

ILLUMINAZIONE: EVOLUZIONE TECNOLOGICA SOSTENIBILE TRA PASSATO, PRESENTE E FUTURO

ALBERTO BOSSI (*)

Nota presentata dal m.e. Stefano Maiorana
(Adunanza del 25 novembre 2021)

SUNTO. – La sensibilità verso problematiche ambientali ha, negli ultimi anni, notevolmente incentivato lo sviluppo di una serie di sistemi innovativi per il risparmio energetico (illuminazione, sensoristica) o per la conversione efficace di energie rinnovabili (fotovoltaico, geotermico, eolico) implementabili sia a livello industriale che a livello domestico. In questa nota verrà illustrato il caso emblematico della luce ed in generale dell'illuminazione. La luce, per quanto spesso sia dato per scontato, ci permette infatti non solo di vedere e di muoverci nel nostro ambiente, ma è considerata una forma di benessere fisico e mentale: di fatto ci aiuta a funzionare meglio. Dopo una breve panoramica su come, negli ultimi 150 anni, l'illuminazione è stata resa un bene essenziale si discuterà, a partire dalle lampade sviluppate da Edison, lo sviluppo odierno della tecnologia OLED (diodi organici ad emissione di luce) e le prospettive e sfide nei prossimi anni. Si evidenzierà come la chimica abbia dato anche in questo settore un contributo fondamentale ed eserciti un effetto trainante per i settori della fisica e della ingegneria.

ABSTRACT. – The concern about environmental problems, in recent years, greatly encouraged and fostered the development of innovative energy saving systems (lighting and sensors) and effective energy conversion devices using renewable sources (solar, geothermal, wind); those technologies are now largely employed both at industrial and domestic levels. This note illustrates the emblematic case of light manipulation and lighting systems. Artificial light, being often assumed for granted, do not only allow us to see and move in our surroundings, but it also helps us to interact with the environment and live better. It is truly considered a form of physical and mental well-being. After a brief historical overview on the lighting system evolution during the last 150 years, starting from

(*) Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche “G. Natta” del CNR; SmartMatLab Centre dell'Università degli Studi di Milano, Italy. E-mail: alberto.bossi@cnr.it

the lamps developed by Edison, we will discuss the current revolution of the OLED (organic light emitting diodes) technology. Focusing on OLEDs perspectives and challenges, it will be highlighted the fundamental contribution given by the chemistry and the steering effect on the physics and engineering fields.

1. INTRODUZIONE

Da sempre l'uomo ha cercato la luce, ovvero ha cercato di disporre e controllare una sorgente luminosa in grado di permettere tutte quelle attività in cui la fonte di illuminazione per eccellenza, il Sole, non fosse disponibile a sufficienza. In primo luogo, durante le ore notturne, ma anche durante il giorno in quegli ambienti che non potevano accogliere la luce naturale o per quelle mansioni in cui era necessario avere una intensa illuminazione. La soluzione a questa ricerca è sempre stata posta nel fuoco, considerata una fonte naturale di luce.

È solo con l'avvento del 1800 che all'uomo giunge una tecnologia per l'illuminazione rivoluzionaria, è l'illuminazione elettrica, ovvero la prima fonte artificiale di luce ad essere realizzata; una fonte artificiale ma in grado di essere controllata con una semplicità senza precedenti, disponibile per tutti e "quasi" illimitata. Nel giro di poco più di centocinquanta anni l'illuminazione artificiale ha soppiantato a livello pubblico e negli ambienti privati qualunque altro metodo di illuminazione. Non solo, ma in pochi decenni la tecnologia si è talmente evoluta da essere in grado di rendere disponibili sorgenti luminose efficienti, gradevoli sotto il prospetto cromatico e con rendimenti di illuminazione prossimi al 90% nel rapporto luce prodotta rispetto alla corrente elettrica consumata¹.

Nei prossimi paragrafi verranno esaminati il contesto tecnologico in cui ha avuto origine l'illuminazione come oggi è conosciuta, i progressi nel settore con alcuni esempi moderni di quello che è "il presente" della luce artificiale LED (acronimo inglese di light emitting diode).

La nascita dell'illuminazione come la conosciamo oggi è una "scoperta" relativamente recente se rapportata all'evoluzione della specie umana sulla terra. Infatti, la prima lampadina ad incandescenza risale ai brevetti di Thomas Edison del 1879 e loro successiva messa in opera.

