



Fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi OLED realizzati tramite impiego di materiali fosforescenti di sintesi innovativa a base di Complessi dell'Iridio(III)

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

FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI OLED REALIZZATI TRAMITE IMPIEGO DI MATERIALI
FOSFORESCENTI DI SINTESI INNOVATIVA A BASE DI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III)

M. G. Maglione (ENEA), S. Aprano (Sesmat S.r.l.), P. Tassini (ENEA), C. Minarini (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi

Obiettivo: Prodotti efficienti per l'illuminazione

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA

Ringraziamenti

Si ringraziano A. Citarella, G. Pandolfi, T. Fasolino, B. Lanza, A. Merola, N. Borriello, E. Calò, G. De Filippo, F. Pascarella per il supporto tecnico delle misure.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI LEEC	5
2.1.2 <i>Analisi morfologica</i>	6
2.1.4 <i>Strutture LEEC con diversi catodi</i>	9
2.1.5 <i>Strutture LEEC con liquidi ionici</i>	11
3 CONCLUSIONI.....	14
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14

Sommario

Nell'ambito della ricerca sui diodi organici ad emissione di luce (OLED) l'attenzione si sta via via focalizzando sul design di nuove molecole organiche da utilizzare come strato attivo elettroluminescente in grado di dare dispositivi con caratteristiche sempre migliori in termini di efficienza e intensità della radiazione emessa.

Recentemente particolare attenzione è stata rivolta ai complessi ionici di metalli di transizione in quanto esibiscono elettroluminescenza per fosforescenza con resa quantica teorica del 100%, e possono essere impiegati in dispositivi di tipo LEEC (celle elettrochimiche ad emissione di luce) che prevedono tempi e costi di realizzazione minori rispetto agli OLED a parità di efficienza.

I dispositivi LEEC sono costituiti da un materiale semiconduttore organico elettroluminescente formato da una coppia ionica, tipicamente basato su complessi cationici dell'Iridio (III) (i-TMC). L'uso di tali materiali semplifica notevolmente le operazioni di realizzazione del dispositivo che diventa a singolo strato e non più multistrato come nell'OLED.

In tale contesto si inserisce l'attività di ricerca del C.R. ENEA di Portici in collaborazione col Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II, rivolta alla sintesi di nuovi materiali fosforescenti bio-ispirati basati su complessi di Iridio (III) per applicazioni in dispositivi LEC.

In questo lavoro è stato sintetizzato un nuovo i-TMC ed è stato impiegato nella realizzazione di dispositivi LEEC. È stato effettuato uno studio sul funzionamento di tali dispositivi in funzione del catodo, variando Ca e Ag, ed in funzione dello spessore dello strato attivo. Sono stati realizzati inoltre dispositivi LEEC in cui lo strato attivo è composto da una blend del i-TMC di nuova sintesi ed un liquido ionico con proporzioni variabili.

Quasi tutti i dispositivi realizzati hanno funzionato mostrando elettroluminescenza nel rosso; in particolare i dispositivi con le blend di i-TMC e liquido ionico hanno mostrato prestazioni maggiori rispetto agli analoghi senza liquido ionico.

Si ritiene che continuare la sperimentazione con questi materiali, ed in generale con questa famiglia di i-TMC, possa essere interessante per le potenzialità che essi mostrano, per il colore della luce prodotta, per la stabilità termica ed ambientale. È necessario ottimizzare la struttura dei LEEC legata all'utilizzo di tali materiali per incrementare le prestazioni dei dispositivi ottenuti, in termini di luce generata ed efficienza.

1 Introduzione

Il Progetto ha come obiettivo la realizzazione di celle elettrochimiche ad emissione di luce (LEEC) mediante l'impiego di nuovi materiali fosforescenti bio-ispirati basati su complessi di Iridio (III). L'attività sperimentale è stata svolta presso il Centro Ricerche ENEA di Portici ed in collaborazione con il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi LEEC

Il lavoro di sintesi dei materiali innovativi è stato svolto presso il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli. La seconda fase dell'attività sperimentale è stata dedicata alla realizzazione di dispositivi LEEC nel Centro Ricerche ENEA di Portici.

Sono state sperimentate varie strutture LEEC, diverse tra loro sia per il materiale attivo elettroluminescente sia per gli altri strati costituenti il dispositivo.

Le caratterizzazioni elettro-ottiche riportate di seguito sono state effettuate all'interno di una glove box in atmosfera inerte (contenuto di ossigeno e vapor acqueo inferiori a 1 ppm). Le misure elettriche sono state acquisite con un Keithley 2400 SourceMeter. L'emissione luminosa è stata misurata utilizzando un fotodiodo Newport 810UV, posto direttamente di fronte al dispositivo, e connesso ad un elettrometro Keithley 6517A. Gli spettri sono stati acquisiti tramite uno spettroradiometro Optronics Laboratories OL770.

2.1.1 Funzionamento dei LEEC

Lo strato emissivo dei LEEC contiene ioni mobili che possono essere guidati verso gli elettrodi da un basso voltaggio. La riduzione e l'ossidazione degli ioni dello strato emissivo in prossimità degli elettrodi provoca un doping, in particolare si ha un doping di tipo p vicino l'anodo, e di tipo n vicino il catodo (Figura 1). Le regioni dopate inducono un contatto ohmico con gli elettrodi e di conseguenza facilitano l'iniezione di entrambi i portatori (buche ed elettroni) che si ricombinano all'interfaccia tra le due regioni (giunzione p-n) [1].

