruttivi differenti che permettono di creare con i primi delle lunghe catene polimeriche e strutture tipicamente monostrato (anche chiamati PLED), mentre con le seconde delle strutture contenute in lunghezza ma multistrato (anche detti SMOLED).

Per quanto riguarda gli OLED, ad oggi le strutture multistrato sono di fondamentale importanza poiché permettono di avere nella stessa struttura strati di natura diversa che siano specifici per una funzione, come l'Hole Transport Layer (HTL) per il trasporto delle lacune, l'Electron Transport Layer (ETL) per il trasporto di elettroni e l'Emitting Layer (EML); si veda Figura 2.11.

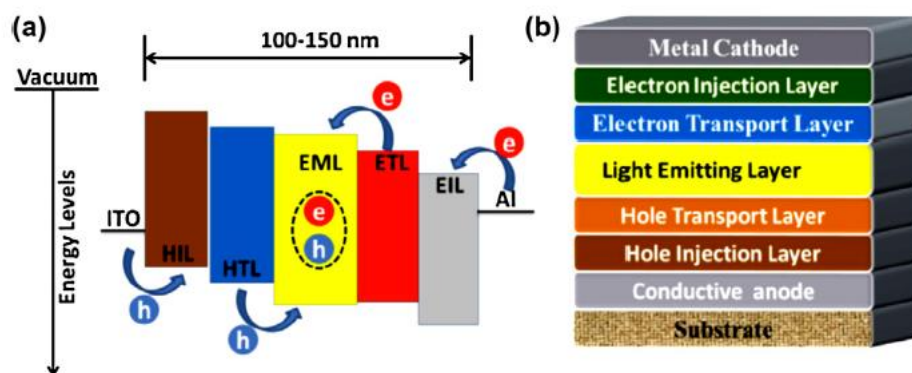


Figura 2.11: Struttura tipica di un dispositivo OLED. [5]

Dunque, per comprendere il funzionamento dei dispositivi OLED, è necessario traslare i concetti della fisica dei semiconduttori inorganici verso il modello molecolare: essendo gli OLED costituiti principalmente da molecole organiche, le proprietà di questi si basano sulla struttura delle singole molecole o delle catene polimeriche. In particolare, nei materiali semiconduttori organici (OSC) si sfruttano le proprietà di alcuni legami chimici tra atomi di carbonio (C): questo elemento appartiene al IV gruppo della tavola periodica e ciò significa che possiede 4 elettroni di valenza, ovvero elettroni deputati a creare legami con altri atomi o molecole. Nel caso specifico degli OSC, il carbonio assume una particolare configurazione, chiamata ibridazione sp^2 : ciò comporta che l'atomo presenta un orbitale di tipo s completamente occupato e due orbitali di tipo p occupati da un solo elettrone. I legami tra atomi di carbonio si instaurano tra orbitali di tipo p che si sovrappongono lateralmente, costruendo così un legame di tipo π .

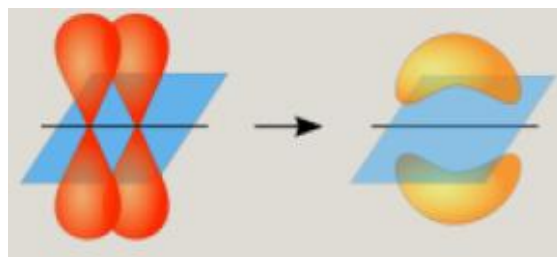


Figura 2.12: Illustrazione della sovrapposizione laterale di due orbitali di tipo p e della successiva delocalizzazione elettronica “a fagiolo”.

Quando si instaura questo tipo di legame, gli orbitali assumono una tipica forma “a fagiolo” (figura 2.12), poiché possiedono due nuvole di densità di probabilità elettronica disposte sui lati opposti del piano che contiene i nuclei degli atomi. In questo caso si ha a che fare con un legame doppio isolato che porta ad avere un legame π semplice, dato per l'appunto dalla sovrapposizione laterale di orbitali p di due atomi di carbonio, e si possono distinguere due livelli energetici: quello più basso corrisponde all'orbitale di legame che è completamente occupato, mentre quello più alto è vuoto e rappresenta l'orbitale di antilegame. Data questa suddivisione energetica a livelli, si può fare un parallelismo con i livelli energetici della banda di valenza e di conduzione presenti per i materiali inorganici.

Se però la struttura presenta un'alta densità di anelli benzenici e di conseguenza un grande numero di legami doppi alternati ai singoli, si ha a che fare con un *sistema coniugato*. Per sistema coniugato intendiamo un allineamento “a denti di pettine” di orbitali p che porta questi a entrare in contatto, portando alla formazione di orbitali molecolari: in particolare, per n atomi di carbonio, ci saranno n coppie di orbitali π , ognuno dei quali si estende su tutta la molecola.

Ne consegue che gli elettroni che appartengono ad un orbitale π possono spostarsi all'interno dell'intera molecola non essendo più legati ad un singolo legame o atomo, bensì si trovano *delocalizzati* all'interno dell'intero sistema di orbitali sovrapposti, creando così una grande nuvola elettronica sopra e sotto il piano della molecola. I nuovi orbitali formati dalla sovrapposizione già citata vengono chiamati *orbitali π* . Contestualmente, si formano orbitali di antilegame *π coniugati (π^*)*, i quali sono completamente vuoti in stato di minimo energetico. Questo avviene perché più atomi si aggiungono alla catena coniugata, più i livelli energetici aumentano e si avvicinano tra loro. Dunque l'insieme degli orbitali pieni, corrispondenti ai π , inizia a comportarsi come la banda di valenza dei materiali inorganici, mentre l'insieme dei livelli vuoti, corrispondenti agli orbitali π coniugati, inizia a comportarsi come la banda di conduzione: più la coniugazione è ampia, più i livelli si avvicinano diminuendo il gap, fino ad avere una catena idealmente infinita che mi porta ad avere un materiale semiconduttore organico ad elevate prestazioni.

Per capire in che modo gli elettroni occupano gli orbitali di un atomo, si deve fare riferimento a diverse leggi della chimica quantistica: innanzitutto il principio di Aufbau (o costruzione) che stabilisce che gli elettroni occupano gli orbitali a partire da quelli a energia minore per poi seguire in crescendo; un'altra legge molto importante è il principio di esclusione di Pauli che stabilisce che all'interno di uno stesso atomo non possono esistere due elettroni aventi tutti e 4 i numeri quantici uguali, per cui per ogni orbitale possono essere ospitati al massimo 2 elettroni aventi spin opposto; infine viene seguita la regola di Hund (o di massima molteplicità) che stabilisce che quando si devono riempire orbitali degeneri (e cioè con stessa energia come ad esempio i tre orbitali p), gli elettroni si distribuiscono singolarmente con spin paralleli nel maggior numero di orbitali possibile, prima di appaiarsi e riempire un intero orbitale.

A differenza delle bande di energia continue dei solidi inorganici, negli OLED il trasporto di carica avviene tra livelli energetici molecolari discreti: si può rappresentare la disposizione degli elettroni tramite un digramma (figura 2.13), il quale mostra l'orbitale p di partenza e due livelli energetici distinti, corrispondenti agli orbitali π e π^* . Il livello energetico dell'orbitale π è chiamato HOMO da Highest Occupied Molecular Orbital, poiché indica il più alto livello energetico tra quelli degli orbitali occupati, mentre il livello corrispondente al π coniugato è chiamato LUMO da Lowest Unoccupied Molecular Orbital, poiché si tratta del livello energetico del primo orbitale vuoto. Ogni volta che un atomo viene aggiunto alla molecola, si aggiunge anche una coppia di orbitali e di conseguenza, come già detto, i livelli energetici

HOMO e LUMO si avvicinano sempre di più, creando una struttura con elettroni sempre più delocalizzati, simile alle bande energetiche dei materiali inorganici.

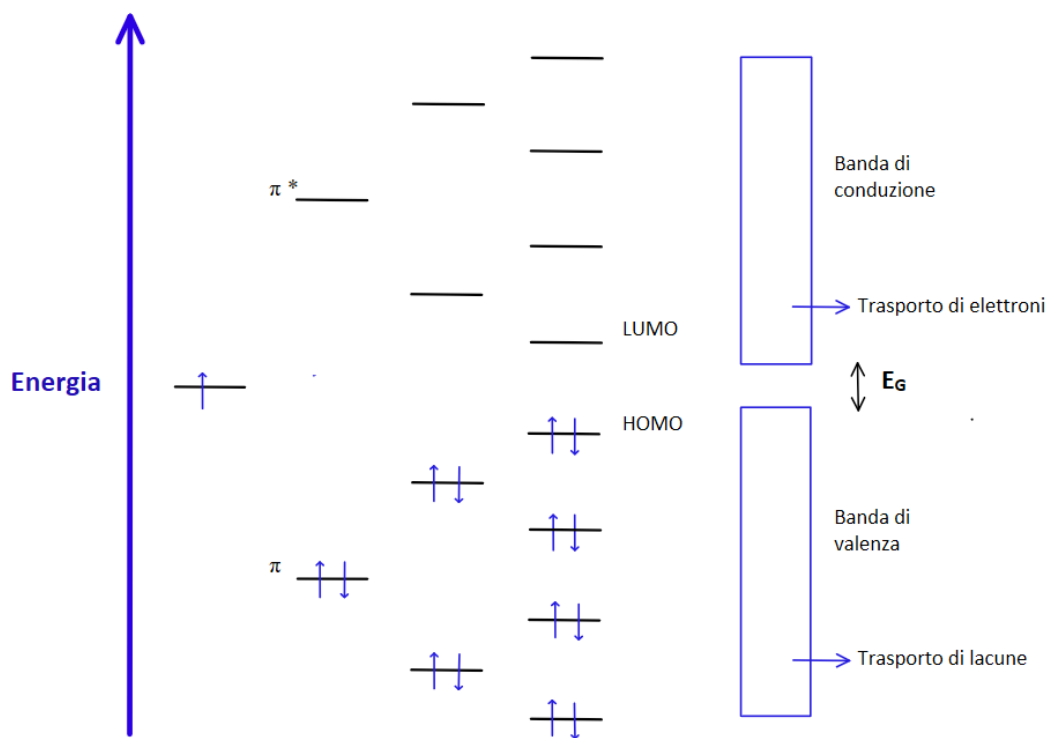


Figura 2.13: Diagramma degli orbitali molecolari π e π^* .

Nel caso dei materiali organici quindi, se l'energia data dall'equazione di Einstein-Planck è abbastanza grande, un elettrone dell'orbitale π può passare all'orbitale π^* , creando la coppia elettrone-lacuna. La differenza tra i livelli HOMO e LUMO rappresenta il gap energetico E_G e determina le caratteristiche cromatiche dell'emissione, così come nel caso dei materiali inorganici in cui è il band gap a determinarle: andando quindi a modulare la densità di atomi di carbonio e la composizione chimica delle molecole, si può modificare indirettamente l'emissione cromatica in base alla necessità.

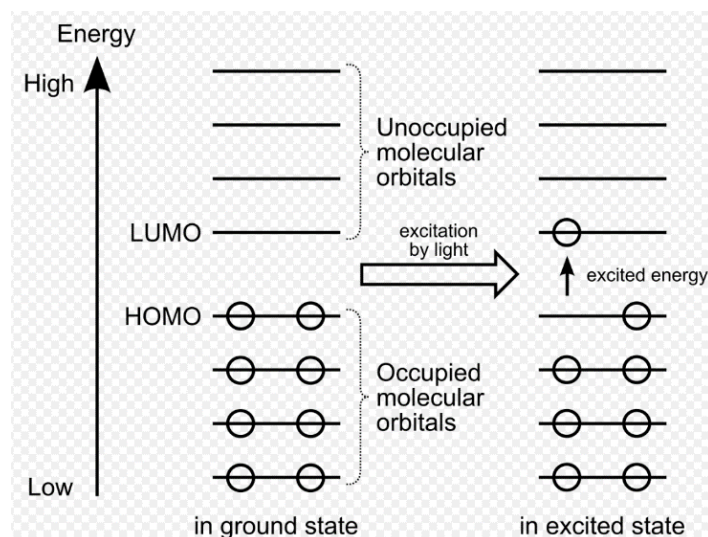


Figura 2.14: Diagramma del meccanismo di occupazione degli orbitali in stato fondamentale e in stato eccitato.

Le transizioni tra un livello energetico e un altro sono qualitativamente uguali tra materiali organici e inorganici: quando un elettrone viene eccitato tanto da acquisire un'energia pari o superiore a quella del gap, passa in uno stato a energia superiore dove effettivamente avviene la conduzione, lasciando indietro una lacuna nello stato di partenza (figura 2.14); quando poi decade, si ricongiunge con la lacuna lasciata e in questo processo viene emesso un fotone.

A differenza dei LED inorganici, dove il processo avviene in un reticolo cristallino, negli OLED la generazione di luce avviene all'interno di strati di materiale organico a ridotto grado di ordine strutturale, attraverso la formazione e il decadimento di uno stato eccitato chiamato *eccitone*. Come già accennato, nei dispositivi OLED è fondamentale la presenza di una struttura multilayer, dove vengono messi in contatto strati di materiali organici aventi diverse energie degli orbitali molecolari, in maniera che ci sia uno strato che favorisce la mobilità delle lacune (HTL) grazie al fatto di avere elevata mobilità per lacune, uno strato che favorisca il trasporto di elettroni (ETL), e uno strato emissivo (EML) che si comporti da buca a basso bandgap, dove i portatori di carica si accumulano per poi ricombinarsi a formare l'eccitone.