Sono tre fondamentalmente le tecnologie sviluppate in illuminazione ed introdotte su scala planetaria. In *Fig. 1* sono riportate, rispetto ad una scala temporale dal 1800 ad oggi, le tappe fondamentali dell'evoluzione della luce "artificiale". La lampada ad incandescenza, brevet-

tata nel 1879 da Edison, i tubi al “Neon” introdotti nel 1902, ed i diodi ad emissione di luce oggi conosciuti come luci al LED scoperti nel 1962 e rivoluzionati nel 1986 grazie all’inserimento di materiali organici nella struttura che ha portato alla produzione dei noti OLED, dispositivi che spopolano negli schermi ad alte prestazioni.



Fig. 1. Posizionamento temporale delle sorgenti di illuminazione artificiali.

In Fig. 2 sono riportate le tappe delle scoperte nelle tecnologie di illuminazione artificiale ed il loro attuale stato di sviluppo (progresso) tecnologico. Si noti subito una curiosità, delle tre fonti luminose, la lampada ad incandescenza è l’unica sorgente luminosa ad essere stata rimossa dal mercato e non più prodotta dal 2012 in quanto oggetto di obsolescenza tecnologia per via dello scarso rendimento.

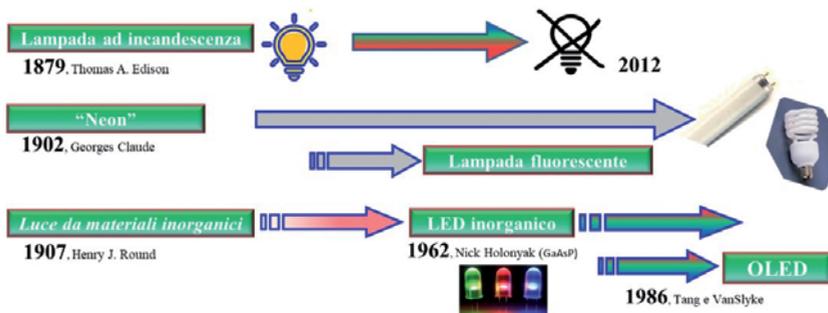
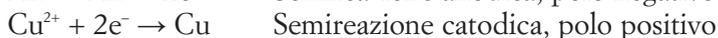


Fig. 2. Le tecnologie di illuminazione artificiale.

È conveniente una riflessione sull’origine temporale posta ad inizio 1800 nella Fig. 1 e non dalla formale scoperta della lampadina. Infatti, le lampade a incandescenza e le altre tecnologie artificiali di illuminazione, per poter funzionare, richiedono come fonte di energia l’elettricità.

Ed è del 1800 l’invenzione di Alessandro Volta della famosa *pila*, il primo generatore di energia elettrica. La pila è di fatto la tecnologia per cui da una reazione chimica, condotta in opportune condizioni si è in grado di produrre una corrente elettrica. La pila di Volta è costituita da un sistema impaccato in cui dischi di zinco (Zn) e rame (Cu) alternati sono separati da un peltro imbevuto di acido. Le semireazioni

spontanee che portano alla produzione di energia elettrica nella pila sono riportate sotto:



Pochi anni dopo l'invenzione della pila, altre due scoperte consentiranno all'energia elettrica prendere piede e diffondersi in maniera capillare. La prima è la scoperta da parte di Faraday nel 1831 del fenomeno dell'induzione elettromagnetica ovvero il processo secondo cui facendo variare l'intensità di un campo magnetico in un circuito si genera una corrente elettrica; la seconda è lo sviluppo da parte di Antonio Pacinotti nel 1859 del primo generatore dinamo-elettrico (*Fig. 3*) cioè il sistema impiegato per la costruzione di dinamo e motori elettrici (continui e non).

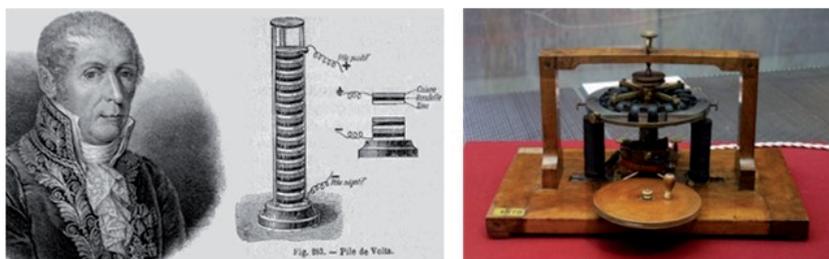


Fig. 3. Volta ed una immagine della sua pila a sinistra, a destra il prototipo di Pacinotti di generatore dinamo-elettrico.

2. LE SORGENTI DI ILLUMINAZIONE ARTIFICIALE

Dopo questa breve introduzione, si analizzeranno brevemente i sistemi di illuminazione moderni con riferimenti ai vantaggi e svantaggi ed alle ragioni che hanno portato al loro sviluppo ed eventualmente alla obsolescenza.