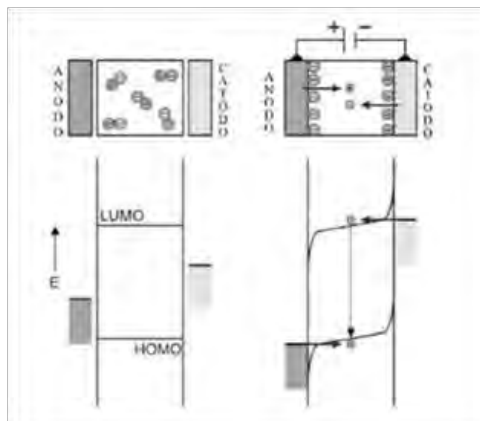


Figura 1. Schema di passaggio di corrente in un LEEC.

Nel caso in cui lo strato emettitore è costituito da un sale organico di un complesso di metalli di transizione si parla di iTMC-LEEC (ionic transition metal complex-LEEC).

I vantaggi dei materiali elettrofosforescenti rispetto a quelli elettrofluorescenti erano già noti ai tempi degli OLED. L'impiego di materiali elettrofosforescenti, infatti, consente di elevare il limite intrinseco della resa di elettroluminescenza dal 25% dei composti fluorescenti al 100% utilizzando l'emissione da stati di tripletto (Figura 2). Nella ricombinazione di cariche la probabilità di formare stati di tripletto è tre volte maggiore rispetto a quella di formare uno stato di singoletto. Nei composti fluorescenti, solo lo stato di singoletto emette radiativamente, pertanto tutte le ricombinazioni che generano tripletto, non contribuiscono al fenomeno dell'elettroluminescenza.

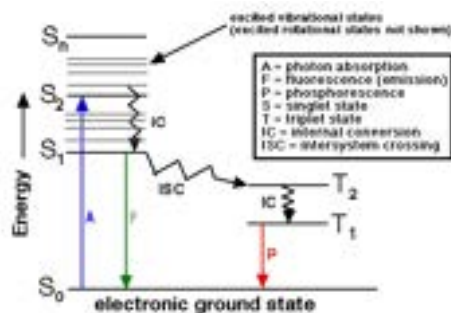


Figura 2. Diagramma di Jablonski semplificato

L'impiego di materiali fosforescenti, in cui gli stati di tripletto emettono con buona efficienza, in particolari configurazioni che limitino lo spegnimento dei tripletti, in seguito alla loro diffusione, ha consentito di ottenere altissime rese del processo di elettroluminescenza. I composti di questo tipo sono complessi di metalli di transizione quali l'iridio, il rutenio, l'osmio per i quali l'accoppiamento spin-orbita rende possibile il decadimento dello stato di tripletto altrimenti proibito.

Un caso particolare è rappresentato dai complessi dell'iridio che, per la peculiare struttura elettronica, sono caratterizzati da: a) transizioni a bassa energia di tipo metallo-ligando (MLCT); b) un'efficienza dell'*intersystem crossing* (ISC) dallo stato di singoletto eccitato allo stato di tripletto eccitato praticamente unitaria (Figura 3) [2].

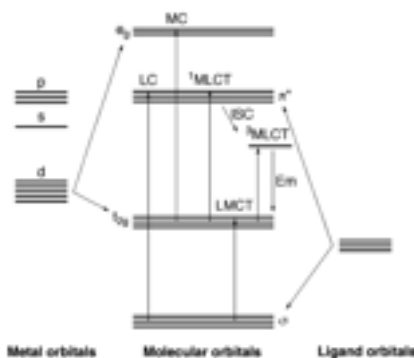


Figura 3. Diagramma degli orbitali molecolari per un complesso dell'iridio(III) a geometria ottaedrica distorta. In evidenza le possibili transizioni.

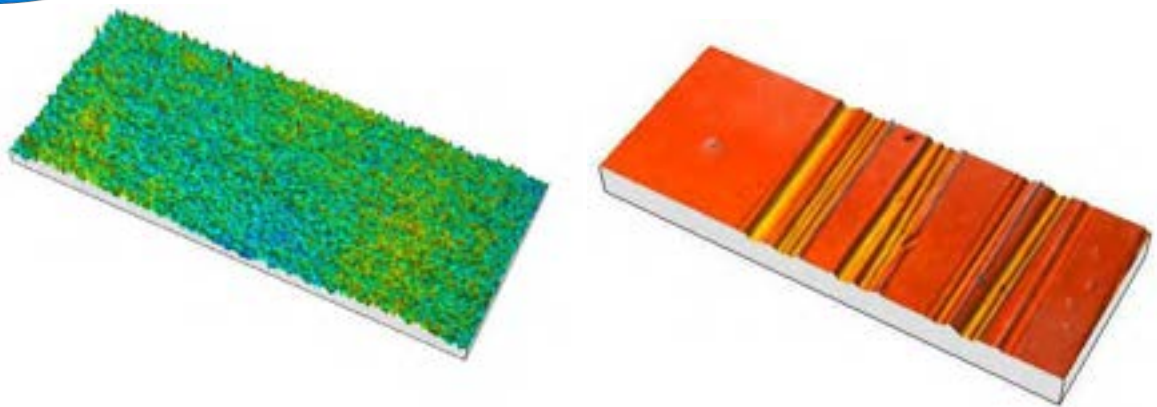
2.1.2 Analisi morfologica

È stata effettuata un'indagine preliminare della tendenza del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}]^+[\text{PF}_6]^-$ a formare film sottili mediante spin coating, variando il solvente, la concentrazione e i parametri dello spin coater.