Questo processo ha diverse fasi e comincia con l'applicazione di un voltaggio al dispositivo a cui segue l'iniezione dei portatori di carica: dall'anodo vengono iniettate lacune nel livello HOMO del materiale organico, mentre dal catodo vengono iniettati elettroni nel livello LUMO. Per effetto di un campo elettrico, poi, le cariche migrano verso il centro del dispositivo, transitando negli strati a loro dedicati, cioè le lacune si muovono all'interno dell'HTL mentre gli elettroni all'interno del ETL (Figura 2.15).

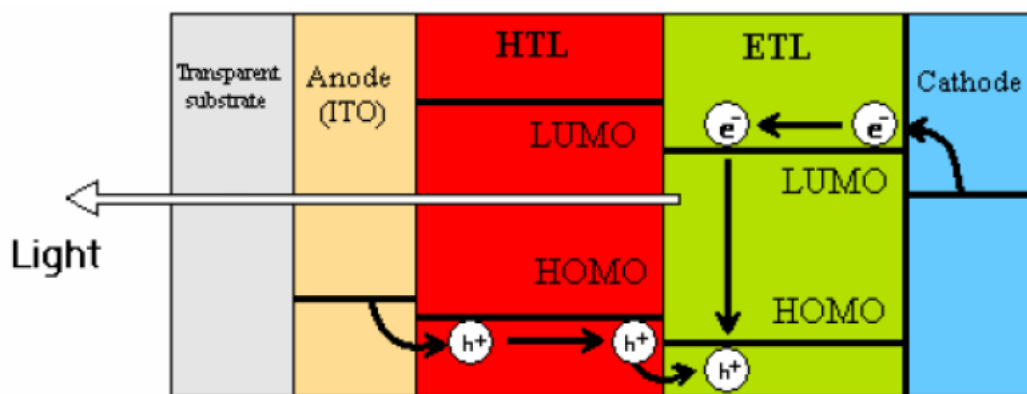


Figura 2.15: illustrazione del funzionamento dell'OLED

La criticità dell'utilizzo di materiali organici è che il trasporto degli elettroni avviene per *hopping*, cioè per salti termicamente attivati tra molecole adiacenti, il che significa che il trasporto non è lineare e fluido come nel caso dei semiconduttori inorganici e il processo è sicuramente meno efficiente rispetto alla conduzione a bande continue, per cui il bilanciamento degli strati è di fondamentale importanza, anche per il fatto che le lacune si muovono più velocemente. Per superare i limiti di mobilità dei portatori e migliorare l'iniezione di carica, si ricorre spesso a strategie di drogaggio molecolare, che verranno approfondite nel capitolo dedicato ai materiali.

Lo scopo è far incontrare lacune ed elettroni all'interno dello strato emissivo EML, dove l'attrazione elettrostatica fa sì che questi si leghino in una quasi-particella neutra chiamata per l'appunto *eccitone*. La zona in cui ciò avviene è chiamata *zona di ricombinazione* ed è fondamentale che questa si trovi lontana dagli elettrodi metallici per evitare il fenomeno di *quenching*, cioè di "spegnimento": se fosse vicina agli elettrodi, infatti, l'energia prodotta dal legame verrebbe dissipata tramite il metallo invece che essere convertita in fotone luminoso. L'eccitone che si crea è uno stato ad alta energia molto instabile, per cui il sistema tende a perdere abbastanza rapidamente (nell'ordine di 10 ps) una parte dell'energia in maniera non radiativa, sottoforma di energia termica, andandosi a trovare ad un livello energetico più basso, chiamato stato di singoletto S1 (come visibile in figura 2.16). A questo punto l'elettrone decade verso lo stato fondamentale S0, andando a rioccupare l'orbitale π precedentemente liberato dalla lacuna. Questa transizione energetica avviene con l'emissione di un fotone.

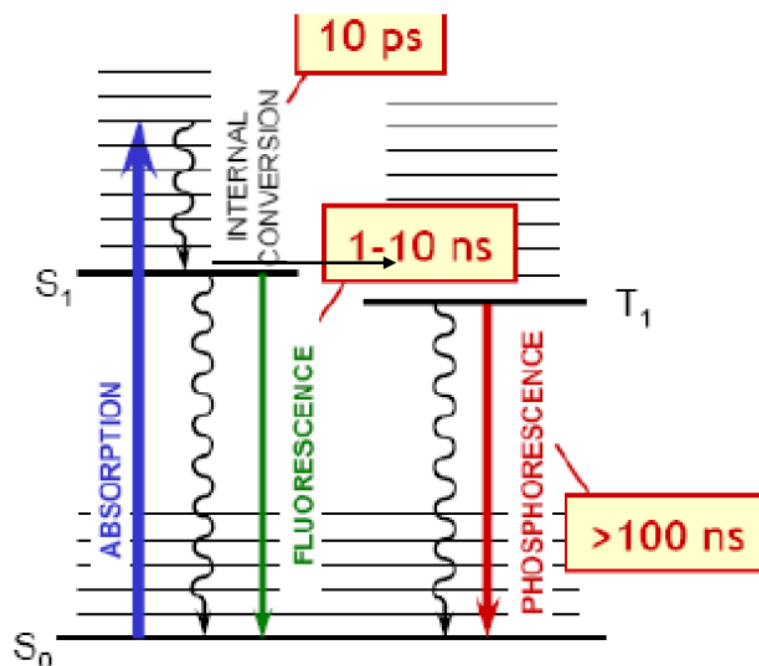


Figura 2.16: Diagramma dell'assorbimento e dell'emissione di luce nei materiali organici

Dal punto di vista delle proprietà ottiche dell'emissione cromatica, essa dipende dalla tipologia di radiazione con cui si irradia il materiale e dalla natura dello spin degli eccitoni. Infatti, quando si crea la coppia elettrone-lacuna, può avvenire con spin antiparalleli o con spin paralleli, determinando lo stato di singoletto o di tripletto. In totale le combinazioni possibili sono quattro, una di singoletto e tre di tripletto, e siccome sono tutte equiprobabili, la probabilità di avere lo stato di singoletto è del 25%, mentre la probabilità di avere uno stato di tripletto è del 75%.

Se il decadimento elettronico avviene a partire dallo stato di singoletto, il processo è detto **fluorescenza** ed è piuttosto rapido, oltre che essere il tipo di decadimento standard del dispositivo: il colore della luce emessa dipende dall'ampiezza energetica tra S₁ e S₀. Se il sistema non permettesse la transizione verso lo stato di tripletto (T₁), si perderebbe circa il 75% dell'efficienza di emissione a causa della dispersione termica dell'energia. Negli OLED di nuova generazione ciò è possibile grazie ai meccanismi di drogaggio con materiali fosforescenti, per cui si può recuperare ulteriore energia tramite l'impiego di molecole specifiche, aumentando drasticamente l'efficienza quantica interna del dispositivo, fino ad arrivare vicino al 100% [6]. Questo processo secondario di decadimento da uno stato di tripletto allo stato fondamentale è detto **fosforescenza**.

2.3 Vantaggi e limitazioni della tecnologia

Come già accennato nel capitolo introduttivo e come premessa di questa trattazione, l'avvento della tecnologia basata sugli OLED si preannuncia significativa e impattante in diversi campi, soprattutto in ottica biomedicale. Al giorno d'oggi infatti, la ricerca medica non si limita esclusivamente alla convergenza verso nuovi protocolli terapeutici per patologie severe e diffuse, ma si orienta in misura sempre maggiore verso la preservazione del benessere psico-fisico e della qualità della vita del paziente. L'obiettivo primario risiede non solo nella risoluzione della condizione patologica, ma anche nel garantire il massimo comfort, la personalizzazione e l'accessibilità alle cure durante l'intero percorso terapeutico o assistenziale cronico.

In quest'ottica, si investe sempre di più sulla telemedicina, un ecosistema che integra dispositivi e servizi tecnologici a supporto della sanità, a partire da software medicali, piattaforme online di comunicazione tra medico e paziente, nonché applicazioni per dispositivi mobili accessibili sia dal personale clinico che dal paziente stesso. Questa tipologia di innovazioni permette, ad esempio, a pazienti con particolari disfunzioni croniche (quali patologie cardiache) di essere costantemente monitorati da remoto dai propri medici, senza la necessità di continue visite in ambulatorio o in struttura: tale approccio non solo ottimizza la gestione logistica delle cure, ma riduce l'onore psicologico della malattia sul vissuto quotidiano del paziente, riflettendosi positivamente sulla sua salute mentale.

Parallelamente alla digitalizzazione dei servizi, la bioingegneria persegue il continuo affinamento di tecnologie e trattamenti già esistenti, al fine di renderli meno invasivi, più duraturi nel tempo, più sicuri per la salute, oltre che più economici ed ecosostenibili.

Dunque, in questo contesto, gli OLED prendono posto in quanto rappresentano una svolta per ciò che concerne la realizzazione di vari dispositivi medici che sfruttano l'emissione luminosa in specifici trattamenti.

Questo è possibile per vari motivi, innanzitutto perché le tecniche di sintesi dei materiali organici utilizzati - che verranno descritte in seguito - presentano una relativa semplicità procedurale, tale da consentirne la fabbricazione anche in infrastrutture di ricerca poco sofisticate, come possono essere semplici laboratori universitari. Ciò, oltre al fatto che i materiali utilizzati sono facilmente reperibili, rende l'elettronica organica economicamente vantaggiosa, soprattutto in confronto ai dispositivi inorganici (LED) che necessitano di materiali più rari e scarsamente reperibili, oltre che costosi.

Un secondo fattore cruciale è la natura intrinsecamente flessibile e ultrasottile dei dispositivi OLED. Queste caratteristiche geometriche e meccaniche ne consentono l'integrazione in sistemi indossabili (*wearable*) o impiantabili (*implantable*), eliminando i vincoli di rigidità, peso e volume che caratterizzano l'elettronica a stato solido tradizionale e favorendo un perfetto adattamento ai tessuti biologici.

Per quanto riguarda i materiali utilizzati, essendo composti del carbonio, sono facilmente ingegnerizzabili, per cui è possibile creare molecole ad hoc in base all'utilizzo richiesto e in particolar modo che abbiano emissioni di lunghezze d'onda di una vasta quantità di colorazioni.

Inoltre, per loro natura, gli OLED si prestano a realizzare superfici emettitrici ampie con uniformità di illuminazione, superando così tecnologicamente i dispositivi inorganici, che sono tendenzialmente degli emettitori a punto e con i quali si riescono a fabbricare superfici emissive molto ridotte, a causa della difficoltà nella fabbricazione.

Nonostante le promettenti potenzialità, come molte altre tecnologie, anche l'elettronica organica ha delle limitazioni importanti che ad oggi ne frenano l'ascesa e l'affermazione sul mercato. Uno dei problemi principali legato all'elettronica organica è che i circuiti realizzati sono significativamente più lenti rispetto a quelli che utilizzano semiconduttori inorganici. Questo è dovuto al fatto che la mobilità dei portatori di carica è molto inferiore rispetto a quella dei materiali inorganici: infatti, mentre nel silicio i portatori si muovono rapidamente come onde delocalizzate, nei materiali organici, come già accennato nel paragrafo precedente, si muovono lentamente "saltando" da una molecola all'altra. La causa principale di questo meccanismo differente è la tipologia di legami instaurata: mentre nei semiconduttori inorganici come il silicio, sono presenti forti legami che vanno a creare dei reticoli cristallini quasi perfetti e bande di energia continue, nei materiali organici sono presenti legami molto più deboli che di fatto mantengono isolate (dal punto di vista della conduzione) le molecole che li compongono.

Un'altra criticità è l'affidabilità a lungo termine, compromessa soprattutto dalla stabilità termica: sebbene la temperatura sia un problema per il funzionamento ideale dei dispositivi sia inorganici che organici, su questi ultimi impatta maggiormente e in maniera più casuale. Infatti se l'efficienza emissiva di un LED varia in maniera lineare (e quindi prevedibile) con la variazione della temperatura, l'efficienza di un OLED, oltre una certa soglia di temperatura, viene drasticamente compromessa. Oltre a ciò, un innalzamento della temperatura potrebbe attivare delle reazioni chimiche non volute tra i sottilissimi strati che compongono il dispositivo, di cui si fa fatica a prevedere gli effetti.

Anche la foto-stabilità si presenta come un problema di questa tecnologia, in quanto la stessa radiazione luminosa emessa dall'OLED produce nel tempo una degradazione del semiconduttore, con conseguenza il fatto che la stessa intensità luminosa per unità d'area diminuisce velocemente nel tempo in funzione del danno al materiale.

3. MATERIALI E METODI DI FABBRICAZIONE

Dopo aver analizzato i principi fisici che regolano il funzionamento degli OLED e le differenze strutturali rispetto ai semiconduttori inorganici, è necessario esaminare nel dettaglio la natura chimico-fisica dei materiali che rendono possibile tale tecnologia. La versatilità degli OLED, che rappresenta il loro principale vantaggio competitivo, deriva infatti dalla possibilità di sintetizzare e combinare molecole organiche con proprietà optoelettroniche specifiche.

In questo capitolo verranno approfondite le strategie per ottimizzare le prestazioni dei dispositivi, partendo dal ruolo fondamentale del drogaggio molecolare per il miglioramento della conducibilità elettrica. Successivamente, l'attenzione si sposterà sui processi di deposizione e sulle tecniche di fabbricazione, elementi determinanti per definire l'architettura dei dispositivi (monostrato o multistrato). Infine, verranno analizzati i componenti strutturali esterni, come i substrati flessibili e i sistemi di incapsulamento, essenziali per garantire la stabilità chimica e la durabilità meccanica dei dispositivi OLED, specialmente in vista delle applicazioni biomedicali trattate nei capitoli successivi.

