

OLED: Il diodo organico ad emissione di luce

Dalla scoperta dell'elettroluminescenza al primo schermo curvo con una tecnologia OLED

Autore

Luigi Capogrosso

Indice

1	Introduzione	2
1.1	Storia	2
2	Struttura e Funzionamento	5
2.1	OLED single layer	5
2.2	OLED bilayer	6
2.3	OLED multilayer	7
2.4	Trasporto di carica nei materiali organici	8
2.4.1	Natura degli elettrodi: L'anodo	9
2.4.2	Natura degli elettrodi: Il catodo	9
2.4.3	Utilizzo di strati per il trasporto di lacune ed elettroni	9
2.5	Considerazioni generali	10
3	Applicazioni ed Efficienza degli OLED	11
3.1	Applicazioni commerciali	11
3.2	Efficienza e prestazioni	12

Capitolo 1

Introduzione

Il diodo organico a emissione di luce (sigla *OLED*, dall'inglese *Organic Light Emitting Diode*) [1] è la principale tecnologia utilizzata nella nuova generazione di display per computer, televisori e dispositivi tascabili. Il termine OLED è usato in modo generico per indicare tutte le tipologie di LED (*Light Emitting Diode*) costituite da materiali organici. A causa della loro natura, i display OLED conducono in una sola direzione comportandosi, quindi, in modo analogo ad un diodo; da qui il nome O-LED, per similitudine con LED.

C'è stata, recentemente, un'enorme crescita di interesse verso questi dispositivi a causa della loro ampia possibilità di applicazione, ma, soprattutto, per il funzionamento fisico di strutture così particolari.

In questo documento sono trattati i principi di funzionamento degli OLED, la loro storia, i limiti e vantaggi, con uno sguardo al mercato e alle applicazioni pratiche di questa tecnologia.

1.1 Storia

Il primo rapporto conosciuto sul fenomeno dell'elettroluminescenza è a firma di Henry Joseph Round (1881 - 1966). Lo scienziato britannico fu in grado di osservare che i materiali inorganici possono illuminarsi quando vi si applica corrente elettrica [2].

Tale comportamento nei materiali inorganici fu, però, definitivamente scoperto nel 1936 quando Destiau *et al.* osservarono la generazione di luce da parte di polveri di solfuro di zinco, disperse in un mezzo isolante posto tra due elettrodi [3]. Questo portò, nella fine della prima metà del secolo scorso, l'azienda *General Electric* ad introdurre sul mercato dispositivi elettroluminescenti (LED) basati su semiconduttori inorganici.



Figura 1.1: Martin Pope, Ching Wan Tang e Steven Van Slyke.

Le prime osservazioni nei materiali organici, invece, furono condotte da André Bernanose e collaboratori della Nancy-Université nei primi anni Cinquanta, in Francia.

La storia degli OLED ha quindi inizio negli anni ‘60 grazie al lavoro pionieristico di Martin Pope che scoprì l’elettroluminescenza (EL) nei semiconduttori organici. Questo fenomeno venne osservato, per la prima volta, in singoli cristalli di antracene posti tra due elettrodi. Si capì che, l’elettroluminescenza, associata ad una grande corrente generata attraverso un alto potenziale agli elettrodi, aveva energia sufficiente da eccitare otticamente l’antracene. Per registrare un’emissione luminosa, però, era necessario impostare un potenziale superiore ai 400 V, pertanto, questa scoperta fu accolta, inizialmente, con scarso interesse.

Gli studi successivi, quindi, si concentrarono nel tentativo di abbassare il voltaggio necessario per avere una risposta luminosa. Negli anni ‘70 si riuscì ad ottenere, per la prima volta, EL imponendo un potenziale di 100 V. Mentre, nel 1982, fu riportata emissione di EL utilizzando un voltaggio inferiore a 30 V.