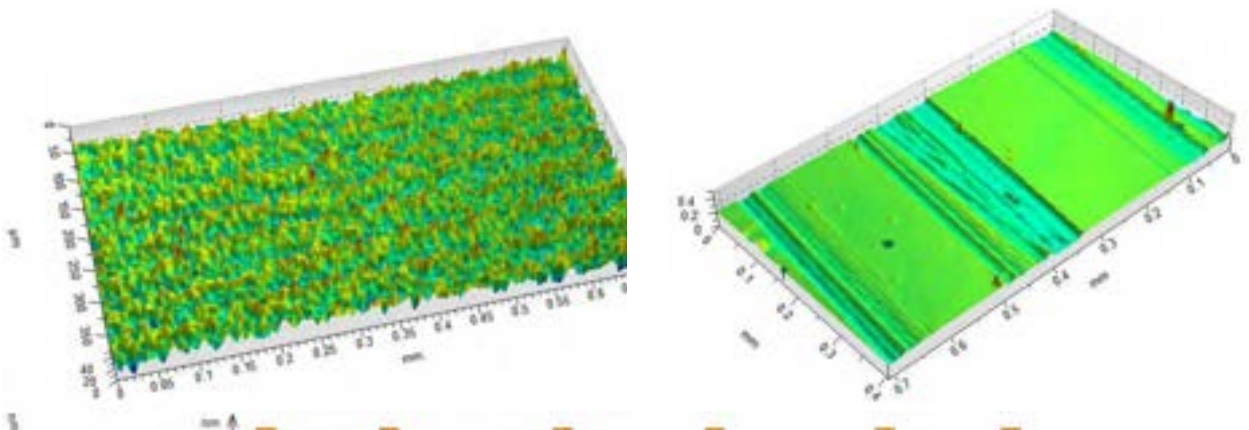
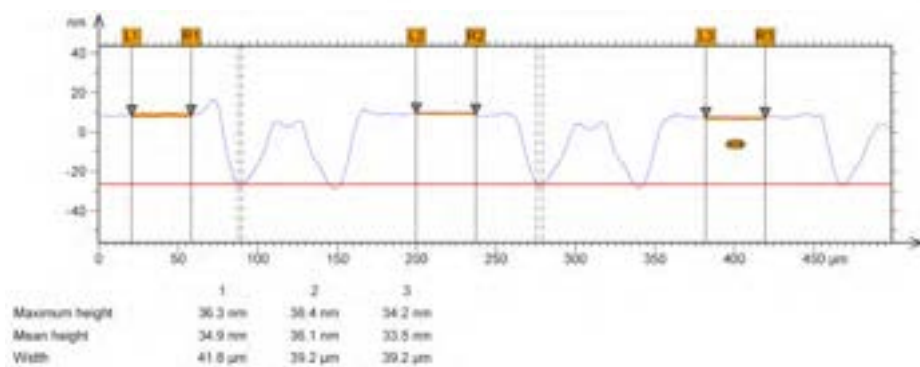
In una prima prova è stata utilizzata una miscela di due solventi, diclorometano (DCM) e cloro benzene (CB), in rapporto 1:1, con concentrazione del complesso 10 mg/ml, e variando i parametri dello spin coater:

- | | | |
|----|---------------------------------------|----------------|
| A. | 2000 rpm 1 min, 500 rpm^{-1} | spessore 35 nm |
| B. | 1000 rpm 1 min, 500 rpm^{-1} | spessore 50 nm |

I film sono stati depositati su quarzo ed è stata studiata la morfologia e misurato lo spessore mediante 6profilo metro ottico.



A.



B.

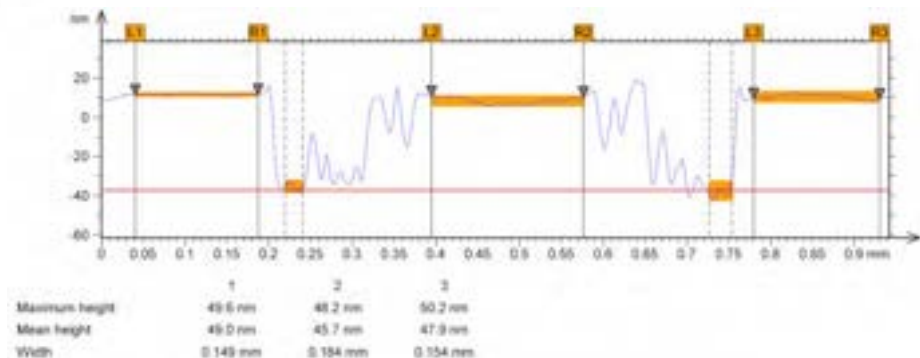


Figura 4. Immagini dei film con profilo metro ottico.

I film ottenuti sono risultati di buona qualità per applicazioni in dispositivi di tipo LEEC.

2.1.3 Strutture LEEC semplici

In un primo set di esperimenti, sono state realizzate strutture LEEC semplici in cui un singolo strato di materiale elettroluminescente è posto tra i due elettrodi del dispositivo (Figura 5). Su un substrato di vetro, è realizzato l'anodo del LEEC tramite deposizione per sputtering di ossido di indio e stagno (indium tin oxide,

ITO), e patterning mediante fotolitografia ed etching in umido. Lo strato emissivo è costituito da $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}]^+[\text{PF}_6]^-$ depositato mediante spin-coating (2000/1000 RPM per 1 min, acc. 500) a partire da una soluzione in clorobenzene (CB): $\text{CHCl}_3 = 1:1$ con concentrazione di 10 mg/ml. Il catodo è costituito da un doppio strato metallico formato da calcio (30 nm) ed alluminio (50 nm), depositati per evaporazione termica attraverso una maschera per evaporazione (pressione di vuoto base di $2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar), con velocità di deposizione di circa $1 \text{ \AA/s}$.