3.1 Semiconduttori organici e meccanismi di drogaggio

Come già accennato in precedenza, i materiali organici utilizzati come semiconduttori sono classificabili in due grandi famiglie, i polimeri coniugati e le piccole molecole evaporate.

I polimeri coniugati sono copolimeri costituiti principalmente da carbonio (C) e idrogeno (H) disposti in anelli benzenici, struttura che conferisce una certa stabilità. La realizzazione di questi polimeri, tra i quali spiccano il poliacetilene o il poliparafenilene vinilene (PPV), avviene per mezzo dello spin coating: con questa tipologia di materiali e di tecnica di fabbricazione, si ottengono lunghe catene polimeriche, il cui limite è dato dalla rottura meccanica per fragilità. Dunque, la struttura che ne si ottiene è tipicamente monostrato, anche dovuto ai solventi utilizzati nella tecnica dello spin coating che non permetterebbero di creare più strati sovrapposti perché danneggerebbero lo strato già esistente di polimero.

A questi si contrappongono le piccole molecole evaporate, che prevedono invece un'estensione molto contenuta. Per la produzione di queste molecole si utilizza un particolare reattore che al contrario di prima permette di costruire strutture multilayer con precisione quasi atomica, perché si possono depositare dei piani di spessore controllato di poche decine di nanometri

sovrapponendoli, senza creare danni ai piani già formati, semplicemente ripulendo il reattore dopo ogni deposizione di materiale.

Anche per i semiconduttori organici (come nel caso dei materiali inorganici) si ricorre al drogaggio, che consiste nell'introduzione di impurità, ovvero molecole droganti che agiscono attraverso un trasferimento di carica per aumentare la conducibilità elettrica, anche se il meccanismo fisico è piuttosto differente rispetto a quello per i materiali inorganici. A differenza dei metalli o semimetalli, infatti, i materiali organici allo stato puro sono spesso isolanti o debolmente semiconduttori, poiché hanno pochissime cariche libere di muoversi. In questa tipologia di drogaggio, dunque, non si vanno a sostituire atomi del cristallino come avviene nel caso del silicio, ma vengono favorite reazioni di ossidoriduzione con molecole che scambiano elettroni con il materiale organico.

Una caratteristica in comune con i materiali inorganici è che esistono due tipologie di drogaggio, drogaggio di tipo p (*p-doping*) e drogaggio di tipo n (*n-doping*), che dipendono dalla natura della molecola aggiunta. L'introduzione dell'elemento drogante in entrambi i casi avviene tramite delle *reazioni di ossidoriduzione*. Nel caso del p-doping, viene effettuata un'ossidazione con degli elementi alogeni cioè elementi chimici del VII gruppo e dunque molto elettronegativi: nel caso del poliacetilene, per esempio, la catena poliacetilenica viene fatta reagire con una molecola di I₂ ed essendo quest'ultimo molto più elettronegativo, si ha una ionizzazione positiva della catena polimerica mentre I₂ si dissocia in iodio atomico e i due atomi si ionizzano negativamente. Nel caso del n-doping, invece, viene effettuata una riduzione con metalli alcalini come il sodio (Na) che inducono una ionizzazione negativa del materiale organico, ionizzandosi positivamente.

Effettuando il drogaggio dei semiconduttori organici si ottiene un forte vantaggio legato alla ricombinazione elettrone-lacuna, che in questo modo si realizza in quasi un solo step: infatti nei materiali organici non drogati, quando elettrone e lacuna s'incontrano formando l'eccitone, questa fase può durare anche a lungo, riducendo l'efficienza del dispositivo; inserendo impurità nel cristallino invece, si aumenta notevolmente la velocità con cui si annichiliscono, rendendo la durata dell'esistenza dell'eccitone pressoché infinitesima e trascurabile.

Tutti i semiconduttori organici considerati al giorno d'oggi contengono un'alta densità di anelli aromatici con conseguente delocalizzazione degli elettroni: la maggior parte presentano conduzioni di tipo p (in cui le lacune sono i portatori maggioritari trasportando gran parte della corrente) e presentano una molecola lineare come anelli benzenici (derivati del benzene visibile

in figura 3.1) fusi linearmente, come tetracene e pentacene, o polimeri coniugati, come poliacetilene PA e poli-parafenilene-vinilene PPV.

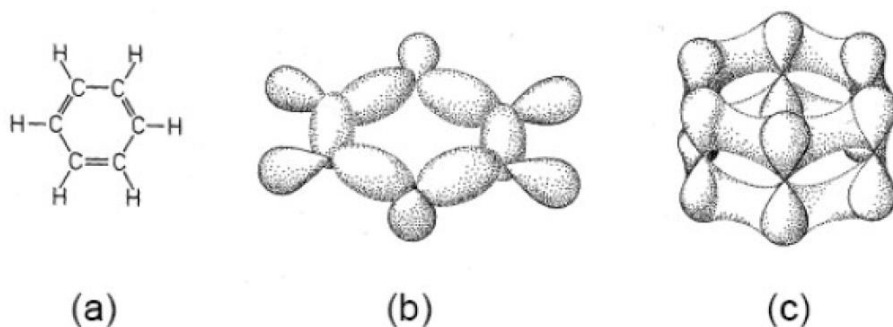


Figura 3.1: C_6H_6 (benzene); (a) formula di struttura; (b) distribuzione spaziale degli orbitali σ , responsabili della configurazione sterica; (c) distribuzione spaziale degli orbitali π che formano un sistema delocalizzato.

Molecole benzeniche come il tetracene e il pentacene, illustrati in figura 3.2, si trovano allo stato solido e si comportano da conduttori, con i quali si possono realizzare conduzioni di tipo p in quanto presentano una mobilità maggiore delle lacune rispetto agli elettroni.

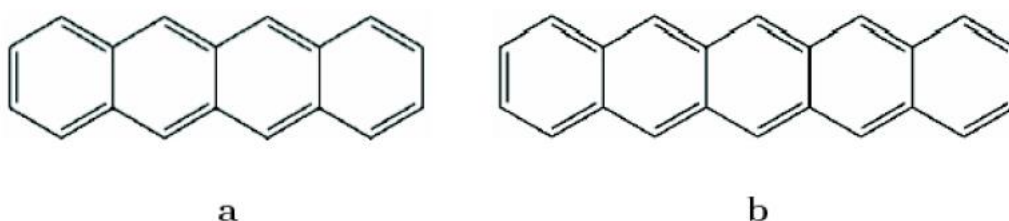


Figura 3.2: due catene benzeniche fuse linearmente, il tetracene (a) e il pentacene (b).

I polimeri coniugati come il poliacetilene (figura 3.3), invece, presentano gruppi CH in cascata con un'alternanza di legami singoli e doppi: queste catene possono essere anche molto lunghe e si prestano al trasporto di carica in una direzione preferenziale, che è quella di sviluppo della molecola.

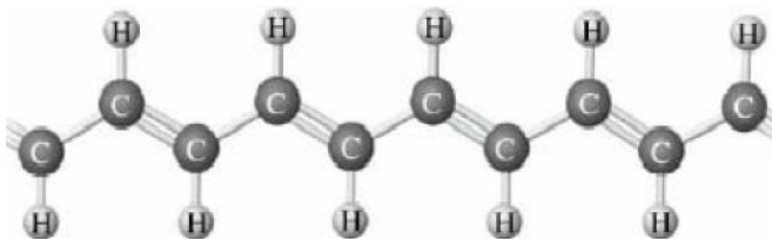


Figura 3.3: Poliacetilene.

Un derivato del poliacetilene è il politiofene che presenta come gruppo radicale un atomo di azoto (N). La differenza tra i due risiede proprio nella natura del sostituito legato alla catena principale e dunque nel band gap presente tra i livelli energetici: più aumenta questo e maggiore sarà la frequenza della radiazione emessa e, di conseguenza, varierà la colorazione dello spettro di emissione, che per il poliacetilene è l'infrarosso mentre per il politiofene è il rosso.

I polimeri coniugati infatti, sono intrinsecamente dei semiconduttori e il loro band gap (e di conseguenza il loro spettro cromatico) dipende anche dai sostituenti attaccati alla catena principale, come l'azoto nel caso del politiofene. L'aspetto sicuramente più interessante e promettente di questa caratteristica è che, andando a modificare le molecole cambiando la natura dei sostituenti, si possono ottenere emissioni a lunghezze d'onda differenti e di interesse per la specifica applicazione: il politiofene, ad esempio, può essere modificato ulteriormente per ottenere un band gap diverso e, pertanto, differenti caratteristiche cromatiche della luce emessa.

3.2 Tecniche di fabbricazione

La realizzazione di dispositivi OLED si basa sulla deposizione di strati ultrasottili di materiali organici su un substrato, che in caso di utilizzo in ambito biomedicale sarà costituito da materiali biocompatibili con l'organismo umano. Ciò avviene tramite tecniche avanzate come l'*evaporazione termica sotto vuoto* e il *solution processing* fra le quali rientrano lo *spin-coating* e la stampa a getto di inchiostro. Come già accennato in precedenza, il metodo di fabbricazione incide sul tipo di struttura che si può ottenere.

Infatti, con la tecnica dello spin coating si ottengono polimeri coniugati, poiché la tecnica prevede l'utilizzo di una soluzione costituita da un solvente abbastanza volatile nel quale sono disciolti i monomeri, che dovranno costituire la struttura finale: questa soluzione viene depositata su un substrato rotante, facendola colare a partire dal centro, ottenendo così una dispersione abbastanza uniforme che permette la realizzazione di un film di spessore controllato. A questo punto la rotazione viene interrotta e viene riscaldato il substrato al di sopra del quale si trova il film polimerico: essendo volatile, il solvente evapora, inoltre, il calore promuove la polimerizzazione. Dunque, con questa tecnica si possono realizzare lunghe catene polimeriche, mentre non si possono realizzare facilmente strutture multistrato, in quanto il solvente utilizzato andrebbe a danneggiare gli strati già preesistenti sciogliendoli.

Con la tecnica dell'evaporazione termica sotto vuoto invece, si possono produrre le piccole molecole per l'appunto "evaporate"; ciò avviene tramite l'utilizzo di un reattore chimico che funge da camera a vuoto, all'interno del quale vengono introdotti i precursori delle molecole in forma di gas: qui il cambiamento della pressione, e di conseguenza della temperatura, portano il gas a sublimare passando direttamente allo stato solido. Questa tecnica permette di costruire strutture multilayer con precisione quasi atomica, perché consente di depositare dei piani di spessore controllato di poche decine di nanometri l'uno sull'altro, semplicemente andando a ripulire il reattore soffiando al suo interno del gas inerte.

Recentemente si sta affermando molto anche la stampa a getto di inchiostro grazie alla sua estrema precisione. La stampa a getto di inchiostro infatti, permette di realizzare degli inchiostri funzionali formati dai materiali organici di interesse in forma liquida, con la possibilità di miscelarli con altri materiali come derivati del boro che permettono per l'appunto di funzionalizzare l'inchiostro. Poi le testine della stampante ad altissima precisione spruzzano microscopiche gocce dell'inchiostro solo in corrispondenza dei pixel delle varie colorazioni che si intende realizzare sul substrato scelto [7]. Questa tecnica ha il vantaggio di essere estremamente più semplice e meno costosa rispetto all'evaporazione sotto vuoto, il che costituisce una caratteristica di grande importanza.

Tutte queste tecniche, insieme ad altre come il roll-to-roll che è un processo industriale che consiste nello stampaggio di strati OLED su bobine di materiale plastico o tessuto, vengono utilizzate in base alla specifica applicazione del dispositivo.

Come già spiegato, l'OLED è composto da molteplici strati. Innanzitutto, è presente il substrato, che funge da base sulla quale il dispositivo viene costruito ed è realizzato tramite la stampa a getto di inchiostro o il roll-to-roll.

Poi ci sono gli elettrodi, il catodo e l'anodo, che servono a iniettare cariche per cui è necessario che siano metallici affinché siano dotati di una elevata conducibilità elettrica. Normalmente la loro realizzazione viene effettuata tramite evaporazione sottovuoto che permette di massimizzare la conducibilità dell'elettrodo. Nel caso dell'anodo, spesso viene utilizzato l'ossido di indio-stagno conduttivo poiché è trasparente e permette il passaggio verso l'esterno del fotone luminoso emesso in seguito alla ricombinazione.

Nella parte centrale si trovano gli strati di trasporto dei portatori che vengono creati tramite spin-coating o evaporazione a seconda che il materiale organico di partenza sia in forma di liquido o di polvere.

Infine, nel centro del dispositivo si trova lo strato emissivo, all'interno del quale le cariche si ricombinano emettendo un fotone. Qui la stampa a getto d'inchiostro è fondamentale: serve a depositare con precisione millimetrica l'inchiostro organico solo dove serve emettere luce. In alternativa, può essere utilizzata l'evaporazione sottovuoto che deposita singoli strati molecolari per ottenere la massima purezza della luce, in quanto la disposizione ordinata delle molecole permette di evitare possibili interferenze ottiche interne che porterebbero ad un'emissione non ottimale

In ambito biomedicale, lo strato di incapsulamento esterno è la parte più critica, poiché esso costituisce una barriera trasparente che isola l'OLED dai fluidi corporei. Si crea sovrapponendo strati alternati di materiali organici e inorganici (spesso tramite tecniche di deposizione di strati atomici - ALD), sigillando completamente il "sandwich" multi-strato per renderlo sicuro e impermeabile.