Nuovo e ampio interesse in questo campo, sia da un punto di vista accademico che industriale, si ebbe in seguito alle pubblicazioni del lavoro di Tang e Van Slyke nel 1987 [4] e di Saito *et al.* nel 1988 [5] che riuscirono ad ideare un dispositivo organico con una nuova struttura che richiedeva un basso voltaggio e da cui si otteneva un’alta luminosità. I nuovi dispositivi erano costituiti da un doppio strato di film organico sottile¹, mentre, le

¹Si definisce *film sottile* uno strato di materiale (conduttivo o isolante) di spessore inferiore al micron (μ) e di superficie che può variare da pochi μ^2 ad alcuni cm^2 .

celle elettroluminescenti organiche costuite fino a quel momento usavano un singolo strato di materiale organico posto tra due eletrodi.

Iniziò così uno studio sempre più assiduo, in corso ancora oggi, per trovare migliorie alla struttura complessiva del dispositivo luminescente.

Capitolo 2

Struttura e Funzionamento

2.1 OLED single layer

Come anticipato precedentemente, i primi dispositivi OLED erano composti da un singolo strato di materiale organico. Un tipico **OLED single layer**, Figura 2.1, è quindi formato da:

- Un anodo trasparente, di solito di ITO (*Indium Tin Oxide*);
- Uno strato organico che permette il trasporto di elettroni e lacune;
- Un catodo metallico, come ad esempio l'Alluminio;
- Vetro trasparente (sfruttato come substrato di deposito per gli altri strati) tale da permettere il passaggio della radiazione luminosa.

Sotto l'azione di un certo voltaggio, le lacune sono iniettate dall'anodo verso l'HOMO¹ dello strato organico adiacente. Il catodo, invece, innietta gli elettroni verso il LUMO², sempre del materiale organico adiacente. Gli elettroni e le lacune si muovono fino a ricombinarsi dando origine ad un “eccitone”, il quale ha la capacità di rilassarsi dallo stato eccitato verso lo stato fondamentale con l'emissione di luce.

La configurazione a singolo layer, per quanto sia semplice, presenta due svantaggi principali. Il primo consiste nel fatto che, essendo costituita da un solo materiale, si hanno meno componenti su cui agire per l'ottimizzazione del dispositivo. Il materiale organico, ad esempio, dovrebbe essere adatto sia a ricevere lacune dall'anodo che a ricevere elettroni dal catodo. È immediato ipotizzare che un solo materiale difficilmente possa essere allo stesso tempo un buon trasportatore di elettroni e di lacune. Il secondo svantaggio, invece,

¹*Highest Occupied Molecular Orbital*: orbitale molecolare a più alta energia occupato.

²*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*: orbitale molecolare a più bassa energia non occupato.

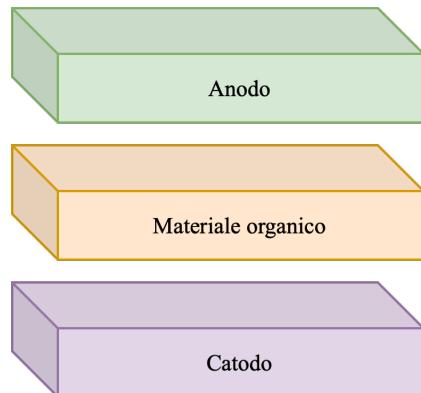


Figura 2.1: Struttura dell’OLED single layer.

consiste nel fatto che, in questi dispositivi, se la ricombinazione elettrone - lacuna avviene nelle vicinanze di uno degli elettrodi, si va in contro al pericolo di “spegnimento” (*quenching*) dell’eccitone. Questo, significa che può scorrere molta corrente senza produrre elettroluminescenza e, quindi, di conseguenza, l’efficienza del dispositivo è molto ridotta.

2.2 OLED bilayer

I nuovi dispositivi, dopo gli studi di Tang e Van Slyke erano, invece, costituiti da un doppio strato di materiale organico in modo da migliorare l’efficienza: uno predisposto per ricevere lacune, l’altro, per ricevere elettroni. Un tipico OLED **bilayer**, Figura 2.2, è quindi formato da:

- Un anodo costituito da un elettrodo di ITO;
- Un primo strato organico con funzione di trasportatore di lacune e non elettroni - HTL (*Hole Transport Layer*);
- Un secondo strato organico con funzione di emettitore e trasportatore di elettroni - ETL (*Electron Transport Layer*);
- Un catodo costituito da una lega di Magnesio ed Argento;
- Vetro trasparente (sfruttato come substrato di deposito per gli altri strati) tale da permettere il passaggio della radiazione luminosa.