In questo set di esperimenti è stato valutato l'effetto della presenza di un layer di PEDOT:PSS come hole injection layer (HIL), depositato sull'anodo mediante spin coating, sul funzionamento dei dispositivi LEEC.

Prima di realizzare i dispositivi veri e propri, è stato effettuato uno studio preliminare sulla deposizione del film del complesso su un film di PEDOT:PSS per valutare l'adesività e l'omogeneità del film (Figura 5).

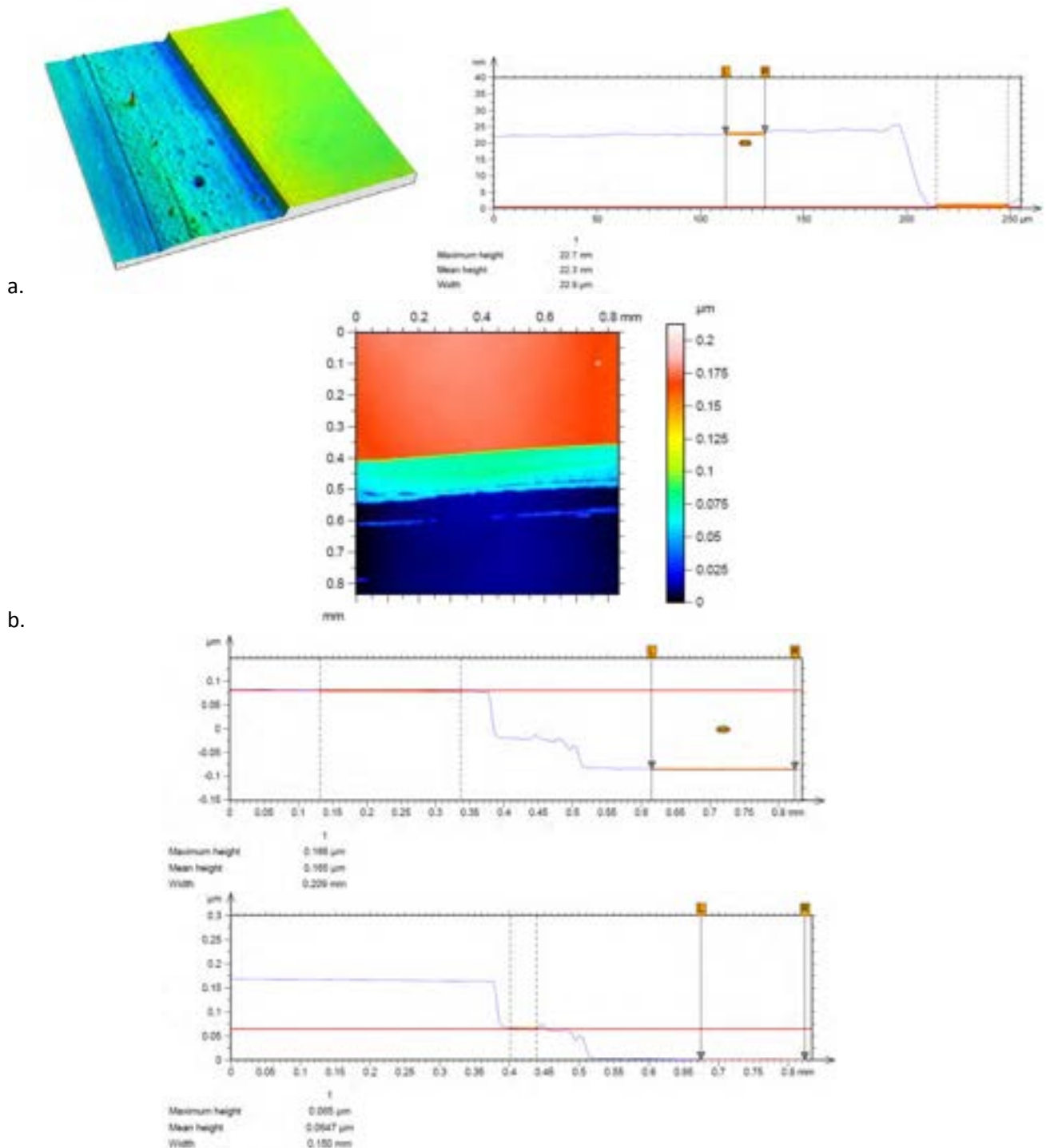


Figura 5. Immagini di morfologia e misura di spessore del film con solo PEDOT:PSS (a) e con complesso su film di PEDOT:PSS (b).

Sulla base di tale analisi preliminare, che ha mostrato una buona affinità tra il film del complesso e il film di PEDOT:PSS, sono stati realizzati diversi dispositivi con spessore variabile di strato attivo, 35 o 50 nm, con e senza PEDOT:PSS

- 1) ITO/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] (35 nm)/Ag
- 2) ITO/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] (50 nm)/Ag
- 3) ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] (35 nm)/Ag
- 4) ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] (50 nm)/Ag

Tra i dispositivi realizzati, quelli con lo strato HIL hanno dato elettroluminescenza, per cui si è scelto di realizzare nuovi dispositivi inserendo il PEDOT:PSS sia per aumentare l'iniezione di cariche nello strato emissivo, sia per rendere meno rugoso il contatto di ITO (Figura 6).

catodo – Ag
strato emissivo-[Ir(ppy) ₂ DHQ] ⁺ [PF ₆] ⁻
HIL - PEDOT:PSS
anodo – ITO
substrato – vetro

Figura 6. LEEC semplice con strato HIL.