3.3 Materiali per i substrati flessibili

Come già accennato, il substrato di un OLED è la sua base strutturale, ovvero il "foglio" o la superficie portante su cui vengono costruiti e depositati tutti gli altri strati microscopici del dispositivo: elettrodi, materiali organici e circuiti. Questo non emette luce e non conduce elettricità, il suo unico scopo è dare sostegno meccanico e protezione all'OLED: infatti gli strati dell'OLED hanno spessore di qualche nanometro, per cui senza il substrato si disintegrerebbero all'istante.

In ambito biomedicale, la scelta dei materiali con cui realizzarlo è fondamentale, perché questo deve essere quanto più flessibile possibile, deve potersi adattare a diverse superfici che si muovono e piegano continuamente e talvolta deve dissolversi. Inoltre, almeno uno dei due lati dell'OLED deve permettere alla luce di fuoriuscire all'esterno e quindi solitamente il substrato viene realizzato in materiale trasparente. Il materiale scelto deve altresì essere isolante, in modo che la corrente elettrica che alimenta l'OLED non si disperda causando gravi danni al paziente. Per finire, esso funge anche da prima barriera contro l'ossigeno e l'ambiente umido esterno, che sono deleteri per i materiali organici con cui è costruito l'OLED.

Quindi, per riassumere, i materiali utilizzati per realizzare il substrato degli OLED per applicazioni biomedicali, devono avere diverse caratteristiche specifiche, tra cui biocompatibilità, flessibilità, trasparenza e impermeabilità.

Possiamo classificare questi materiali in due gruppi, che vengono utilizzati in maniera differente in base alla tipologia di applicazione.

Da un lato ci sono i polimeri sintetici biocompatibili che permettono all'OLED di piegarsi come un cerotto e adattarsi alle curve del corpo umano, come ad esempio il *PDMS*, che è un silicone polimerico ampiamente utilizzato nella bioelettronica per le sue proprietà di elasticità e adattabilità alla pelle, o la Poliimmide (PI), molto utilizzata per la sua elevata stabilità termica e robustezza meccanica, ideale per interfacce neurali e dispositivi flessibili.

Di questa categoria, il Parylene-C (si veda figura 3.4) è uno dei materiali più diffusi e utilizzati in assoluto; è approvato dalla FDA per uso medico e offre un'eccellente biocompatibilità e trasparenza ottica. Viene realizzato tramite deposizione chimica da vapore (CVD) per creare strati ultrasottili perfetti per cerotti intelligenti e sonde optogenetiche.

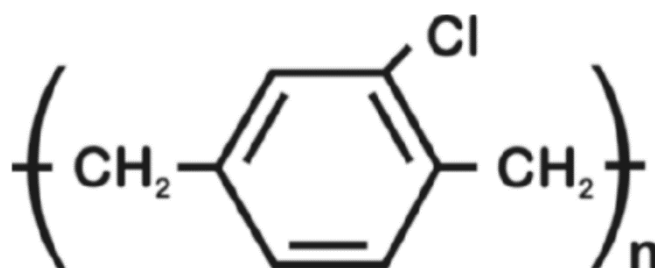


Figura 3.4: illustrazione della molecola di Parylene-C.

La seconda classe di substrati include i materiali biodegradabili e riassorbibili, come la seta naturale purificata. Questi substrati speciali permettono di creare OLED che possono essere impiantati all'interno del corpo e che si dissolvono da soli in modo sicuro una volta terminata la terapia.

Tra questi materiali si trovano l'Alginato di Sodio che è un polimero naturale estratto dalle alghe marine. È atossico, biodegradabile e ha una trasparenza tale da consentire la crescita e l'impianto diretto di cellule sul substrato stesso.

Un altro esempio è la Nanocellulosa (batterica o derivata dal legno), che rappresenta la frontiera della bioelettronica "verde", poiché offre un'eccellente trasparenza ottica e stabilità termica, adatta per sensori monouso a basso impatto ambientale. In particolare, come riportato in un articolo da Faraco et al. [8], la nanocellulosa batterica sintetizzata da ceppi microbici non patogeni come il genere *Komagataeibacter* sta riscuotendo un enorme interesse grazie alla sua struttura reticolata tridimensionale a livello nanometrico. Questa conformazione conferisce al biomateriale proprietà meccaniche eccezionali, tra cui una resistenza alla trazione fino a 300

MPa e un modulo di Young vicino agli 80 GPa, accoppiate a una totale assenza di citotossicità ed effetti allergenici. Tuttavia, l'integrazione diretta della BNC pura come substrato per FOLED (Flexible OLED) presenta delle sfide tecnologiche legate all'elevata rugosità superficiale intrinseca (circa 120 nm) e a una trasmittanza ottica limitata. La letteratura scientifica evidenzia come il superamento di tali limiti avvenga tramite l'ingegnerizzazione di nanocompositi ibridi, ad esempio mediante l'infiltrazione di matrici poliuretaniche (PU) o di polistirene (PS) nei vuoti interstiziali del biopolimero, oppure attraverso la deposizione di strati di planarizzazione inorganici come il biossido di silicio SiO₂. Queste strategie permettono di abbattere la rugosità sotto i 10 nm e di elevare la trasparenza ottica oltre l'85%, garantendo la deposizione uniforme degli elettrodi conduttivi (come l'ITO) senza la formazione di micro-fessurazioni. Sotto il profilo applicativo, i FOLED basati su substrati in BNC si rivelano piattaforme rivoluzionarie per la Terapia Fotodinamica (PDT) dermo-integrata, consentendo il trattamento localizzato di carcinomi cutanei e infezioni batteriche direttamente tramite patch epidermici flessibili. Infine, molto utilizzato è anche l'Acido Polilattico (PLA), sempre un polimero termoplastico biodegradabile approvato dalla FDA, che garantisce l'assenza di rilascio di sostanze tossiche a contatto con i tessuti biologici.

3.4 Materiali e tecniche per l'incapsulamento

Impiegare un dispositivo OLED a contatto con il corpo umano significa sottoporlo ad una serie di condizioni non favorevoli, come il contatto con sudore o altri fluidi corporei, nonché con specifici pH e particolari condizioni chimiche. Come è noto, i materiali semiconduttori organici di cui è costituito l'OLED, così come i materiali metallici utilizzati per realizzare gli elettrodi metallici, tendono a degradare molto rapidamente a contatto con acqua e ossigeno. Infatti, la penetrazione dell'umidità attraverso i difetti microscopici del film provoca una reazione di idrolisi all'interfaccia con il catodo, generando gas idrogeno H₂. L'accumulo locale di questo gas esercita una pressione interna che induce la delaminazione degli strati e la conseguente comparsa dei cosiddetti *dark spots* (punti non emissivi), i quali compromettono irreversibilmente l'efficienza quantica del dispositivo. Parallelamente, la diffusione dell'ossigeno promuove l'ossidazione delle matrici organiche. Per garantire una vita utile del dispositivo superiore alle 10.000 ore, la letteratura scientifica impone requisiti di barriera estremamente stringenti, con un tasso di trasmissione del vapore acqueo (WVTR) che deve tassativamente mantenersi al di sotto della soglia critica di 10⁻⁶ g/ m² gg.

Se per la realizzazione di display luminosi è stato possibile superare la sfida dell'incapsulamento utilizzando dei semplici coperchi in vetro, l'integrazione biomedica richiede l'utilizzo di materiali che, come per il substrato, permettano sia di impermeabilizzare il dispositivo, ma allo stesso tempo anche di renderlo flessibile, trasparente, sottile e conformabile all'anatomia umana.

Nel corso del tempo, quindi sono state ricercate diverse tecnologie per far sì che l'incapsulamento degli OLED fosse biocompatibile e adatto ad applicazioni mediche: la tecnologia adottata è chiamata Incapsulamento a Film Sottile (TFE – Thin Film Encapsulation) che prevede la realizzazione di barriere multistrato.

Una delle prime tecniche a essere utilizzata in questo senso è stata l'ALD (atomic layer deposition) che permette di creare delle barriere ultrasottili (di pochi nanometri), alternando strati organici realizzati in polimeri flessibili a strati inorganici, tipicamente in ossido di Alluminio (Al_2O_3), creando così delle strutture ibride. Questa conformazione permette allo stesso tempo una buona resistenza alle deformazioni a cui è sottoposta la struttura e di essere molto efficiente nel trattenere acqua e altre sostanze contaminanti, anche grazie all'utilizzo di sigillanti come colle o paste specifiche per i bordi [9].

Se ci si focalizza principalmente sull'applicazione biomedicale, l'incapsulamento non è solo una barriera che trattiene sostanze all'esterno, ma deve essere un'interfaccia biologicamente attiva. In questo contesto si inseriscono tecnologie più recenti che impiegano elastomeri ingegnerizzati o matrici polimeriche biorisorbibili. Queste strutture sono progettate in modo da proteggere i materiali organici che costituiscono l'OLED dai fluidi salini corporei per un periodo di tempo prefissato, per poi dissolversi in maniera biologicamente sicura, eliminando la necessità di interventi chirurgici di rimozione e limitando la possibile risposta immunitaria da parte dell'organismo.

Uno studio condotto da alcuni ricercatori presso l'università di St. Andrews in Inghilterra in collaborazione l'università di Colonia in Germania [10] dimostra come sia possibile costruire un incapsulamento che prevede un'alternanza di strati di Parylene-C con ossidi metallici depositati a bassa temperatura tramite deposizione a vapore per ottenere una barriera esterna che protegge il dispositivo da acqua e altre sostanze per diverse settimane, senza degradazione dei materiali organici. La particolarità di questa innovazione è che "substrateless", cioè non viene realizzato il tipico substrato di cui la tecnologia solitamente necessita, ingegnerizzando così un dispositivo di soli 12 μm di spessore. [10]

La ricerca si basa sullo sviluppo di una doppia barriera che dà al dispositivo una configurazione a sandwich, poiché gli strati dell'OLED sono compresi tra i due strati di incapsulamento identici. Questa configurazione fa sì che gli strati funzionali dell'OLED siano collocati sul piano neutro della struttura, minimizzando le sollecitazioni di torsione e flessione. Il dispositivo ha infatti dimostrato di supportare test di piegature estremi, come il confinamento attorno al filo di una lametta con raggio di curvatura $r_b \approx 0.2$ mm che corrisponde a una deformazione superficiale del 3% e cicli ripetuti di flessione (5000 cicli a $r_b = 1.5$ mm) senza registrare variazioni significative nelle curve *densità di corrente – tensione – luminanza* ($j - V - L$) o incrementi nelle correnti di perdita.

Dal punto di vista della composizione chimica, ciascuna barriera TFE combina due tecniche di deposizione da fase vapore a bassa temperatura: la prima produce il rivestimento conforme di Parilene-C di uno spessore di 3 μ m depositato tramite deposizione chimica da vapore; la seconda produce nanolaminati inorganici ultra-densi di Al₂O₃/ZrO₂ dello spessore di 50nm, composti da sub-strati alternati di 3nm, depositati mediante deposizione atomica differenziata.

Nello studio sono state confrontate tre differenti geometrie della barriera inferiore, denominate rispettivamente P/N/P, P/N/P/A e P/N/P/N (dove *P* indica il Parilene, *A* l'allumina e *N* il nanolaminato). I risultati sperimentali hanno evidenziato la netta superiorità dello stack P/N/P/N, il quale ha garantito un'elettroluminescenza uniforme, priva di *dark spots* anche dopo 70 giorni di stoccaggio in aria atmosferica. L'aspetto di maggiore rilevanza in ambito biomedico riguarda la stabilità operativa in ambienti liquidi e fisiologici. Mentre i film inorganici singoli tendono a delaminare rapidamente se immersi, l'architettura ibrida P/N/P/N ha preservato le prestazioni dell'OLED dopo oltre due settimane (350 ore) di immersione continua in acqua deionizzata e in soluzione salina tamponata con fosfato. Test condotti all'interno di incubatori a 37 °C con 5% di CO₂ e 99% di umidità relativa) in terreno di coltura cellulare hanno mostrato una riduzione della densità di corrente di appena il 10% dopo 14 giorni, validando l'assoluta idoneità della piattaforma per applicazioni in vivo, registrazioni optogenetiche o cerotti epidermici attivi.

Infine, lo studio evidenzia la robustezza della barriera protettiva nei confronti dei processi di post-processing industriale, come l'esposizione a solventi organici aggressivi. Sfruttando questa proprietà, gli autori hanno applicato un processo di attacco ionico reattivo (RIE) con plasma O₂/SF₆ direttamente sullo strato più esterno di Parilene-C. L'induzione di una rugosità sub-micrometrica controllata sulla superficie ha permesso di eliminare le oscillazioni spettrali dovute all'interferenza ottica causata dalle variazioni di indice di rifrazione alle interfacce fra i film sottili sovrapposti e di incrementare l'efficienza di estrazione luminosa (outcoupling) del

13% con una distribuzione spaziale Lambertiana, senza intaccare minimamente l'integrità elettrica dei materiali organici sottostanti.

Dunque, in conclusione, la metodologia substrateless presentata da Keum et al. dimostra come la sinergia tra polimeri biocompatibili approvati dalla FDA (come il Parilene-C) e nanolaminati ceramici depositati a bassa temperatura consenta di superare la sfida ingegneristica tra spessore, flessibilità meccanica e impermeabilità. [10]

4. APPLICAZIONI SPECIFICHE DEGLI OLED IN AMBITO CLINICO

Il superamento dei vincoli strutturali dei diodi tradizionali e il consolidamento dei vantaggi intrinseci dei materiali organici, già descritti nei capitoli precedenti, con particolare riferimento alla flessibilità meccanica e all'assenza di surriscaldamento tissutale, aprono la strada alla transizione dei dispositivi OLED dal comparto dei display commerciali ai protocolli medici avanzati. La rassegna bibliografica di Cho et al., intitolata *"Recent advances in flexible and wearable OLEDs for biomedical applications: a review"* [11], mappa sistematicamente questa evoluzione, dimostrando come l'integrazione conforme di tali sorgenti sulla cute o all'interno del corpo consenta di convertire complessi trattamenti clinici in terapie personalizzate, mininvasive e ad alta efficacia.