2.1 *La Lampadina*

Formalmente, nel 1879 Edison brevettò quello che fino ad una decina di anni fa era il sistema di illuminazione per eccellenza e universalmente diffuso, la lampada ad incandescenza (o semplicemente lampadina). Questo dispositivo è un sistema complesso costituito oltre che da un filamento a spirale ad alta resistenza percorso da corrente elettrica, da un bulbo di vetro di contenimento, da contatti elettrici, e da un

supporto “standardizzato” in funzione delle dimensioni dei portalam-pada. Il bulbo di vetro saldato al supporto viene tenuto in vuoto per limitare il degrado del filamento. Il processo che ha portato all’affinamento di questo dispositivo ha richiesto oltre 60 anni (a partire dal 1820) con studi su archi voltaici, rudimentali fili resistivi a base di platino, carbone di storta, fibre carbonizzate fino all’identificazione del tungsteno come materiale d’eccellenza.

Il principio attraverso cui le lampadine emettono luce è descritto dal famoso effetto Joule (James P. Joule) secondo cui il passaggio di corrente elettrica attraverso un filamento resistivo ne provoca il riscaldamento fino a raggiungere l’*incandescenza*, ovvero quella temperatura in cui si ha emissione di luce. In Fig. 4 sono riportati la struttura di una lampadina e del filo incandescente ed il tipico spettro di luce emessa dalla stessa. Come si nota nel pannello destro, di tutta la luce emessa sottesa alla linea tratteggiata rossa, soltanto una piccolissima porzione (tra i 400 e i 700 nm) corrisponde alla luce visibile percepita dall’occhio umano. Ne consegue che buona parte della corrente elettrica, e quindi dell’energia che alimenta questi dispositivi, viene sprecata; ne risulta complessivamente una efficienza massima di conversione corrente-luce minore del 10%. Questo aspetto ha di fatto determinato l’obsolescenza tecnologica di questo sistema di illuminazione a partire dal 2012.

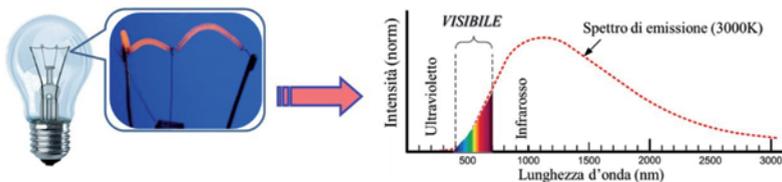


Fig. 4. A sinistra una lampadina ed un dettaglio del filamento incandescente; a destra spettro elettromagnetico tipico della luce emessa dalla lampadina.

2.2 Il tubo al Neon e le lampade a fluorescenza

Nel 1902 Georges Claude, noto forse al grande pubblico per il processo industriale di liquefazione dell’aria, scopre il fenomeno dell’emissione di “luce”, o meglio radiazione luminosa, da un gas rarefatto percorso da scarica elettrica.

In Fig. 5 vengono riportati una sezione rappresentativa di un tubo al Neon assieme al processo fisico di emissione di luce ed un tipico spettro di luce emessa sia tipo freddo (cool) che caldo modulato (warm). Il

tubo al neon è un dispositivo quindi formato da un cilindro in vetro, sigillato alle estremità, su cui sono applicati i due elettrodi (anodo e catodo – visibile nella Fig. 5). Il tubo, è parzialmente riempito di gas Neon (oggi anche altri gas e tracce di mercurio). La pressione interna è molto bassa affinché il gas risulti rarefatto. Il processo attraverso cui viene emessa luce è comunemente noto come **ionizzazione** a scarica. Ovvero, il passaggio di corrente elettrica (scarica) attraverso un gas rarefatto fornisce l'energia necessaria perché avvenga la ionizzazione del gas stesso (formazione di un Plasma, nube di elettroni e nuclei positivi). Il gas ionizzato, quando torna del suo stato neutro, rilassa emettendo l'energia precedentemente assorbita sotto forma di luce. (Fig. 5 pannello centrale).

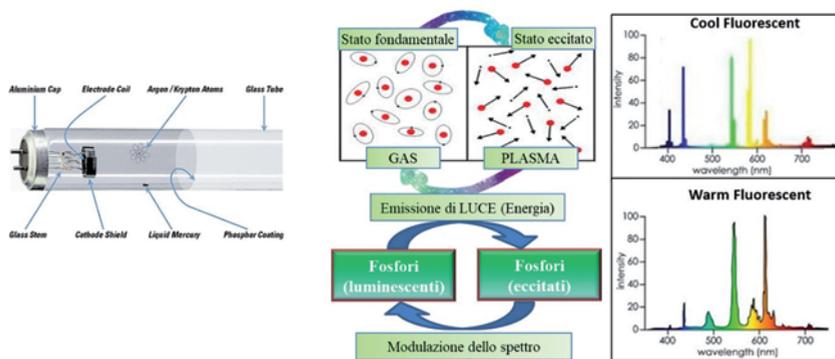


Fig. 5. A sinistra una sezione di lampa a neon; al centro una rappresentazione del processo di ionizzazione ed emissione; a destra spettro elettromagnetico tipico della luce emessa dalla lampadina.