Quando tra i due elettrodi si applica una differenza di potenziale, l’anodo immette lacune nel dispositivo ed il catodo innietta elettroni. I due diversi tipi di portatori si muovono ciascuno verso l’elettrodo di segno opposto e si ricombinano tra loro all’interno del dispositivo nei pressi della regione di

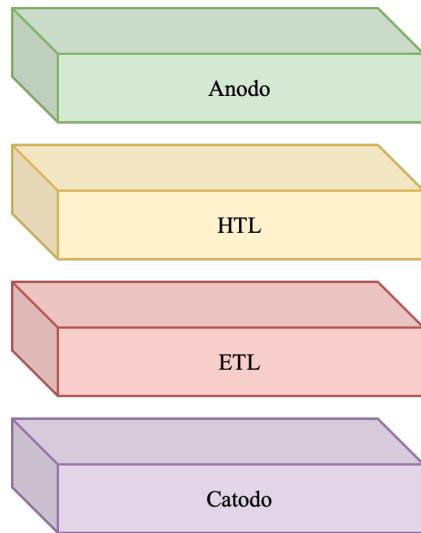


Figura 2.2: Struttura dell’OLED bilayer.

giunzione. Come nello schema single layer, la ricombinazione della coppia elettrone - lacuna accompagna l’emissione di un fotone e quindi di luce.

La configurazione migliore, valida tutt’oggi, si basa proprio su quanto qui illustrato. Essa prevede la separazione delle funzioni di iniezione di carica, trasporto di carica ed emissione luminosa, solo così si sono ottenuti miglioramenti notevoli dei dispositivi OLED.

2.3 OLED multilayer

Alternativamente ai dispositivi monolayer e ai dispositivi bilayer, è possibile pensare anche una configurazione a tre (o più) strati. Nella struttura **multilayer**, Figura 2.3, lo strato luminescente non è più l’ETL, ma un terzo strato posto tra l’HTL e l’ETL. La funzione di questo nuovo terzo strato è esclusivamente quella di agire come sito per la ricombinazione delle coppie elettrone - lacuna.

Il vantaggio di tale realizzazione è che permette di ottimizzare separate- mente le funzioni di trasporto, di carica e di emissione di luce perché sono affidate a layer diversi. Ovviamente, tali migliorie, sono ottenute a scapito di una maggiore complessità realizzativa.

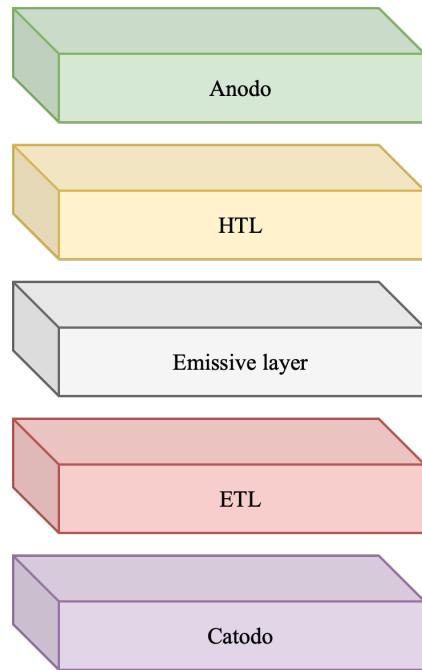


Figura 2.3: Struttura dell’OLED multilayer.

2.4 Trasporto di carica nei materiali organici

L’emissione luminosa negli OLED è una conseguenza della ricombinazione tra elettroni e lacune. Il meccanismo di ricombinazione tuttavia non è semplice come potrebbe essere nel caso di un semiconduttore inorganico. Difatti, non si ha un semplice “salto” dell’elettrone dalla banda di conduzione alla banda di valenza (con conseguente sparizione dell’elettrone dalla banda di conduzione e della lacuna da quella di valenza).