Le applicazioni biomediche della tecnologia OLED si ramificano in diversi settori d'avanguardia a seconda del meccanismo funzionale di stimolazione ottica o di rilevamento. Oltre ai trattamenti di fotobiomodulazione (PBM) volti alla rigenerazione cellulare, di cui si tratterà in seguito, i vantaggi dell'impiego della tecnologia OLED in ambito biomedicale si evidenzia in campi come la Terapia Fotodinamica (PDT), l'optogenetica oltre al biosensing e al monitoraggio diagnostico.

La terapia fotodinamica (PDT) è un trattamento non invasivo che unisce l'applicazione di una crema fotosensibilizzante all'esposizione a una sorgente luminosa: questa combinazione genera una reazione chimica che distrugge selettivamente le cellule malate o danneggiate, lasciando intatta la cute sana circostante. Nell'ambito di questa terapia, dei sistemi a cerotto (*OLED patches*) vengono impiegati con successo per il trattamento non invasivo di carcinomi basocellulari e lesioni cutanee pre-cancerose. Erogando la dose luminosa in modo uniforme e a bassa intensità direttamente sulla lesione, il dispositivo attiva selettivamente i fotosensibilizzatori accumulati nelle cellule tumorali, distruggendole senza intaccare i tessuti sani circostanti e riducendo il dolore rispetto ai trattamenti laser standard.

L'optogenetica è una tecnica delle neuroscienze che unisce la genetica e l'ottica per controllare l'attività dei neuroni in tempo reale. Sfrutta impulsi luminosi per "accendere" o "spegnere" cellule specifiche nel cervello con una risoluzione temporale dell'ordine dei millisecondi. Per questa pratica clinica, vengono impiegati dei campi di OLED ad altissima risoluzione spaziale per controllare l'attività cellulare in vivo attraverso canali ionici fotosensibili. Un esempio innovativo riportato nella review [11] è lo sviluppo di sistemi di elettroceutica, una branca della

medicina bioelettronica che utilizza impulsi elettrici o campi magnetici mirati per modulare o riprogrammare le funzioni del sistema nervoso e cellulare; nel caso specifico riportato nella review si utilizza una stimolazione visiva a 40 Hz generata tramite schermi trasparenti (TrWOLEDs) per agire sul cervello. Alternando stimoli cromatici rossi e blu a frequenze impercettibili all'occhio umano per evitare l'affaticamento visivo, queste piattaforme mirano all'entrainment neurale terapeutico per il trattamento di patologie neurodegenerative come l'Alzheimer, mantenendo una fluttuazione termica inferiore a 0,5°C sulla zona oculare.

Infine, l'impiego per il Biosensing e il Monitoraggio Diagnostico sfrutta l'accoppiamento ottico microscopico: la tecnologia OLED viene integrata con fotorivelatori organici per lo sviluppo di sensori epidermici di pulsossimetria (SpO₂) o biosensori enzimatici, in grado di rilevare in tempo reale i parametri fisiologici del paziente, come la concentrazione di glucosio attraverso il monitoraggio della luminescenza, direttamente dal sudore o dal fluido interstiziale.

La versatilità dello spettro emissivo e la scalabilità geometrica di questi dispositivi pongono dunque le basi per una medicina personalizzata, in cui il dispositivo terapeutico non è più una macchina ingombrante a cui il paziente deve sottoporsi, ma un elemento flessibile e integrato che si adatta alle specifiche esigenze anatomiche e biologiche dell'individuo.

4.1 Dispositivi indossabili per PBM cutanea

Come evidenziato nella letteratura scientifica recente, in particolare nello studio descrittivo “*Advances in patch-based photobiomodulation therapy: a novel non-invasive treatment*” [3], l'integrazione di sorgenti flessibili su matrici polimeriche biocompatibili consente di erogare la terapia direttamente *in situ*, trasformando il trattamento da sessioni cliniche sporadiche a protocolli terapeutici personalizzati e continuativi, eseguibili anche in ambiente domestico.

I dispositivi a cerotto descritti in questo ambito (visibili in figura 4.1) dimostrano eccellente biocompatibilità e tollerabilità meccanica, riducendo drasticamente gli artefatti da movimento che inficiano l'efficacia dei sistemi di irraggiamento a distanza.

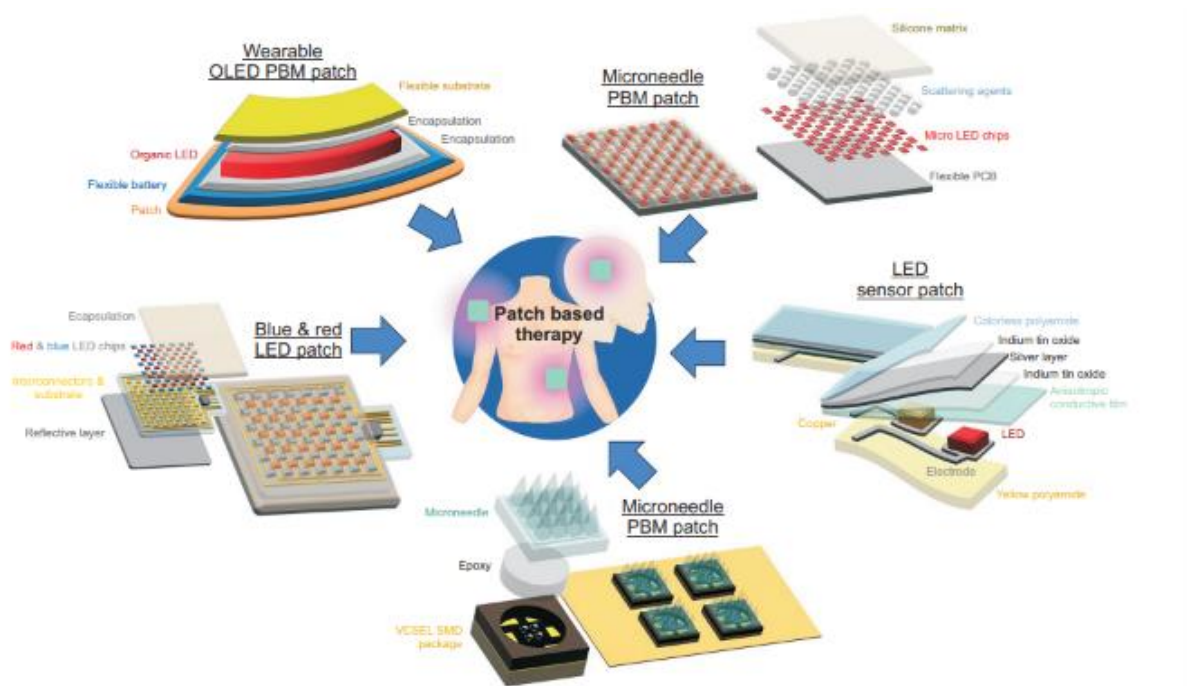


Figura 4.1: Cerotto per laserterapia realizzato con design e materiali diversi. PBM, fotobiomodulazione; LED, diodo a emissione di luce; OLED, LED organico; PCB, circuito stampato; VCSEL SMD, dispositivo a montaggio superficiale con laser a emissione superficiale a cavità verticale. [3]

Un'evoluzione cardine in questo panorama è rappresentata dall'integrazione sinergica tra la fototerapia e la gestione biochimica del microambiente della ferita. Lo studio pionieristico condotto da Kim et al. [12] risponde alla necessità clinica di trattare lesioni cutanee essudative, dove la presenza di fluidi biologici impedisce la corretta adesione dei comuni dispositivi elettronici. La novità architettonica di questa piattaforma risiede nella fusione strutturale di un dispositivo OLED flessibile con un substrato commerciale in idrocolloide, illustrato in figura 4.2. L'idrocolloide svolge una duplice azione terapeutica passiva: assorbe efficacemente l'essudato secreto dalla lesione e mantiene un ambiente umido controllato (*wet-dressing*), che accelera intrinsecamente i processi di granulazione ed epitelizzazione, isolando al contempo la ferita da contaminazioni batteriche esterne.

Dal punto di vista ingegneristico, l'accoppiamento di un OLED a un substrato rugoso e poroso come l'idrocolloide comporta sfide severe. Infatti, per garantire la stabilità operativa dell'OLED a contatto con la matrice idrocolloidale, l'ingegnerizzazione del dispositivo richiede un controllo nanometrico e micrometrico degli spessori dei singoli strati polimerici e funzionali. La criticità principale risiede nella discrepanza di rugosità: mentre il substrato idrocolloidale presenta macro-irregolarità superficiali nell'ordine dei micrometri, i layer elettro-attivi dell'OLED hanno spessori complessivi inferiori a poche centinaia di nanometri. Un singolo

picco di rugosità del substrato perforerebbe gli strati organici, causando cortocircuiti catodici distruttivi. Per ovviare a ciò, il team di ricerca ha implementato una tecnologia proprietaria di planarizzazione che ha ridotto la rugosità superficiale quadratica media R_q del substrato a un valore infinitesimo di appena 0,844 nm. Questo è possibile depositando mediante *spin-coating* uno strato di poliimmide (PI) o di alcol polivinilico (PVA) con uno spessore calibrato tra 1,5 μm e 3,0 μm , che funge anche da barriera termica e meccanica flessibile. Inoltre, poiché l'OLED è estremamente sensibile all'ossigeno e al vapore acqueo assorbito dall'idrocolloide idrofilo, viene applicato un sottile strato di incapsulamento a barriera multistrato TFE. Esso è composto da un'alternanza di strati inorganici (es. ossido di alluminio, Al_2O_3 , depositato tramite ALD) con spessori di 30-50 nm e strati polimerici acrilici di accoppiamento con spessori di 0,5-1,0 μm , come visibile in figura 4.2 (d). Questa configurazione previene la delaminazione e garantisce un *Water Vapor Transmission Rate* (WVTR) inferiore a 10^{-6} g/m²/giorno. Questa ottimizzazione morfologica ha permesso all'OLED flessibile di esibire prestazioni di luminescenza e stabilità operativa del tutto analoghe a quelle dei dispositivi depositati su vetri rigidi convenzionali.

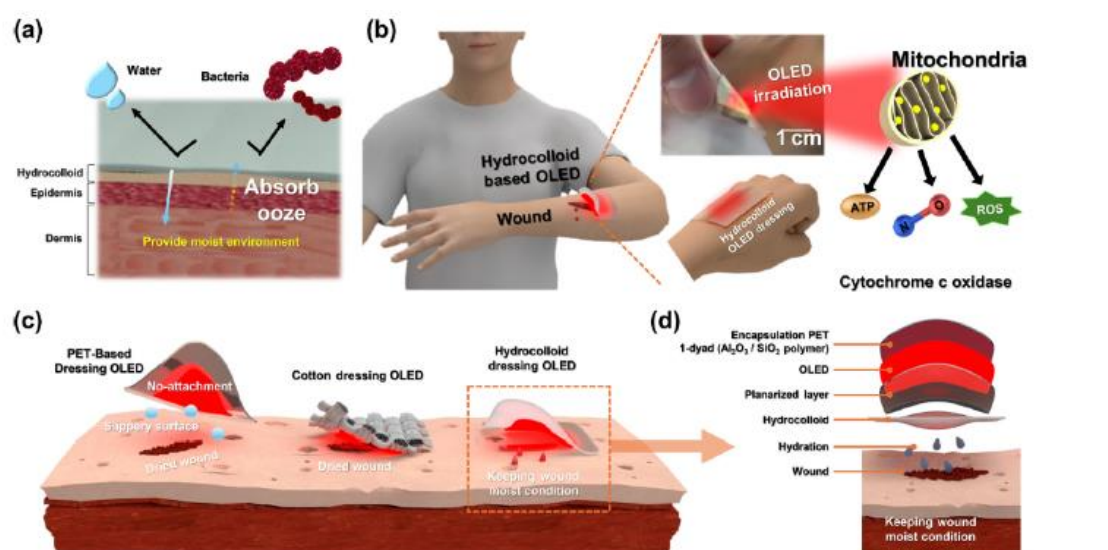


Figura 4.2: Applicazioni degli HBOLED e relativi vantaggi: (a) schema dei vantaggi funzionali degli idrocolloidi, (b) schema di come apparirebbero gli HBOLED quando applicati sugli esseri umani e principio della PBM attraverso i mitocondri, (c) schema di varie piattaforme OLED indossabili e aderenti alla pelle quando applicate sulle ferite, e (d) schema della struttura dettagliata dell'HBOLED.

I test condotti sulla piattaforma integrata OLED-idrocolloide hanno fornito solide evidenze quantitative sulla cinetica di guarigione delle lesioni, illustrata in figura 4.3(d).

Per quanto riguarda la proliferazione cellulare *in vitro*, sotto un regime di irraggiamento a bassa intensità pari a 5 mW/cm² (lunghezza d'onda nel rosso, ~630 nm), per un periodo di tempo di

30 minuti, si è registrato un incremento della proliferazione cellulare fino al 160% rispetto ai gruppi di controllo non trattati, riportato in figura 4.3(e).