Come si nota nel pannello di destra di Fig. 5, lo spettro luminoso del visibile (cool fluorescence) è molto diverso da quello di Fig. 4 ed è il motivo per cui queste lampade sono sempre state “poco piacevoli” per ambienti domestici in quanto la componente di luce blu era molto alta rispetto al rosso conferendo il cosiddetto effetto di luce fredda, più adatta ad ambienti uso ufficio o laboratori. Per mitigare questa inadeguatezza, i tubi al neon sono stati implementati negli anni con dei rivestimenti di aspetto biancastro traslucido (phosphor coating in Fig. 5) che venendo eccitati dalla radiazione del tubo al Neon convertono tale luce in una più piacevole con maggiori componenti verdi e rosse tale da conferire un aspetto più gradevole (warm fluorescence).

Sotto il profilo energetico sono una soluzione con efficienza energetica almeno dell'80%.

2.3 LED ed OLED

Anche se già agli inizi del 1900 erano stati osservati fenomeni di emissione di luce da solidi inorganici, è a partire dal 1962 che sono stati ingegnerizzati i primi prototipi della nuova tecnologia di emissione di luce. Altrimenti nota come LED, questa tecnologia comporta emissione di luce monocromatica o luce bianca da dispositivi a stato solido inorganici. La più grande evoluzione (rivoluzione) in questo settore si ebbe nel 1986 quando vennero impiegati i primi materiali organici in sostituzione di costosi e spesso pericolosi materiali inorganici nella struttura del dispositivo.

Per capire la portata di questa innovazione, prima di riportare alcuni dettagli sul funzionamento e le attuali sfide in questa tecnologia, possiamo ricordare come in pochi anni dalla scoperta sia ormai diventata un punto di riferimento industriale ad alto riaprimmo energetico. LED e recentemente OLED (LED organici) sono impiegati in tre settori chiave, i display (schermi) di cellulari o televisori di ultima generazione, in illuminazione (nel settore automobilistico, luce bianca domestica e di design e per illuminazione stradale) ma anche nella trasmissione e rilevamento dati (codifica IR di segnali e dati). L'aspetto peculiare che differenzia la tecnologia OLED dalle precedenti forme di illuminazione citate è il fatto che è l'unico sistema in grado di poter essere messo in operando su superfici curve e soprattutto su supporti flessibili (schermi roll-up o flessibili di cui alcune case di smartphone hanno già messo in commercio alcuni esemplari).

Analizzando l'aspetto tecnologico, così come fatto per lampadine e neon, i dispositivi OLED sono costituiti da tre o più strati di materiali semiconduttori (*organici*) interposti tra un anodo trasparente ed un catodo metallico. Applicando una differenza di potenziale relativamente bassa, si ha emissione di luce in un processo detto elettroluminescenza. In *Fig. 6* sono rappresentati la struttura espansa di un dispositivo OLED multistrato (fogli verde, rosso e giallo) ed i corrispondenti elettrodi di lavoro. Nella parte destra della *Fig. 6* si riportano alcuni esempi delle classi di materiali impiegati².

Il principio di funzionamento di un OLED (elettroluminescenza) ed alcuni dei materiali impiegati nella realizzazione dei dispositivi sono rappresentati in *Fig. 7*. Come si può notare, uno degli enormi vantaggi di questa tecnologia deriva dal fatto che tipicamente piccole quantità di composti in grado di emettere luce per fosforescenza consentono di

coprire praticamente tutto lo spettro luminoso visibile dal blu fino al rosso e vicino IR con notevoli vantaggi in termini di versatilità.

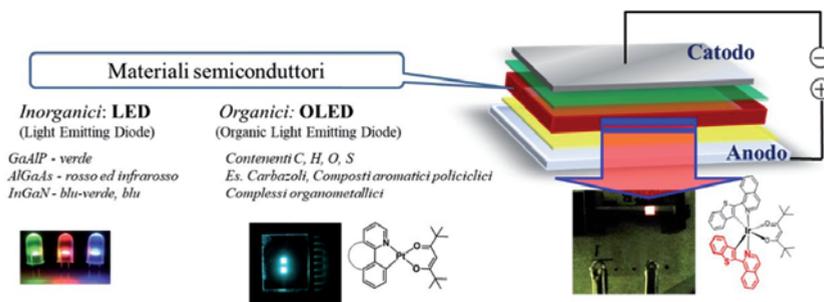


Fig. 6. Schema di un dispositivo OLED ed indicazione dei principali tipi di materiali utilizzati.