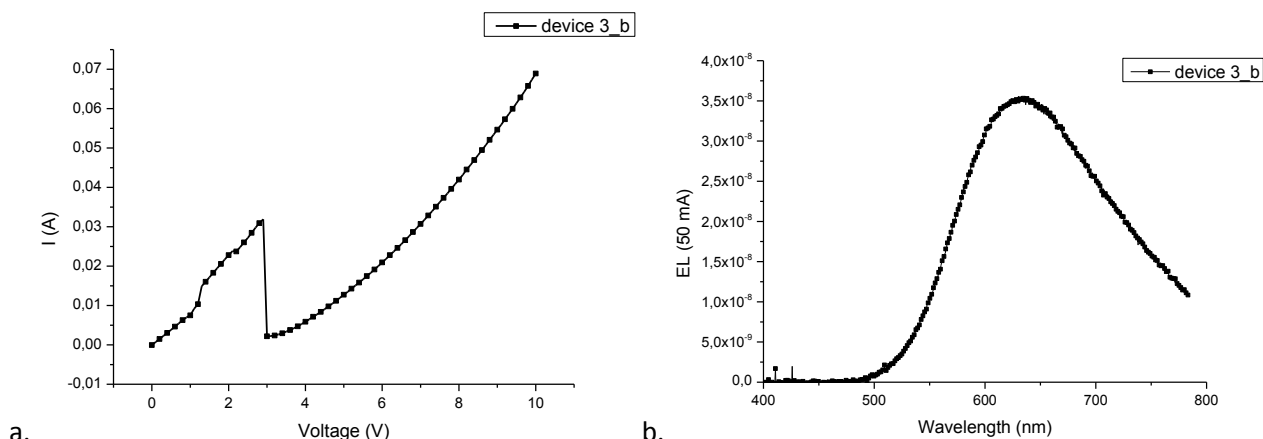


Figura 7. Caratteristiche I-V (a), spettro di elettroluminescenza (b) del dispositivo con strato HIL.

2.1.4 Strutture LEEC con diversi catodi

Sulla base di tale studio preliminare, si è scelto di testare nuove strutture per migliorare l'efficienza dei dispositivi LEEC. E' stato studiato l'effetto del catodo sulle prestazioni dei dispositivi utilizzando come catodi il calcio, con funzione lavoro 2.87 eV, e l'argento, con funzione lavoro 4.52 eV.

Tra i dispositivi LEEC realizzati, il migliore è risultato essere quello con l'argento come catodo.

In questo caso si è scelto di mantenere il layer HIL costituito da PEDOT:PSS e di variare lo spessore dello strato emissivo tra circa 60 e 120 nm. Sono stati realizzati pertanto i seguenti dispositivi:

- A1) ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] ~120nm/Ca/Al
- B1) ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] ~60nm /Ca/Al

- A2) ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] ~120nm/Ag
B2) ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂DHQ][PF₆] ~60nm / Ag

Gli spessori dei diversi layer sono stati misurati mediante profilometro ottico.
In Figura 8 sono riportate le caratteristiche elettro-ottiche dei dispositivi; in Tabella 1 sono riassunte le prestazioni dei dispositivi.

Tabella 1. Caratteristiche elettro-ottiche dei LEEC con [Ir(ppy)₂DHQ][PF₆]

DEVICE	Luminance (cd/m ²) @ 9.5 V	Efficiency (cd/A) @ 9.5 V	Lum. Max	Eff. max	Power Efficiency max (lm/W)	λ EL max (nm)
A1	0.19	0.0027	2.3 @ 12.75V	0.0032 @ 12.75V	9.05E-4 @9.5V	660
B1	2.73 (8,6V)	0.0019 (8,6V)	2.7 @ 8.6V	0.0019 @ 8.6V	8.27E-4 @6.3V	680
A2						
B2	9.68	0.017	14.6 @ 9.9V	0.017 @ 9.9V	6.01E-3 @8.2V	655