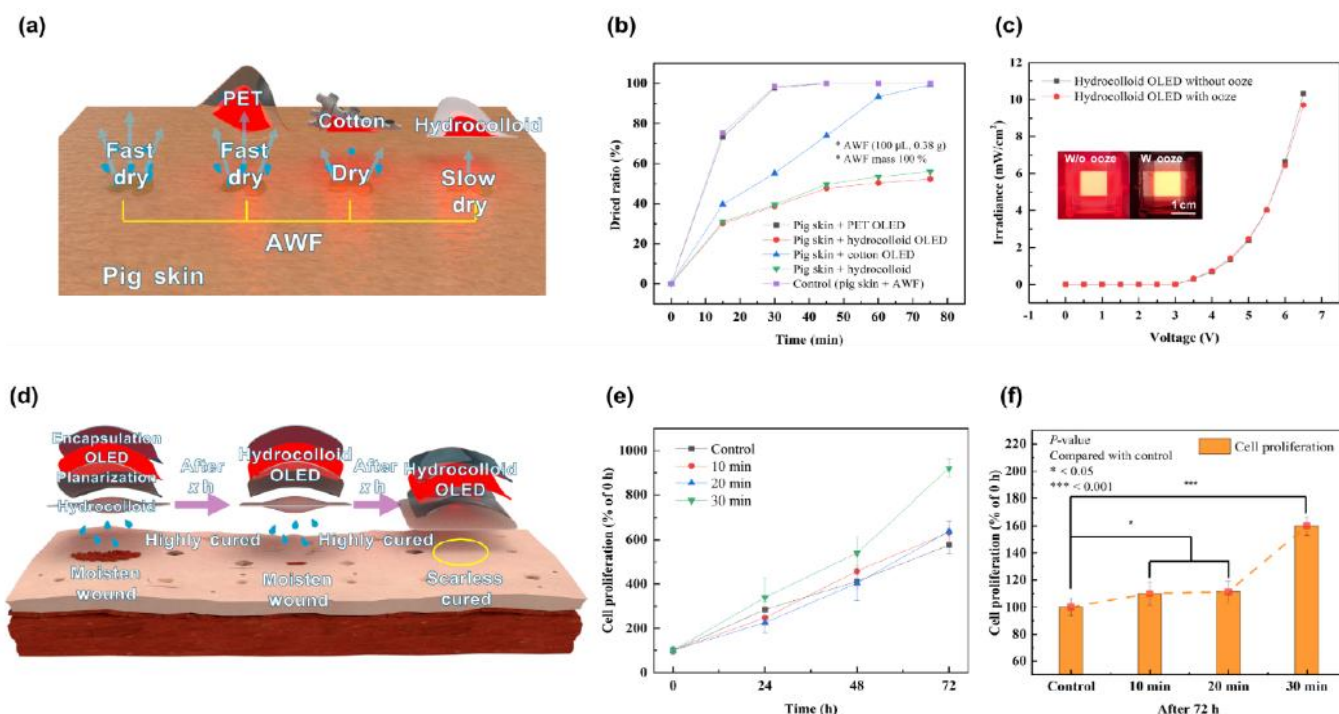


Figura 4.3: HBOLED per la guarigione avanzata delle ferite e relativi risultati sperimentali: (a) schema di OLED con vari substrati applicati su pelle di maiale con AWF (fluido artificiale della ferita), (b) grafico dell'esperimento di essiccazione della ferita in vitro per OLED con vari substrati, (c) valutazione delle caratteristiche di luminescenza degli HBOLED che assorbono il fluido artificiale della ferita, (d) un breve diagramma schematico della guarigione delle ferite con gli HBOLED, (e) grafico del tasso di proliferazione cellulare rispetto a vari tempi di irradiazione con gli HBOLED, e (f) risultato della proliferazione cellulare dopo 72 ore di incubazione ($n = 4$, $P < 0,001$).

Se poi si considera la guarigione avanzata e la riduzione delle cicatrici, l'azione combinata della PBM attiva e dell'idrocolloide accelera la transizione dei macrofagi verso il fenotipo antinfiammatorio M2, stimolando la deposizione ordinata di collagene e la neovascolarizzazione (angiogenesi), minimizzando così la formazione di tessuto cheloideo o cicatrici ipertrofiche.

Inoltre, non meno importante è la stabilità termomeccanica: il cerotto mantiene una temperatura operativa superficiale rigorosamente inferiore ai 39 °C anche durante utilizzi prolungati, eliminando qualsiasi rischio di danno termico ai tessuti già compromessi e assecondando le deformazioni elastiche della cute in movimento, senza perdere aderenza.

In conclusione, l'integrazione degli OLED in matrici idrocolloidali non si limita a un avanzamento tecnologico di miniaturizzazione, ma configura una vera e propria terapia

combinata bio-digitale. Tale approccio rappresenta un passaggio fondamentale per il trattamento personalizzato di ferite acute, ustioni di secondo grado e ulcere, ponendo le basi per una nuova generazione di presidi medici intelligenti e autonomi.

4.2 Dispositivi impiantabili per PBM interna

L'applicazione della fotobiomodulazione agli organi interni rappresenta una delle frontiere più innovative della medicina fotonica. Sebbene la PBM abbia dimostrato effetti terapeutici promettenti in numerose patologie, la sua applicazione clinica agli organi profondi è stata storicamente limitata dalla ridotta capacità della luce di attraversare i tessuti biologici. L'assorbimento e la diffusione ottica da parte della cute, del tessuto adiposo e delle strutture anatomiche sottostanti riducono drasticamente l'intensità luminosa che raggiunge gli organi bersaglio, rendendo difficile ottenere dosi terapeuticamente efficaci attraverso un'irradiazione esterna.

Per superare tale limitazione, negli ultimi anni sono stati sviluppati dispositivi impiantabili o inseribili in cavità corporee in grado di portare la sorgente luminosa direttamente a contatto con il tessuto target. Tra le soluzioni più innovative si colloca il catetere OLED descritto da Sim e collaboratori [13]: lo studio rappresenta uno dei primi esempi di utilizzo di una sorgente OLED flessibile per la realizzazione di una piattaforma di fototerapia interna finalizzata al trattamento di una malattia metabolica cronica quale il diabete mellito di tipo 2.

L'interesse verso il duodeno come bersaglio terapeutico deriva dalle crescenti evidenze che attribuiscono a questo tratto intestinale un ruolo centrale nella regolazione del metabolismo glucidico. Il duodeno è infatti coinvolto nella secrezione di ormoni incretinici, nella comunicazione intestino-fegato e nella modulazione della sensibilità insulinica. Alterazioni della mucosa duodenale sono state associate allo sviluppo dell'insulino-resistenza e del diabete di tipo 2.

Negli ultimi anni sono state proposte diverse strategie terapeutiche rivolte al duodeno, tra cui procedure ablativo mediante radiofrequenza. Tuttavia, tali tecniche comportano danni termici intenzionali alla mucosa e possono essere associate a complicanze quali stenosi, infiammazione e lesioni tissutali. La PBM si propone come alternativa meno invasiva, sfruttando l'azione biochimica della luce senza indurre distruzione tissutale. Il principale ostacolo rimane però la possibilità di irradiare efficacemente il duodeno: l'introduzione di una sorgente luminosa

direttamente all'interno del lume intestinale, come visibile nella figura 4.4(B), consente di superare questo limite e di massimizzare l'energia luminosa disponibile a livello del tessuto bersaglio.

Il dispositivo sviluppato dagli autori è costituito da un OLED ultraflessibile avvolto attorno a una struttura cilindrica assimilabile a un catetere (figura 4.4 C). La tecnologia OLED presenta caratteristiche particolarmente vantaggiose per applicazioni biomediche interne, come l'elevata flessibilità meccanica, il peso ridotto, l'emissione luminosa uniforme su ampie superfici e la ridotta generazione di calore.

L'OLED realizzato possiede uno spessore complessivo di circa $12,6\text{ }\mu\text{m}$ ed è stato progettato secondo una struttura multilayer simmetrica che minimizza le sollecitazioni meccaniche durante l'avvolgimento sul supporto cilindrico. L'intero dispositivo viene successivamente rivestito con uno strato protettivo di elastomero siliconico biocompatibile, garantendo sia la protezione dall'ambiente acquoso intestinale sia la sicurezza per i tessuti biologici. Nel complesso il dispositivo ha una tipica configurazione "a sandwich", cioè presenta diversi strati sovrapposti, come visibile in figura 4.4 F.

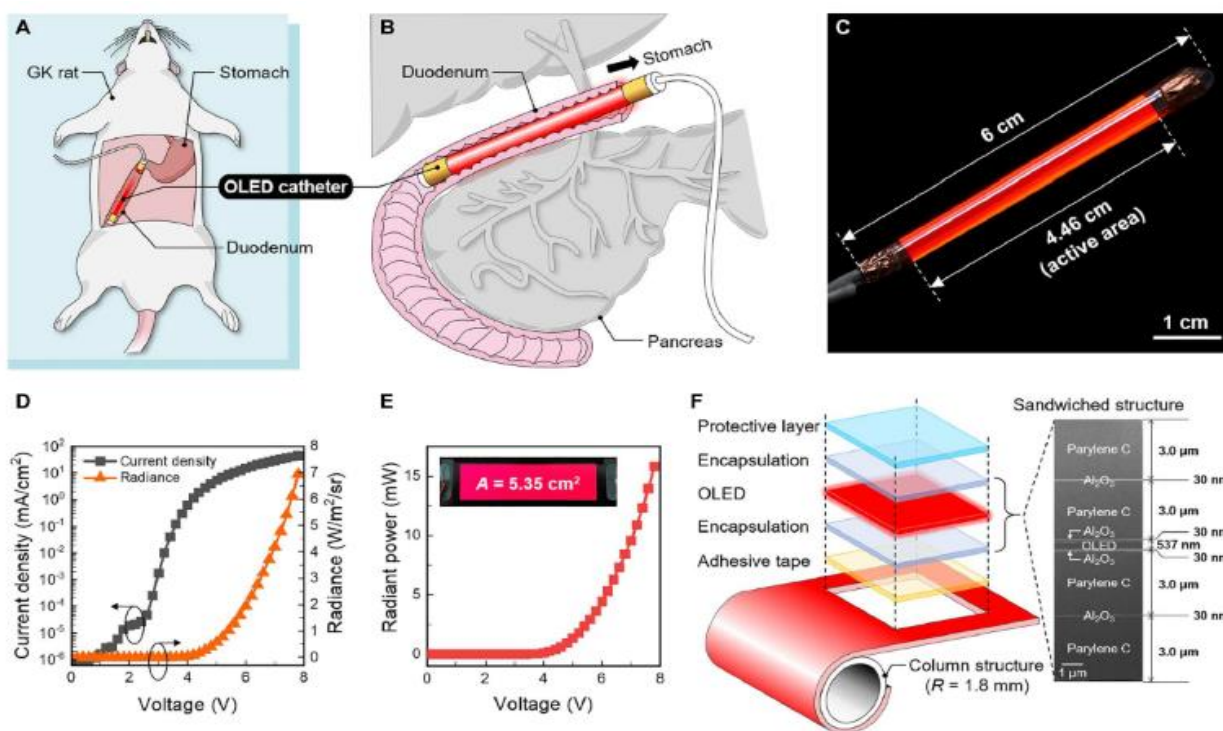


Figura 4.4: Panoramica del catetere OLED proposto. Diagrammi schematici del (A) processo di fototerapia proposto in questo studio e (B) di un catetere OLED inserito nel duodeno di un ratto GK. (C) Una fotografia dell'emissione luminosa effettiva del catetere OLED. (D) Le caratteristiche di densità di corrente (J) - tensione (V) - radianza (R) e (E) le caratteristiche di potenza radiante del catetere OLED. (F) Configurazione complessiva del catetere OLED e immagine della sezione trasversale dell'OLED flessibile ottenuta tramite microscopio elettronico a scansione a fascio ionico focalizzato. [13]

Una caratteristica particolarmente importante è l'emissione luminosa uniforme lungo tutta la superficie cilindrica del catetere. A differenza delle sorgenti puntiformi tradizionali, l'OLED genera un'illuminazione omogenea in tutte le direzioni, evitando la formazione di "hot spots" locali che potrebbero causare danni termici ai tessuti. Inoltre, durante il funzionamento la temperatura del dispositivo rimane inferiore a circa 36 °C, valore considerato sicuro per applicazioni biologiche prolungate.

Per valutare l'efficacia terapeutica del sistema, gli autori hanno utilizzato il modello animale Goto-Kakizaki (GK), un modello consolidato di diabete mellito di tipo 2 caratterizzato da iperglicemia cronica e insulino-resistenza.

L'intervento prevedeva l'anestesia dell'animale, laparotomia con piccola incisione duodenale, inserimento del catetere OLED nel tratto iniziale del duodeno e infine irradiazione luminosa per 10 minuti, come illustrato in figura 4.5(b).

L'OLED è stato settato per emettere luce rossa nella regione del rosso profondo, circa 600–700 nm. Durante il trattamento il dispositivo operava con una potenza radiante di circa 1,33 mW, fornendo una dose energetica totale di circa 798 mJ. Il gruppo di controllo subiva l'inserimento del catetere senza attivazione luminosa (sham procedure), visibile in figura 4.5(a), consentendo di isolare gli effetti biologici della PBM da quelli legati alla sola manipolazione chirurgica.

I risultati ottenuti hanno evidenziato miglioramenti significativi nei parametri metabolici degli animali trattati.

I test di tolleranza orale al glucosio (OGTT) hanno mostrato una riduzione dei livelli glicemici dopo il trattamento rispetto al gruppo controllo. In particolare, l'area sotto la curva (AUC) della glicemia ha mostrato una tendenza alla diminuzione sia dopo una settimana sia dopo quattro settimane dalla singola sessione di PBM (figura 4.5 D), mentre nel gruppo sham (figura 4.5 C) si osservava una progressiva tendenza al peggioramento. Dopo quattro settimane, la riduzione dell'AUC glicemica nel gruppo trattato raggiungeva circa l'11%.