L'ottimizzazione e il modo in cui i vari materiali impiegati vengono accoppiati richiede una forte sinergia tra figure professionali con competenze multidisciplinari in chimica (per lo sviluppo di efficienti materiali), in fisica (per lo studio dei fenomeni di trasporto di carica) ed ingegneria (per l'ottimizzazione delle architetture dispositivi).

Tra i componenti che permettono il funzionamento di un dispositivo OLED, il materiale emissivo è quello che in prima analisi determina l'efficienza ed il colore. I materiali emissivi inclusi nello strato *emissivo* dello schema di Fig. 7 (pannello sinistro) possono essere classificati in: materiali organici fluorescenti, polimeri coniugati fluorescenti, composti organometallici fosforescenti e più recentemente sono in studio sistemi luminescenti in forma di nanoparticelle e nanostrutture, e infine materiali con fluorescenza ritardata³.

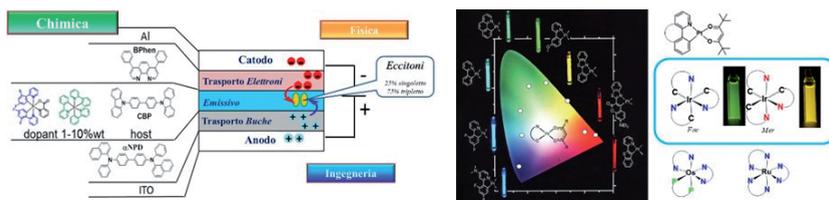


Fig. 7. Rappresentazione schematica di una sezione trasversale di un OLED in cui si distinguono i diversi strati attivi e quello responsabile dell'emissione di luce; Diagramma CIE in cui sono visibili diverse strutture chimiche con emissione dal blu al rosso; alcuni esempi di complessi organometallici usati in OLED.

Tra questi, i sistemi organometallici rappresentano l'attuale stato dell'arte della tecnologia potendo offrire efficienze teoriche del 100% come rapporto tra corrente che alimenta il dispositivo e luce emessa. Alcuni esempi di sistemi organometallici sono riportati in *Fig. 7* a destra e comprendono composti di coordinazione derivati da platino, iridio, rutenio ed osmio per citare i più diffusi.

Nei prossimi paragrafi verranno messe in luce le attuali sfide ancora aperte in questa tecnologia.

2.4 Stabilità dei dispositivi

Negli ultimi decenni, sono stati fatti enormi passi avanti nei processi di ingegnerizzazione della struttura di un dispositivo OLED, a partire dal corretto accoppiamento di materiali che compongono il multistrato all'uso di sistemi di incapsulamento per impedire la diffusione di aria ed umidità atmosferica tra gli strati attivi. Per estendere ulteriormente la vita di queste sorgenti luminose sono stati progettati *getters* in grado di catturare in maniera efficiente e permanente eventuali tracce di contaminanti che possono comunque diffondere nel dispositivo finito⁴.

Con questi accorgimenti si è arrivati ad ottenere tempi di vita stimati per OLED verdi o rossi superiori alle 50000 ore. Un valore 40 volte superiore alla durata media di una lampadina ad incandescenza.

Quando però il dispositivo è progettato per emettere luce blu intorno ai 450nm (cui corrisponde la maggiore energia radiativa secondo la legge di Planck $E = h \cdot c / \lambda$) molti aspetti molecolari diventano cruciali. Infatti, l'energia associata ad un fotone di 450nm può essere paragonabile alla energia di alcuni legami chimici presenti nei materiali usati negli strati attivi. In questi casi, a seguito di uso prolungato ed invecchiamento del dispositivo è possibile riscontrare due situazioni limite come rappresentate in *Fig. 8*. Ovvero, il dispositivo (i) col passare del tempo diventa meno efficiente quindi emette meno luce a parità di corrente che lo alimenta, oppure (ii) oltre a diminuire l'efficienza, si formano nuove specie emissive che cambiano il colore percepito.

Questo è il caso emblematico del cosiddetto FIrpic (la cui struttura è riportata al centro di *Fig. 8*), un complesso di iridio che ha una efficiente emissione nella regione del blue verde, adatto per generare, opportunamente combinata con altri colori, luce bianca.