Nei semiconduttori organici, quando lacuna e elettrone si incontrano in quella che possiamo chiamare “collisione” tra portatori di segno opposto in un materiale organico, quello che accade è la creazione di un eccitone (uno stato neutro). In pratica, elettroni e lacune si incontrano nello stesso sito e formano uno stato eccitato legato (ovvero, sono vincolati l’uno all’altro). Successivamente, lo stato eccitato decade verso lo stato fondamentale, che corrisponde alla vera e propria ricombinazione, ovvero al passaggio dell’elettrone nell’HOMO annichilendosi con la lacuna. L’emissione luminosa, quindi, non avviene quando elettrone e lacuna formano l’eccitone, ma con il decadimento dell’eccitone.

2.4.1 Natura degli elettrodi: L'anodo

Il materiale più utilizzato come anodo è l'ossido di Indio e Stagno (ITO). Purtroppo l'utilizzo di ITO comporta alcuni problemi, quali una deleteria diffusione dell'Ossigeno e dell'Indio nello stato organico [6] ed un imperfetto allineamento rispetto ai livelli dell'HOMO e dello strato HTL. Pertanto, di recente, sono stati sviluppati nuovi materiali con un'alta conduttività elettrica da utilizzare come anodi negli OLED. Si tratta di ossidi di vari metalli come Ga-In-SnO (GITO), Zn-In-SnO (ZITO), Ga-InO (GIO) e Zn-InO (ZIO) [7].

2.4.2 Natura degli elettrodi: Il catodo

Uno dei materiali più utilizzati come catodo è la lega Mg:Ag, la quale consente di lavorare a bassi voltaggi. Il Magnesio è un metallo con una bassa funzione lavoro che innietta facilmente elettroni nel materiale organico eletroluminescente, mentre, l'incorporazione dell'Argento ritarda i processi di degradazione.

2.4.3 Utilizzo di strati per il trasporto di lacune ed elettroni

Per ottenere OLED molto efficienti è necessario raggiungere un bilanciamento di carica. Una grosse mole di lavoro è stata compiuta negli anni '90 per superare questo problema e spostare la zona di ricombinazione verso il centro dello strato emissivo [8]. La soluzione è stata quella di modificare la struttura del dispositivo introducendo negli OLED strati composti da materiali capaci di trasportare in maniera differente lacune ed elettroni.

Dispositivi costituiti da strati HTL e ETL possono raggiungere un bilancio di carica molto più facilmente di un OLED costituito da un singolo strato emittente. Inoltre, gli strati HTL e ETL impediscono la perdita delle cariche al di fuori del dispositivo bloccando quelle di segno opposto e, ne dosano la concentrazione all'interno.

Strato HTL

Le proprietà richieste per tale strato sono:

- Facile formazione di lacune;
- Elevata efficienza nel trasporto di lacune dall'anodo allo strato luminescente;
- Capacità di confinamento degli elettroni nello strato luminescente.

Ciò, consente di realizzare una buona resa nella ricombinazione lacune - elettroni.

Strato ETL

Le proprietà richieste per tale strato sono, invece:

- Facilità nell'iniezione di elettroni ed elevata efficienza nel loro trasporto dal catodo allo strato luminescente;
- Capacità di confinamento delle lacune nello strato luminescente.

2.5 Considerazioni generali

Possiamo, quindi, riassumere gli stadi fondamentali che determinano il meccanismo di funzionamento degli OLED come segue:

1. Iniezione da parte di due elettrodi di cariche di segno opposto nel materiale tramite l'applicazione di un opportuno potenziale, con conseguente formazione di polaroni positivi e negativi;
2. Trasporto dei polaroni positivi e negativi in direzione opposta: i positivi verso il catodo metallico ed i negativi verso l'anodo trasparente;
3. Ricombinazione di polaroni di segno opposto nello stato eccitato neutro costituito dall'eccitone;
4. Decadimento radioattivo degli eccitoni allo stato fondamentale con emissione di un fotone;
5. Trasporto del fotone all'esterno del dispositivo.