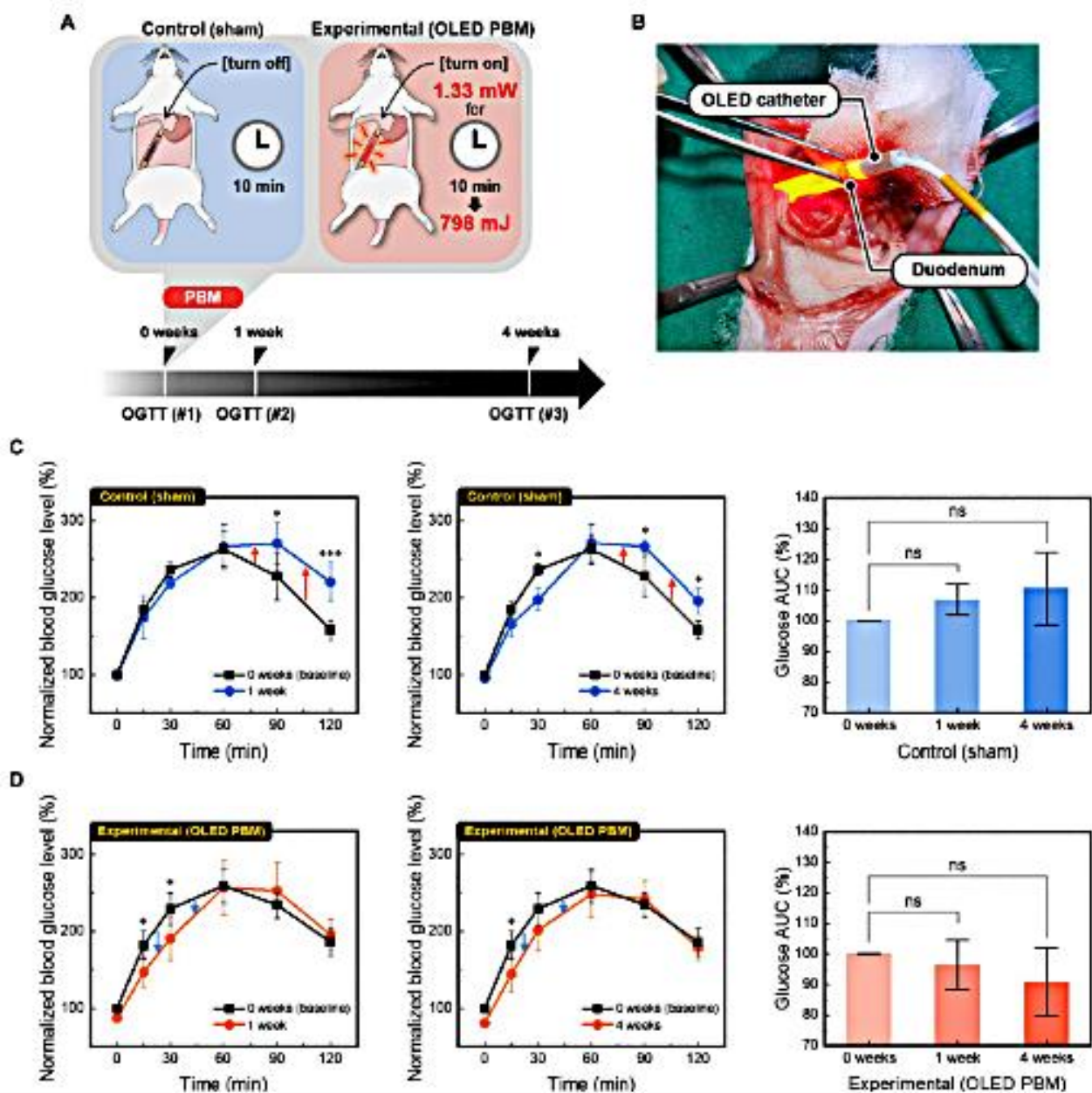


Figura 4.5: La PBM duodenale con un catetere OLED migliora i livelli di glucosio nel sangue nei ratti diabetici. A) Illustrazione schematica del processo sperimentale in vivo che mostra la PBM duodenale con un catetere OLED in un modello di ratto e il disegno sperimentale per valutare l'efficacia tramite OGTT. (B) Fotografia della PBM duodenale con catetere OLED inserito nel duodeno. Curva glicemica durante OGTT e AUC normalizzata nel (C) gruppo di controllo sham ($n = 4$) e nel (D) gruppo PBM duodenale OLED ($n = 5$) che mostra i valori al baseline, dopo 1 settimana e a 4 settimane dal baseline (le frecce indicano le tendenze del livello di glucosio nel siero dopo 1 e 4 settimane dal baseline) [12].

Parallelamente è stata osservata una riduzione dell'indice HOMA-IR (Homeostatic Model Assessment of Insulin Resistance), riportata in figura 4.6, indicativa di un miglioramento della sensibilità insulinica. Questo risultato è particolarmente rilevante poiché l'insulino-resistenza rappresenta uno dei meccanismi patogenetici fondamentali del diabete di tipo 2.

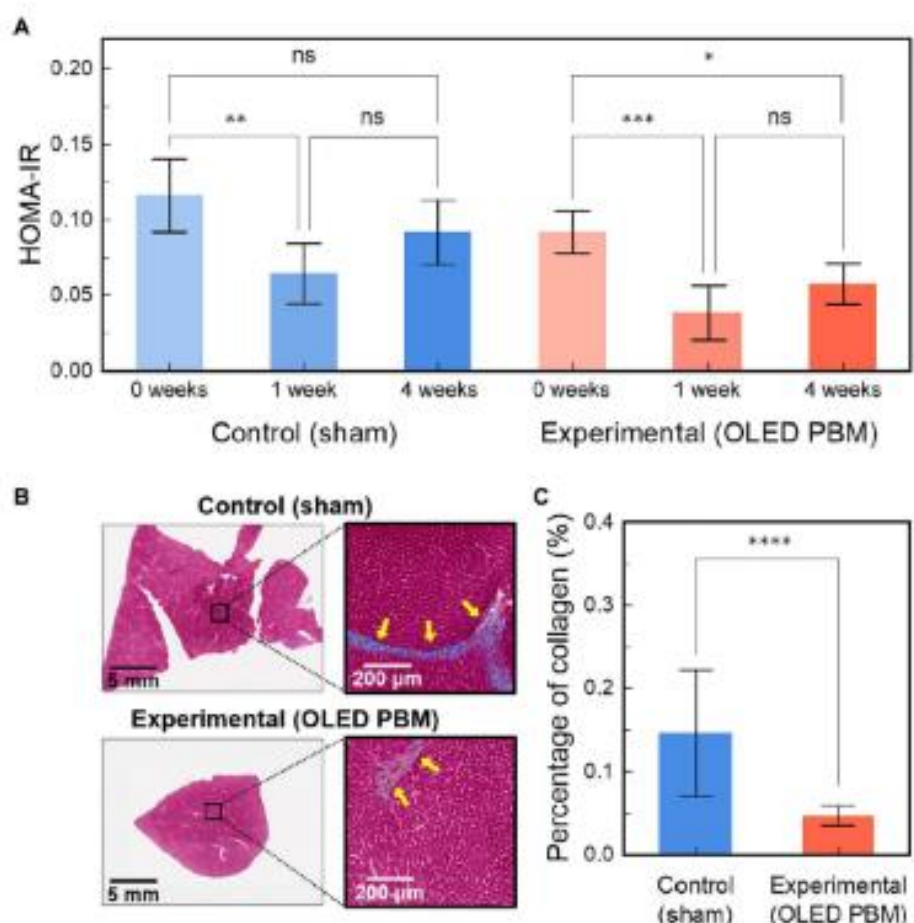


Figura 4.6: l'OLED per PBM riduce l'IR (resistenza all'insulina) e la fibrosi epatica nei ratti diabetici. (A) L'HOMA-IR è stato misurato al baseline (0 settimane), 1 settimana dopo la PBM e 4 settimane dopo la PBM. (B) Immagine istopatologica (colorazione MT) di una sezione di fegato che mostra il deposito di collagene, indicatore della fibrosi epatica. L'area blu corrisponde al collagene come indicato dalle frecce gialle, e l'area rosa corrisponde al citoplasma. L'area ingrandita (a destra, riquadro con linea nera) è stata acquisita a un ingrandimento 4× dall'immagine dell'intera sezione (a sinistra, 0,24×). (C) Percentuale di deposito di collagene [= area blu / (area blu + area rosa)] nella sezione di fegato del gruppo PBM OLED (n = 5) rispetto al gruppo sham (n = 4). *P < 0,05 e ***P < 0,005. ns, non significativo. [12]

Lo studio ha inoltre evidenziato modificazioni nei livelli di GLP-1 (Glucagon-Like Peptide-1), uno dei principali ormoni incretinici prodotti dall'intestino. Poiché il recettore del GLP-1 è ampiamente presente nel duodeno, gli autori ipotizzano che la PBM possa influenzare direttamente i meccanismi endocrini intestinali coinvolti nell'omeostasi glucidica. Le variazioni osservate nei livelli di GLP-1 e insulina suggeriscono infatti una possibile modulazione dell'asse intestino-pancreas da parte dell'irradiazione luminosa.

Lo studio di Sim et al. rappresenta una dimostrazione pionieristica della possibilità di utilizzare dispositivi OLED impiantabili per la PBM interna. Per la prima volta è stato mostrato che una

sorgente OLED miniaturizzata e biocompatibile può essere utilizzata per irradiare direttamente un organo interno, ottenendo effetti terapeutici misurabili in un modello di malattia metabolica. L'importanza del lavoro risiede non solo nei risultati ottenuti sul diabete, ma soprattutto nella validazione di una nuova piattaforma tecnologica. La possibilità di introdurre sorgenti OLED all'interno di organi tubulari apre infatti prospettive applicative in numerosi ambiti clinici, tra cui gastroenterologia, pneumologia, urologia e medicina rigenerativa.

Nonostante i risultati promettenti, gli autori sottolineano che si tratta di uno studio pilota condotto su un numero limitato di animali. Saranno pertanto necessari ulteriori studi per chiarire i meccanismi molecolari responsabili degli effetti osservati, definire i parametri ottimali di irradiazione e verificare la trasferibilità della tecnologia all'uomo. Tuttavia, i dati disponibili suggeriscono che i cateteri OLED potrebbero rappresentare una nuova generazione di dispositivi per la fotobiomodulazione interna, capaci di superare una delle principali limitazioni storiche della PBM: l'impossibilità di raggiungere efficacemente gli organi profondi con sorgenti luminose esterne.

5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Il presente lavoro di tesi ha analizzato in modo sistematico il punto di incontro tra l'ingegneria dei materiali organici e la medicina rigenerativa, dimostrando come la tecnologia OLED (Organic Light-Emitting Diode) rappresenti un reale cambio di paradigma nel campo della fotobiomodulazione (PBM).

Nel corso della trattazione, è emerso chiaramente quali siano i limiti storici della PBM, tradizionalmente legati all'utilizzo di sorgenti laser o LED inorganici - che pur garantendo elevate efficienze quantiche, presentano dei limiti geometrici e termici, essendo rigidi, ingombranti e responsabili di surriscaldamenti localizzati – e come questi limiti trovino soluzione con l'utilizzo degli OLED. Come analizzato nel Capitolo 1, l'efficacia terapeutica della PBM dipende strettamente dal mantenimento di una densità di potenza controllata all'interno della finestra terapeutica (principalmente nel range del rosso e del vicino infrarosso), al fine di stimolare la Citocromo C Ossidasi mitocondriale senza innescare stress termici o risposte infiammatorie secondarie: l'utilizzo di OLED, a questo scopo, permette di fare esattamente questo, dunque di favorire un'attività maggiore a livello mitocondriale e di conseguenza, come spiegato, una rigenerazione cellulare più veloce ed efficace, senza andare a infiammare i tessuti come invece spesso accade con sorgenti di luce puntiformi e senza bisogno di utilizzare dei dissipatori ingombranti che precludono l'ergonomia del dispositivo.

Il confronto fisico ed elettronico sviluppato nel Capitolo 2 ha evidenziato il vantaggio intrinseco dell'architettura OLED: il passaggio da una sorgente puntiforme e termicamente concentrata (LED) a un'emissione planare, diffusa e strutturalmente fredda. Questa caratteristica garantisce un'irradiazione perfettamente omogenea del tessuto biologico, eliminando la necessità di sistemi di raffreddamento e riducendo a zero il rischio di eritemi o riscaldamenti localizzati. Il bilanciamento delle cariche iniettate e l'ottimizzazione dei livelli energetici HOMO-LUMO, poi, consentono di ottenere le densità di potenza necessarie alla stimolazione cellulare (nell'ordine dei mW/cm^2) operando a tensioni di alimentazione ridotte, compatibili con l'elettronica portatile. Inoltre, come è stato sottolineato innumerevoli volte nel corso della trattazione, il passaggio dall'elettronica inorganica a quella organica in questo contesto è fondamentale per la qualità cromatica che è in grado di fornire l'emissione di quest'ultima e anche per tutta una serie di caratteristiche dei materiali utilizzati.

La fattibilità tecnica di tali dispositivi è stata supportata, nel Capitolo 3, dall'analisi dei materiali avanzati e delle tecniche di fabbricazione. Il principale vantaggio dell'utilizzo di materiali

organici, quali polimeri, è che questi permettono la realizzazione di dispositivi con caratteristiche strutturali quali la flessibilità, l'estrema sottigliezza e in generale dimensioni ridotte, che l'elettronica tradizionale non riesce a garantire.