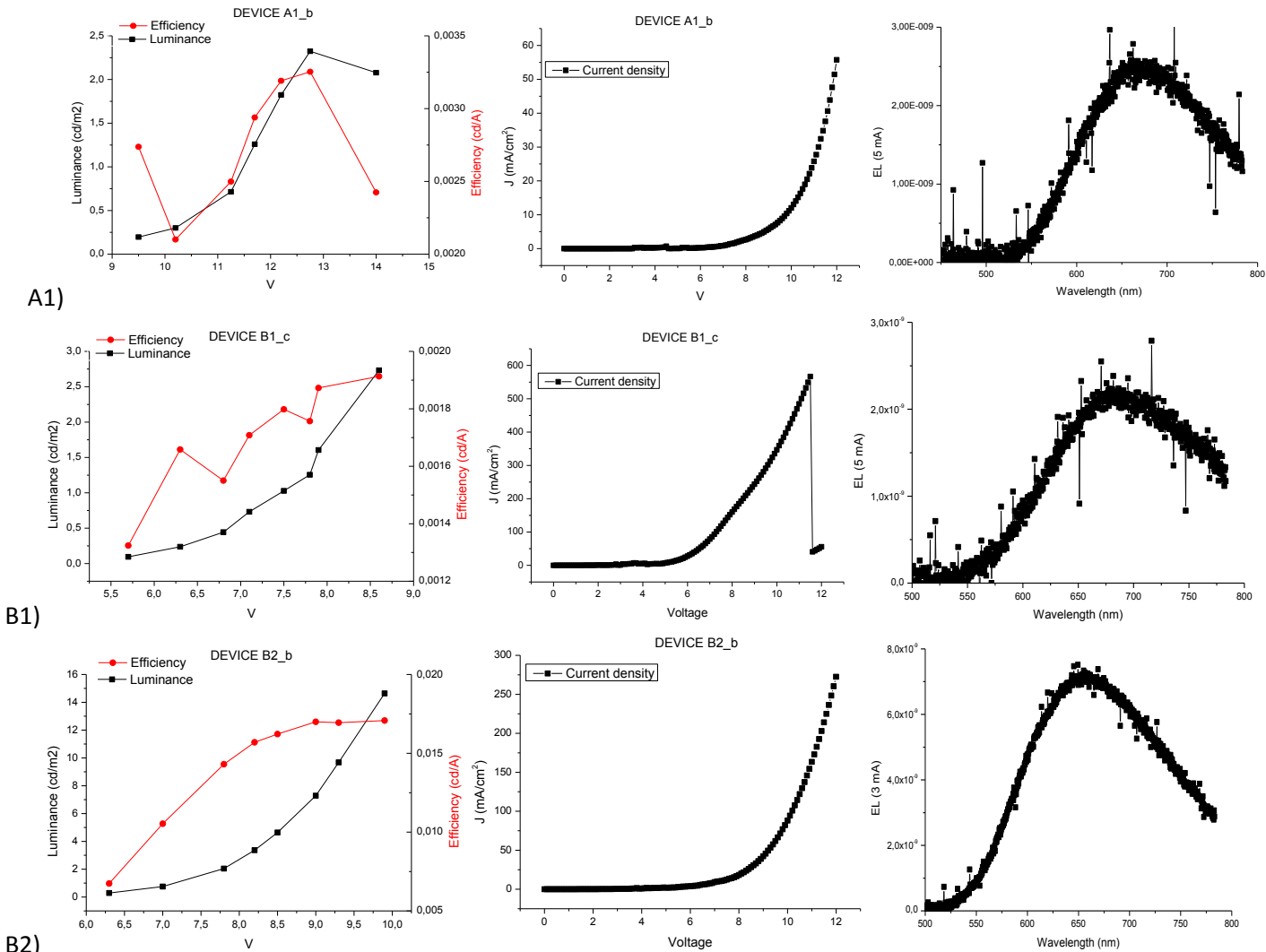


Figura 8. Caratteristiche di luminanza (cd/m²), efficienza (cd/A), densità di corrente (mA/cm²), in funzione della tensione, e spettro di elettroluminescenza dei dispositivi.



Figura 9. Immagine del dispositivo acceso.

Tale analisi ha evidenziato come l'utilizzo di un catodo con una funzione lavoro più bassa dei classici catodi impiegati nei dispositivi OLED possa aumentare le prestazioni del dispositivo LEEC, rendendo la loro fabbricazione più semplice e aprendo la possibilità di realizzare dispositivi più stabili all'aria.

2.1.5 Strutture LEEC con liquidi ionici

Com'è noto in letteratura [3], l'utilizzo di liquidi ionici, in blend con gli i-TMC nel layer emissivo, può aumentare le prestazioni dei dispositivi riducendone la tensione di accensione aumentando le prestazioni. E' stato quindi investigato l'utilizzo di liquidi ionici, in blend con gli i-TMC nel layer emissivo, per aumentare le prestazioni dei dispositivi. Sono stati realizzati dispositivi LEEC in cui il layer emissivo è costituito da una blend dell'i-TMC con rapporti variabili di un liquido ionico (dimetilimidazolio dimetilfosfato) (Figura 7). In particolare sono state realizzate strutture in cui il layer emissivo è costituito da una blend con proporzioni:

- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}]^+[\text{PF}_6]^-:\text{LI}=1:2 \text{ mol/mol}$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}]^+[\text{PF}_6]^-:\text{LI}=4:1 \text{ mol/mol}$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}]^+[\text{PF}_6]^-:\text{LI}=2:1 \text{ mol/mol}$

Per tutti i dispositivi si è scelto di utilizzare come catodo l'argento. Al fine di valutare l'effetto dell'annealing termico in vuoto sul funzionamento dei dispositivi, sono stati realizzati due set di LEEC sia senza annealing (serie 1) che con annealing a 130° C per 1 ora (serie 2):