Questa molecola è nota per presentare una instabilità nel lungo periodo. Molteplici analisi sono state condotte per scoprirne l'origine e un recente studio del nostro gruppo di ricerca, è stato in grado di dimostrare sia l'origine dell'instabilità della molecola sia il cammino attraverso cui la degradazione avviene. Il lavoro è stato organizzato attraverso un iniziale studio usando sofisticati metodi di chimica computazionale per identificare quali fossero i legami più deboli della molecola; a differenza di molti studi dove vengono analizzate le proprietà dello stato fondamentale e prese come modello, il metodo di calcolo implementato nello studio ha analizzato la stabilità chimica anche negli stati eccitati, quindi la situazione in cui realmente si trova il complesso appena prima di rilassare ed emettere una radiazione.

Da questa prima parte di studio, è stato evidenziato come il FIrpc sia perfettamente stabile nello stato fondamentale, mentre in stato eccitato, alcuni legami risultano destabilizzati e pronti a dissociare se viene fornita sufficiente energia (tipo quella di una radiazione blu).

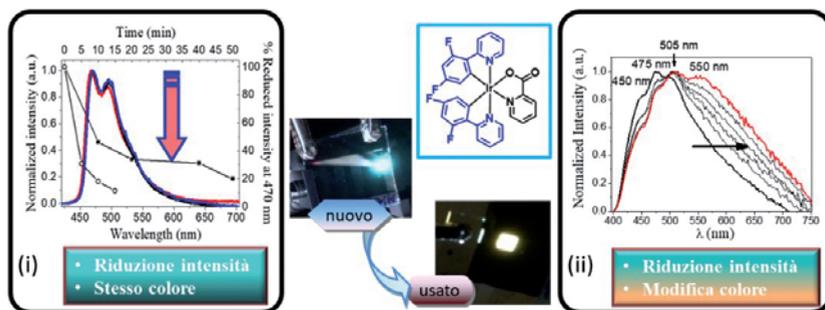


Fig. 8. Effetto dell'invecchiamento di un OLED con emissione di luce blu. Al centro due immagini di un prototipo invecchiato in cui si percepisce la variazione cromatica e la struttura chimica del FIrpc.

Il dato della modellizzazione è stato utilizzato poi per progettare una serie di esperimenti in laboratorio che, con diversi gradi di approssimazione si avvicinassero alla situazione sperimentata dal complesso FIrpc in un prototipo OLED.

Utilizzando quindi degli esperimenti mirati di intrappolamento di frammenti degradati e mediante l'uso di tecniche analitiche cromato-

grafiche ad alta prestazione e di spettrometria di massa, è stato possibile tracciare il processo di degradazione all'interno di dispositivi tipo quelli riportati al centro di Fig. 8. I risultati hanno così da un lato confermato il processo di degradazione, dall'altro hanno fornito parametri oggettivi per la progettazione di nuovi emettitori⁵.

2.5 Efficienza nella zona del vicino IR

La regione dello spettro elettromagnetico del vicino infrarosso, NIR, è di fondamentale importanza in molteplici applicazioni tecnologiche, dal campo civile della sorveglianza e misura della temperatura in remoto, a quello militare dell'acquisizione di obiettivi e visori e schermi notturni, dal campo medico e biomedico per imaging *in vivo* e terapie fotodinamiche (i tessuti hanno minimi assorbimenti in questo spettro, pannelli a sinistra Fig. 9), a quello della guida assistita e nelle telecomunicazioni wireless.

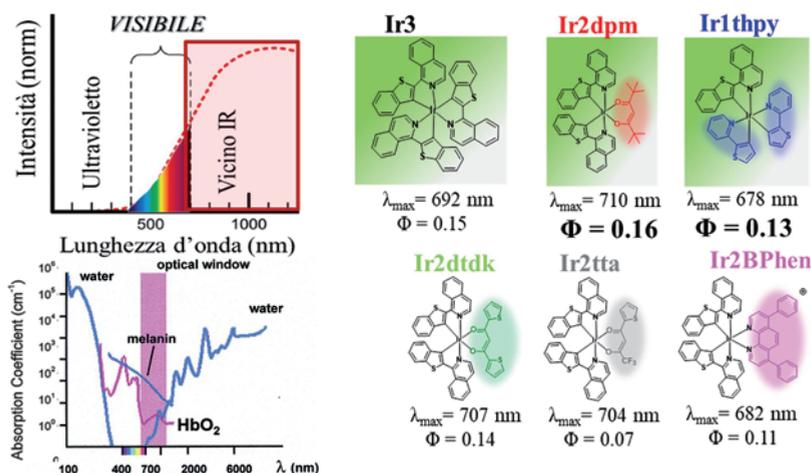


Fig. 9. Regione dello spettro elettromagnetico NIR, coefficienti di assorbimento ottico dei tessuti e materiali biologici che mostrano la tipica finestra ottica con scarso assorbimento; esempi di complessi con emissione NIR e ingegnerizzazione strutturale.