Capitolo 3

Applicazioni ed Efficienza degli OLED

Nei precedenti capitoli sono stati mostrati i meccanismi di funzionamento degli OLED; qui, invece, sono illustrate alcune delle applicazioni di tali dispositivi.

3.1 Applicazioni commerciali

Tutti i maggiori produttori di elettronica nel mondo, sia di consumo che industriale, hanno investito molto nella tecnologia dei display OLED, proprio per le potenzialità che essi hanno in termini di semplicità di realizzazione, di basso consumo, di qualità dell'immagine e di applicabilità in molti prodotti. Sono diverse le case produttrici che hanno in corso ancora oggi ricerche in questa tecnologia come, ad esempio: Samsung, Philips, Sony, Kodak, Pioneer, Canon, ecc.

Attualmente, gli OLED, sono impiegati in applicazioni commerciali che vanno dai display per i telefoni cellulari, lettori multimediali, portatili e fotocamere digitali. Per quanto riguarda i telefoni cellulari gli OLED sono attualmente utilizzati da quasi tutte le case produttrici. Inoltre, piccoli schermi a tecnologia OLED sono già presenti in molti prodotti di elettronica di consumo.

L'impiego degli OLED nei dispositivi portatili sta diventando sempre più vasto perché garantisce agli schermi un'ottima leggibilità (anche in condizioni di forte luce esterna) e una buona durata delle batterie, grazie allo scarso consumo di potenza.



Figura 3.1: Il tunnel OLED più grande del mondo, composto da 144 schermi OLED, alla Canton Tower di Guangzhou.

3.2 Efficienza e prestazioni

Negli ultimi anni vi è stato un incremento enorme nelle prestazioni degli OLED in confronto ai tipici LED a silicio. La tecnologia OLED è, quindi, considerata una delle tecnologie più promettenti, soprattutto per la sua flessibilità d'uso.

Gli OLED consentono una più ampia gamma di colori, luminosità e angolo di visione rispetto ai LED, facendo sì che i colori dei pixel appaiano corretti e fissi, anche se l'angolo di visuale si avvicina ai 90°.

Gli OLED hanno, inoltre, un tempo di risposta più veloce degli schermi standard LED. Mentre un LED, attualmente, ha una media di tempo di risposta di 4-8 millisecondi, un OLED può averne meno di 0.01.

Altro fattore determinante è lo spessore dello schermo, che in alcuni casi raggiunge i tre millimetri, anche se, sono stati anche già realizzati prototipi di display flessibili (Figura 3.1).

Infine, gli OLED, funzionano in un range di temperature estremamente più alto rispetto agli LED. Infatti, i primi, riescono ad essere perfettamente operativi tra i -80° e gli 80°, mentre, i secondi, partono da un minimo di -20° per arrivare ad un massimo di 70° con un notevole decremento delle prestazioni agli estremi del range (per temperature troppo basse i cristalli

liquidi aumentano il loro tempo di risposta e diventano lenti, per temperature troppo alte i cristalli liquidi non sono più controllabili tramite campo elettrico).

Il più grande problema dei televisori OLED è nella durata limitata dei materiali organici. In particolare, gli OLED hanno una durata di circa 14.000 ore (5 anni ad 8 ore al giorno) quando vengono usati per display sottili, che è più bassa della durata tipica di LED e attualmente valutata in 60.000 mila ore circa, a seconda del produttore e del modello.

Bibliografia

- [1] "OLED — Wikipedia, l'enciclopedia libera", su *wikipedia.org*. URL consultato il 01-gennaio-2021.
- [2] H. J. Round, "A note on carborundum", *Electrical World*, 49:309. **1907**.
- [3] G. Destriau, *J. Chim. Phys.* **1936**.
- [4] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**.
- [5] S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**.
- [6] A. R. Schlatmann, D. W. Floet, A. Hillberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk, G. Hadzioannou, *Appl. Phys. Lett.* **1996**.
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes *Nature* **1990**.
- [8] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1999**. A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**.