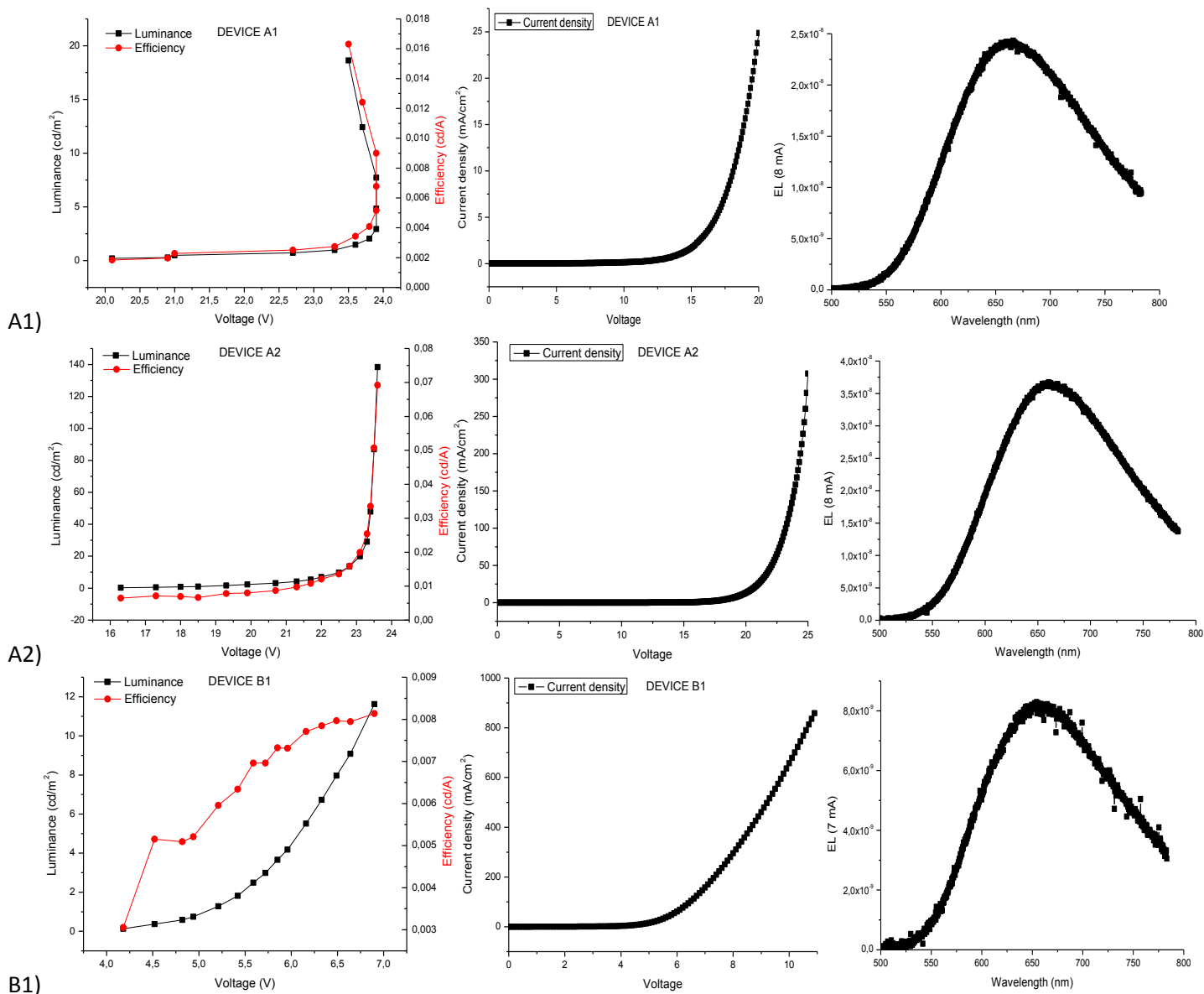
- | | | |
|----|--|---------------------|
| A) | ITO/PEDOT:PSS/Ir(ppy) ₂ DHQOMe ~125nm/Ag | |
| B) | ITO/PEDOT:PSS/Ir(ppy) ₂ DHQOMe ~60nm / Ag | |
| D) | ITO/PEDOT:PSS/LI 3mg + Ir 7mg/ Ag | (Ir:LI=1:2 mol/mol) |
| E) | ITO/PEDOT:PSS/LI 1mg + Ir 20mg/ Ag | (Ir:LI=4:1 mol/mol) |
| G) | ITO/PEDOT:PSS/LI 2mg + Ir 20mg/ Ag | (Ir:LI=2:1 mol/mol) |

Tabella 2. Caratteristiche elettro-ottiche dei LEEC con [Ir(ppy)₂DHQ][PF₆]

DEVICE	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Power Efficiency (lm/W)	Lum. max	Eff. Max	Power max	Eff.	λ max EL (nm)
A1	0.98 ^a	0.0027 ^a	3.7E-4 ^a	18.64	0.016	2.2E-3		660
A2	20 ^a	0.02 ^a	2.7E-3 ^a	138.42	0.07	9.2E-3		660
B1	4.18 ^b	0,0073 ^b	3.8E-3 ^b	11.62	0.008	3.9E-3		660
B2	6.34 ^b	0,0055 ^b	2.9E-3 ^b	13.07	0.006	3E-3		665
E1	2.30 ^c	0.0054 ^c	1.4E-3 ^c	2.3	0.003	1.8E-3		715
E2	2.24 ^c	0.0052 ^c	1.4E-3 ^c	70.35	0.027	5E-3		680
G1	162 ^c	0.063 ^c	1.7E-2 ^c	162	0.105	5.7E-2		645

^a A 23 V, ^b A 6 V, ^c A 12 V

catodo – Ag
strato emissivo- [Ir(ppy) ₂ DHQ] ⁺ [PF ₆] ⁻ :Li
HIL - PEDOT:PSS
anodo – ITO
substrato – vetro