L'attuale stato dell'arte in termini di sistemi che forniscano illuminazione nel range del vicino IR ($\lambda > 700$ nm) è ancora determinato da LED basati sull'uso di semiconduttori inorganici tipicamente derivanti da elementi o tossici o elementi critici e rari quindi con problemi di

approvvigionamento nel medio lungo termine. Inoltre, la fabbricazione di questi semiconduttori richiede le tipiche tecnologie di crescita epitassiali e dei processi dell'industria elettronica classica quindi con costi di preparazione alti e scarsa flessibilità.

Una transizione da questa tecnologia alla tecnologia OLED rappresenterebbe un radicale passo avanti non solo nell'abbattimento dei costi di produzione e sotto il profilo ambientale, ma anche nella possibilità di sviluppare sistemi, adattabili alle richieste specifiche, su superfici flessibili o avvolgibili, prerogativa della tecnologia OLED.

La maggiore criticità in questo campo è determinata dalla più bassa efficienza di sistemi luminescenti nel NIR. In accordo con la cosiddetta "legge del gap energetico", minore è l'energia associata ad una transizione luminosa, maggiori sono i cammini di disattivazione che non portano ad emissione di luce; emettitori NIR hanno in genere basse rese di luminescenza. Questo è un fattore fondamentale da considerare nella realizzazione di OLED perché in ultima analisi, l'efficienza o resa di luminescenza del dispositivo è direttamente proporzionale alla resa di luminescenza del materiale emissivo secondo:

Efficienza OLED = $\eta \cdot \chi \cdot \eta_{out} \cdot \theta$ dove η ; χ ; η_{out} sono parametri del dispositivo che assumono valori compresi tra 0 ed 1; θ , è l'efficienza dell'emettitore. Per ipotesi, se un emettitore ha $\theta = 20\%$, la resa del dispositivo corrispondente non sarà mai superiore al 20%; viceversa se un materiale a $\theta = 95\%$ anche il suo dispositivo può al limite avere efficienza massima del 95%)⁶.

È quindi molto importante l'ingegnerizzazione degli emettitori per ottenere valori alti di efficienza di emissione. In *Fig. 9* a destra sono riportate per esempio una serie di derivati che sono stati sviluppati nel nostro gruppo con lo scopo di modulare l'emissione NIR di una promettente struttura e che sono stati poi studiati anche in collaborazione con equipe internazionali⁷.

In *Fig. 10* sono riportati due complessi che per le loro caratteristiche sono risultati i più promettenti e sono stati impiegati nella progettazione e realizzazione di dispositivi prototipi con rese allo stato dell'arte usando nel caso del sistema del pannello sinistro processi in soluzione, mentre nel caso del pannello di destra sono state impiegate tecniche di evaporazione in alto vuoto.

Ad oggi, una ampia letteratura sta uscendo nel settore con nuove proposte per l'ottenimento di efficienti OLED NIR.

Tab. 1. Confronto di alcuni parametri energetici delle diverse fonti luminose⁸.

Lumen (Lm)	Incandescenza	“Neon”	LED
250	25 W	6 W	2-3 W
800	60 W	13 W	7-10 W
1600	100 W	23 W	15-20 W
2600	150 W	42 W	20-30 W
Durata	1200 h	+10000 h	+50000 h
Efficienza	10-15 Lm/W	55-80 lm/W	80-100 Lm/W
<i>COSTO(anno)</i>	25 €	6-7 €	4 €

Concludendo, se considerassimo il costo cumulativo annuo dato dal costo della lampada da illuminazione (costo/tempo di vita medio) sommato al costo derivante dal consumo energetico, è interessante notare come le luci LED/OLED complessivamente risultino gestionalmente le più economiche nonostante, formalmente, il costo “a lampada” sia maggiore di altre tecnologie.

4. RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano Il Comitato di Presidenza dell’Istituto Lombardo, Accademia di Scienze e Lettere, ed in particolare il Presidente Prof. Stefano Maiorana.

Per lo scambio di idee sulla organizzazione degli argomenti trattati nella presentazione ed il supporto e la revisione della nota si ringraziano in particolare la Prof.ssa Emanuela Licandro (Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano), la Dott.ssa Marta Penconi ed il Dott. Umberto Giovanella (Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche del CNR), la Dott.ssa Gabriella Di Carlo (Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati del CNR).