Inoltre, l'utilizzo di substrati polimerici innovativi e lo sviluppo di tecniche di incapsulamento a barriera (come i film sottili multistrato) hanno dimostrato che è oggi possibile isolare l'elettronica organica dagli ambienti più ostici e dall'umidità, preservandone il tempo di vita senza sacrificare la conformabilità del dispositivo, riuscendo a progettare delle barriere con tassi di trasmissione del vapore acqueo (WVTR) prossimi a 10^{-6} g/m²/gg, parametro fondamentale per garantire l'affidabilità del dispositivo in ambienti umidi.

Infine, la validità di questo approccio ingegneristico ha trovato riscontro pratico nei casi di studio esaminati nel Capitolo 4. Le applicazioni analizzate, dalla patch idrocolloidale flessibile per il trattamento topico delle ferite [12], fino al catetere duodenale impiantabile per terapie interne [13] – confermano che la convergenza tra flessibilità meccanica ed efficienza optoelettronica non è più solo un'ipotesi teorica, ma una realtà clinica documentata.

Lo studio di Kim et al. che propone dei patch idrocolloidali per la cura delle ferite [12] ha dimostrato l'efficacia dell'integrazione di un anodo flessibile e di un incapsulamento polimerico direttamente a contatto con l'essudato delle ferite. La conformabilità del substrato ha permesso una distribuzione uniforme della dose energetica sulla superficie lesionata, accelerando la riepitelizzazione e la sintesi di collagene senza l'insorgenza di riscaldamento tessutale lesivo.

Il catetere duodenale impiantabile invece, analizzato nello studio di Sim et al., ha rappresentato la massima espressione di miniaturizzazione e confinamento geometrico. In questo caso, le sfide elettroniche legate al pilotaggio a bassa tensione e all'isolamento elettrico e chimico totale in ambiente endoluminale (altamente corrosivo) sono state superate, permettendo la somministrazione *in situ* della PBM per il trattamento di patologie infiammatorie della mucosa intestinale. I risultati clinici hanno dunque evidenziato un'accelerazione dei processi di guarigione e una significativa riduzione degli stati infiammatori, validando il potenziale degli OLED come pilastro per la medicina personalizzata e domiciliare del futuro.

In conclusione, il lavoro svolto dimostra che la tecnologia OLED non deve essere considerata una semplice alternativa ai LED tradizionali, bensì lo strumento abilitante fondamentale per slegare la fotobiomodulazione dalle strutture ospedaliere fisse, proiettandola verso una nuova generazione di dispositivi biomedici personalizzati, indossabili o impiantabili, confortevoli e ad alta efficacia terapeutica.

L'evoluzione a breve e medio termine delle patch idrocolloidali e dei dispositivi biomedicali indossabili analizzati, risiede nella transizione da sistemi di illuminazione passivi a piattaforme bio-elettroniche attive, intelligenti e completamente autonome. Per abilitare questo salto tecnologico, la ricerca ingegneristica futura dovrà concentrarsi su tre assi principali: l'integrazione di sensori a ciclo chiuso (closed-loop), lo sviluppo di elettronica estensibile (stretchable) e l'adozione di architetture di alimentazione wireless e flessibili.

I sistemi attuali erogano la fotobiomodulazione secondo protocolli temporali predefiniti (open-loop) che non tengono conto della risposta del tessuto biologico: la svolta dunque, come ampiamente descritto nell'articolo "Multifunctional Biomedical Device with Close-Loop System for Precision Therapy" [14], consisterà nell'integrazione sul substrato polimerico di biosensori ultrasottili capaci di monitorare i biomarcatori della guarigione cellulare, come variazioni locali di temperatura, livelli di pH ed essudato e la saturazione locale di ossigeno. Questi dati dovranno essere poi elaborati in tempo reale da un controllore micrometrico posizionato sulla patch che avrà il compito di regolare dinamicamente parametri dell'OLED come la densità di potenza o il ciclo di lavoro, interrompendo l'emissione fotonica o modulandola quando il tessuto raggiunge la dose energetica ottimale per evitare il rischio di sovraesposizione o di inibizione biologica, condizione descritta dalla review "Biphasic Dose Response in Low Level Light Therapy" [15], che tratta la cosiddetta curva di Arndt-Schulz, la quale rappresenta l'andamento della dose-risposta bifasica all'esposizione luminosa nello spettro del rosso e dell'infrarosso.

Per quanto riguarda l'elettronica estensibile, i substrati attuali tollerano la flessione lungo un solo asse mentre i tessuti biologici e i distretti articolari subiscono deformazioni complesse e tridimensionali, come la torsione e la trazione. Guardando al futuro, i substrati dovranno essere in grado il più possibile di seguire i movimenti del distretto anatomico in cui sono posizionati, non essendo più solo "flessibili", ma per l'appunto estensibili (stretchable). Una possibilità è quella di sostituire i polimeri rigidi con elastomeri e sviluppare delle "piste conduttive" a forma di onda o serpentina che si comportino come delle molle, come proposto da John A. Rogers [16], mantenendo inalterata la conducibilità elettrica e l'iniezione di cariche dell'OLED anche per allungamenti al di sopra del 20-30%, come indagato da Yihui Zhang et al. [17].

Inoltre, il limite principale della maggior parte delle applicazioni odierne della PBM è la necessità di cavi di alimentazione esterni o batterie rigide e ingombranti, che riducono la compliance del paziente e la portabilità del dispositivo. Dunque la ricerca futura dovrà concentrarsi sull'integrazione di sistemi di gestione energetica flessibili e quanto più possibile

miniaturizzati, come micro-batterie a film sottile e stampate, o l'utilizzo di sistemi wireless per il trasferimento dell'energia.

Soffermandosi invece sulle applicazioni come dispositivi impiantabili, una svolta futura consisterà nella realizzazione di OLED interamente biodegradabili e biorisorbibili, in modo che, una volta terminata la terapia interna PBM, il dispositivo possa dissolversi da solo, eliminando la necessità di un secondo intervento chirurgico invasivo per la rimozione. Un'altra sfida per le applicazioni impiantate nei tessuti, come già anticipato, resta la realizzazione dell'incapsulamento, che deve essere una barriera efficace contro i fluidi corporei, che sono altamente corrosivi per i materiali organici con cui è realizzato l'OLED, senza però essere troppo spesso o ingombrante ed essendo realizzato con materiali biocompatibili che l'organismo non riconosca come minaccia.

Da un punto di vista prettamente economico, la prospettiva futura è quella di portare la realizzazione dei dispositivi al di fuori dei laboratori e implementare dei processi Roll-to-Roll su larga scala, industrializzando di fatto la produzione ad esempio delle patch idrocolloidali, rendendole dei dispositivi monouso e potendo così abbattere i costi.

Inoltre, come già accennato, è sempre più importante avere un occhio di riguardo anche sulla sostenibilità dei dispositivi: l'ideale sarebbe utilizzare dei biopolimeri naturali, quali la cellulosa o la seta, in maniera che lo smaltimento a fine vita del dispositivo possa essere ecosostenibile.

Da un punto di vista dell'efficienza poi, come descritto largamente, l'utilizzo degli OLED per la PBM richiede che l'emissione fotonica sia della lunghezza d'onda del rosso e del vicino infrarosso per poter rientrare nella cosiddetta "finestra terapeutica". Pertanto, una sfida molto importante per innalzare la qualità e l'efficacia di queste applicazioni è aumentare l'efficienza quantica di emissione (IQE) in quella porzione di spettro, ad esempio ricercando e sintetizzando nuovi emettitori organici, come materiali fosforescenti [6], capaci di emettere con alta efficienza per le lunghezze d'onda di interesse e con una buona stabilità temporale, superando l'attuale degradazione rapida delle molecole.

Dunque, per concludere, questa tesi ha evidenziato le potenzialità dell'impiego dei diodi organici a emissione di luce nell'ambito clinico e terapeutico della fotobiomodulazione, ponendoli come un'inversione di rotta rispetto alle precedenti tecnologie rigide e ingombranti grazie alle caratteristiche fisiche e chimiche che li contraddistinguono e grazie alla loro adattabilità in diversi contesti, in base alla scelta dei materiali di costruzione e alla tecnica di

fabbricazione, gettando le premesse per uno sviluppo futuro che prenda sempre più la direzione di una medicina personalizzata, portatile e confortevole. Nondimeno, ha evidenziato le criticità che attualmente influenzano la messa a punto su larga scala di questi dispositivi, come la degradabilità dei materiali in breve tempo, l'efficienza quantica inferiore rispetto alle sorgenti di luce tradizionali e l'instabilità termica. Nonostante questi limiti attuali, l'utilizzo dell'OLED in ambito medico e in particolare per la fotobiomodulazione, promette di essere un passo significativo verso il futuro dell'elettronica medica.

Bibliografia

- [1] Karu T. Primary and secondary mechanisms of action of visible to near-IR radiation on cells. *J Photochem Photobiol B*. 1999 Mar;49(1):1-17. doi: 10.1016/S1011-1344(98)00219-X. PMID: 10365442.
- [2] Hamblin MR. Photobiomodulation or low-level laser therapy. *J Biophotonics*. 2016 Dec;9(11-12):1122-1124. doi: 10.1002/jbio.201670113. PMID: 27973730; PMCID: PMC5215795.
- [3] Ventura R, Mo J. Advances in patch-based photobiomodulation therapy: a novel non-invasive treatment. *Medical Lasers* 2025;14:43-53. <https://doi.org/10.25289/ML.25.010>
- [4] *Light Emitting Diodes, Second edition* by E. F. Schubert (Cambridge University Press, 2006)
- [5] Gulsen Turkoglu, M. Emin Cinar and Turan Ozturk, *Molecules* **2017**, 22(9), 1522; <https://doi.org/10.3390/molecules22091522>
- [6] Shi, H., You, Y. & Zhao, Y. Triplet-harvesting materials. *Commun Chem* **8**, 273 (2025). <https://doi.org/10.1038/s42004-025-01639-3>
- [7] J.Shi, R.Lin, Y.Mo, Q.Liu, D.Luo, and B.Liu, “Research Progress on the Preparation of OLED Based on the Inkjet Printing.” *Adv. Optical Mater.*14, no. 5 (2026): e02807. <https://doi.org/10.1002/adom.202502807>
- [8] Faraco TA, Fontes ML, Paschoalin RT, Claro AM, Gonçalves IS, Cavicchioli M, Farias RL, Cremona M, Ribeiro SJL, Barud HDS, Legnani C. Review of Bacterial Nanocellulose as Suitable Substrate for Conformable and Flexible Organic Light-Emitting Diodes. *Polymers* (Basel). 2023 Jan 17;15(3):479. doi: 10.3390/polym15030479. PMID: 36771781; PMCID: PMC9918992.
- [9] Kim, Jangho & Park, Sangwoo & Kim, Tae & Jo, Yejin & Park, Kijun & Seo, Jungmok. (2025). Encapsulation Strategies for OLEDs: From Conventional Devices to Flexible and Biointegrated Applications. *Advanced Electronic Materials*. 11. 10.1002/aelm.202500475.
- [10] Keum, C., Murawski, C., Archer, E. *et al.* A substrateless, flexible, and water-resistant organic light-emitting diode. *Nat Commun* **11**, 6250 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20016-3>

[11] Xie L, Yang K, Wang M, Hou W, Ren Q. Recent Advances in Flexible Materials for Wearable Optical Biosensors. *Biosensors*. 2025; 15(9):611.

<https://doi.org/10.3390/bios15090611>

[12] Kim, Y. W., Kim, S. H., Jeong, J. Y., Kwak, Y. J., Kim, I. H., Shin, Y. J., Youn, H. S., Kim, J. W., Kwon, S. J., Cho, E. S., & Jeon, Y. (2026). Hydrocolloid-based OLED patch for enhanced wound-care photobiomodulation with wet-dressing. *Nano Research*, 19(2), Article 94908138. <https://doi.org/10.26599/NR.2025.94908138>

[13] Sim JH, Kwon J, Chae H, Kim SB, Cho H, Lee W, Kim SH, Byun CW, Hahn S, Park DH, Yoo S. OLED catheters for inner-body phototherapy: A case of type 2 diabetes mellitus improved via duodenal photobiomodulation. *Sci Adv*. 2023 Sep;9(35):eadh8619. doi: 10.1126/sciadv.adh8619. Epub 2023 Sep 1. PMID: 37656783; PMCID: PMC10854432.

[14] Leng Y, Sun R. Multifunctional Biomedical Devices with Closed-Loop Systems for Precision Therapy. *Adv Healthc Mater*. 2025 Dec;14(31):e2500860. doi: 10.1002/adhm.202500860. Epub 2025 Jun 30. PMID: 40583499; PMCID: PMC12683207.

[15] Huang YY, Chen AC, Carroll JD, Hamblin MR. Biphasic dose response in low level light therapy. *Dose Response*. 2009 Sep 1;7(4):358-83. doi: 10.2203/dose-response.09-027.Hamblin. PMID: 20011653; PMCID: PMC2790317.

[16] Rogers JA, Someya T, Huang Y. Materials and mechanics for stretchable electronics. *Science*. 2010 Mar 26;327(5973):1603-7. doi: 10.1126/science.1182383. PMID: 20339064.

[17] Yihui Zhang, Haoran Fu, Yewang Su, Sheng Xu, Huanyu Cheng, Jonathan A. Fan, Keh-Chih Hwang, John A. Rogers, Yonggang Huang, Mechanics of ultra-stretchable self-similar serpentine interconnects, *Acta Materialia*, Volume 61, Issue 20, 2013, Pages 7816-7827, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.020>.