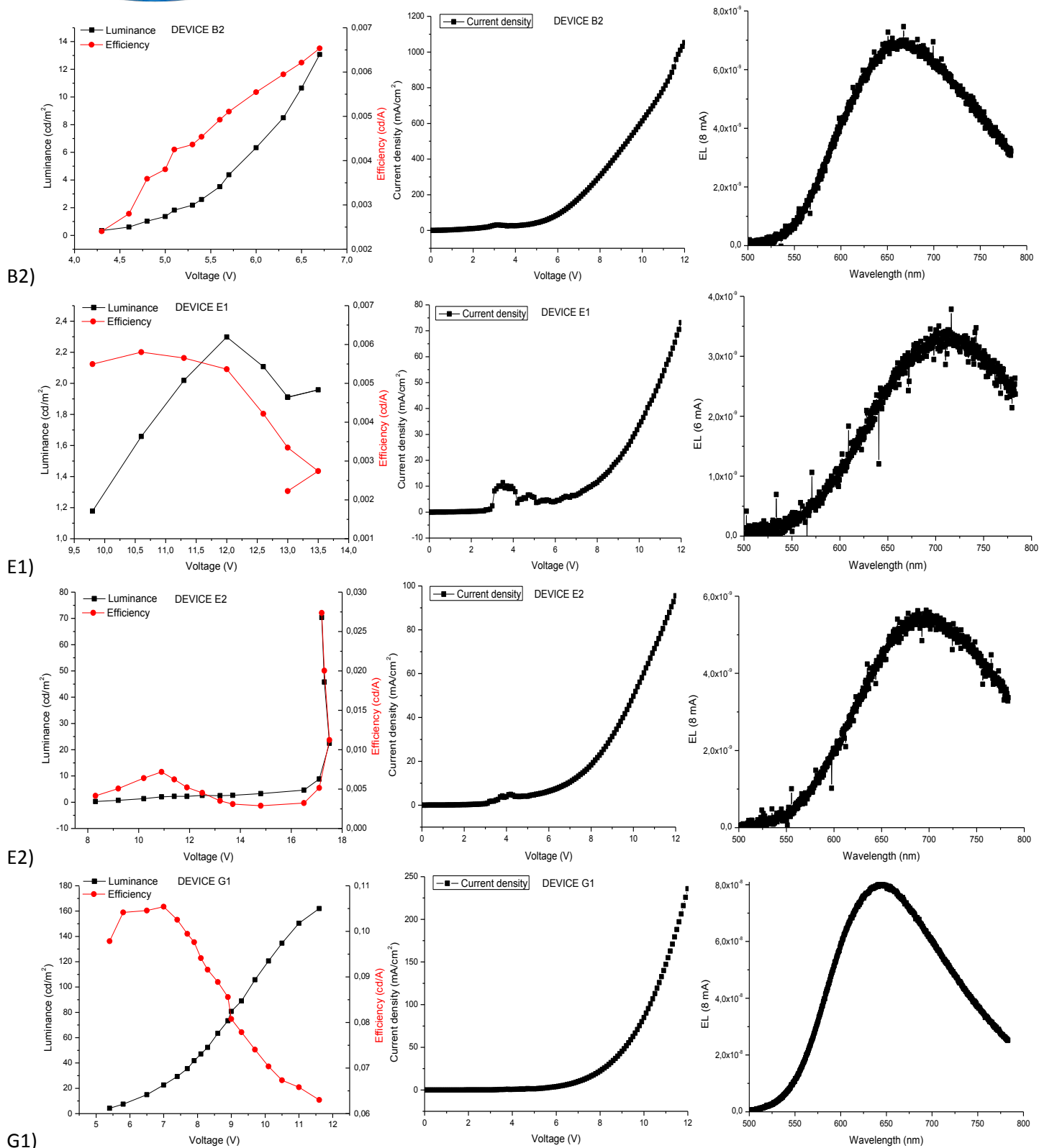


Figura 11. Caratteristiche di luminanza (cd/m^2), efficienza (cd/A), densità di corrente (mA/cm^2), in funzione della tensione, e spettro di elettroluminescenza dei dispositivi.



Figura 12. Immagine del dispositivo G acceso.

3 Conclusioni

E' stato sintetizzato un nuovo complesso cationico di Iridio (III) per utilizzarlo in dispositivi luminescenti LEEC. Il materiale presenta emissione nel rosso e risulta stabile termicamente. Il processo è risultato non eccessivamente complicato e con rese soddisfacenti.

Sono stati preparati vari tipi di LEEC andando ad investigare l'effetto del catodo, utilizzando calcio o argento, e l'effetto dell'utilizzo di un liquido ionico in blend con il complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}][\text{PF}_6]$ sulle prestazioni dei dispositivi. I diversi tipi di dispositivi hanno funzionato con buone prestazioni.

Si ritiene importante continuare la sperimentazione con questa tipologia di materiali, ed in generale con questa famiglia di i-TMC, per le potenzialità che essi mostrano, per il colore della luce prodotta, per la stabilità termica ed ambientale. È necessario ottimizzare la struttura dei dispositivi LEEC, dove tali materiali vengono utilizzati, per incrementare le prestazioni dei dispositivi in termini di luce generata ed efficienza.

4 Abbreviazioni ed acronimi

OLED	Organic Light Emitting Diode
LEEC	Light Emitting Electrochemical Cell
i-TMC	ionic Transition Metal Complex
DA	dopamina
DHQ	diidrossiisochinolina
EtOH	etanolo
MeOH	metanolo
DCM	diclorometano
ppy	fenilpiridina
ETP	etere di petrolio
MLCT	metal-to-ligand charge transfer
ISC	intersystem crossing
CB	clorobenzene
ITO	Indium Tin Oxide
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PSS	poly(styrenesulfonate)
LI	Liquido Ionico

5 Riferimenti bibliografici

1. Tao Hu, Lei He, Lian Duan and Yong Qiu, "Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) Complexes", J. Mater. Chem., 22 (2012), 4206–4215
2. E. Baranoff Jun-Ho Yum, M. Graetzel, Md.K. Nazeeruddin, "Cyclometallated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light", Journal of Organometallic Chemistry, 694 (2009) 2661–2670
3. R. D. Costa, E. Orti', H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroftb and E. C. Constable, "Light-emitting electrochemical cells based on a supramolecularly-caged phenanthroline-based iridium complex", Chem. Commun., 47 (2011), 3207–3209