I collaboratori e le persone che hanno contribuito allo sviluppo di alcune delle ricerche presentate, Dott.ssa Marta Penconi, Clara Baldoli, Mattia Manzotti, Daniele Marinotto, Davide Ceresoli (Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche del CNR); Prof.ssa Emanuela Licandro, Dr. Silvia Cauteruccio e Prof.ssa Patrizia Mussini (Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano); Prof. Mark Thompson (University of Southern California).

Si ringraziano, per il supporto economico alla ricerca, il MUR, progetto PRIN2017 3D-FARE Prot. 2017FJCPPEX; SmartmatLab Center; Samsung GRO progetti EcPolDegOLED e PRIORITY.

BIBLIOGRAFIA

1. <https://www.lightingeurope.org/our-initiatives/value-of-lighting>
2. H. Xiang, R. Wang, J. Chen, F. Li, H. Zeng, 2021 *Light: Science & Applications*, 10, 206. Gloria Hong, Xuemin Gan, Céline Leonhardt, Zhen Zhang, Jasmin Seibert, Jasmin M. Busch, and Stefan Bräse, 2021, *A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones*, *Adv. Mater.* 33, 2005630. A. Bossi, A. F. Rausch, M. Leitl, R. Czerwieniec, M. T. Whited, P. I. Djurovich, H. Yersin, M. E. Thompson, 2013 *Photophysical Properties of Cyclometalated Pt(II) Complexes: Counterintuitive Blue Shift in Emission with an expanded ligand p-system*, *Inorg. Chem.*, 52(21), 12403-12415.
3. D. J. Gaspar, E. Polikarpov, 2015 *OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes*. CRC Press. A. Bossi, S. Arnaboldi, C. Castellano, R. Martinazzo, S. Cauteruccio, 2020 *Benzodithienyl Silanes for Organic Electronics: AIE Solid State Blue Emitters and High Triplet Energy Charge Transport Materials*, *Adv. Opt. Mater.* 8, 2001018. J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, Mark E. Thompson, **2002** *Inorg. Chem.*, 41(12), 3055. M. E. Thompson, P. E. Djurovich, S. Barlow and S. Marder, 2007 *Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, ed. D. O'Hare, Elsevier, Oxford, vol. 12, pp. 101-194.
4. Scholz S., Kondakov D., Lussem B., Leo K., **2015**, *Chem. Rev.* 115, 8449-8503.
5. M. Cazzaniga, F. Cargnoni, M. Penconi, A. Bossi, D. Ceresoli, **2019**, *Unraveling the Degradation Mechanism of FIrpic-Based Blue OLEDs: I. A Theoretical Investigation*, *Chemistry of Materials*, 31(7), 2269-2276. M. Penconi, M. Cazzaniga, W. Panzeri, A. Mele, F. Cargnoni, D. Ceresoli, A. Bossi*, **2019** *Unraveling the Degradation Mechanism in FIrpic-Based Blue OLEDs: II. Trap and Detect Molecules at the Interfaces*, *Chemistry of Materials* 31(7), 2277-2285; M. J. Jurow, A. Bossi, P. I. Djurovich, M. Thompson, 2014, *In Situ Observation of Degradation by Ligand Substitution in Small-Molecule Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes*, *Chemistry of Materials*, 26(22), 6578-6584.
6. S. Kesarkar, W. Mroz, M. Penconi, M. Pasini, S. Destri, M. Cazzaniga, D. Ceresoli, P. R. Mussini, C. Baldoli, U. Giovanella, A. Bossi, 2016, *Near-IR Emitting Iridium(III) Complexes with Heteroaromatic b-Diketonate Ancillary Ligands for Efficient Solution-Processed OLEDs: Structure–Property correlations*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55(8), 2714-2718. Y. J. Su *et al.* **2003**, *Advanced Materials*, 15, 884-888.
7. M. Penconi, M. Cazzaniga, S. Kesarkar, P. R. Mussini, D. Ceresoli, A. Bossi, 2017, *Upper limit to the ultimate achievable emission wavelength in near-IR emitting cyclometalated iridium complexes*, *Photochem & Photobiol. Sci.* 16, 1220-1229. Penconi M, Kajjam AB, Jung MC, Cazzaniga M, Baldoli C, Ceresoli D, Thompson ME,

- Bossi A, 2022, *Advancing Near-Infrared Phosphorescence with Heteroleptic Iridium Complexes Bearing a Single Emitting Ligand: Properties and Organic Light-Emitting Diode Applications*, *Chemistry of Materials*, 34, 2, 574-583.
8. Dati: ENEA: <https://www.energiaenergetica.enea.it/servizi-per/cittadini/interventi-di-efficienza-e-risparmio-energetico-nelle-abitazioni/impianti/illuminazione.html> , Osram, V-tac.