



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

Development of efficient OLEDs based on
low molecular weight molecules by using
evaporated cathodes under N_2 atmosphere



MAESTRÍA EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Asesor: Dr. José Luis Maldonado Rivera

Alumno: Luis Abraham Lozano Hernández

Agosto de 2016
León, Guanajuato, México

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Edith, a mis padres y a mi hermana por el apoyo brindado para llevar a cabo mis estudios.

A mi asesor el Dr. José Luis Maldonado por el apoyo, guía y consejos brindados. Gracias a Ana Isabel Sánchez y Maricela Guzmán Rocha, a mis compañeros de laboratorio que estuvieron ahí nuevamente para aconsejar y amenizar la realización de este trabajo: Denij, Álvaro, Misael, Enrique, Wilson, Diana, César y al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM).

Se agradece el apoyo económico brindado por el programa de becas de posgrado CONACYT, así como al proyecto CONACYT-SENER 153094, CeMIE-Sol 207450/27 call 2013-02 Fondo Sectorial CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGETICA.

ABSTRACT

It was designed and implemented an automatic system for optical characterization of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), this system used a calibrated photodiode connected to an acquisition card data reading voltage directly to the PC, through the LabVIEW program J-V and L-V curves are acquired, as well as current and luminous efficiencies.

In this work OLEDs were fabricated based on low molecular weight molecules by the method of solution in a controlled nitrogen atmosphere. LiF/Al cathode was evaporated by using a vacuum evaporation chamber. Molecules were synthesized in the GPOM (Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia) group, two of them are derived from carbazole and the other two are derived from tienopirrolodiona. OLEDs based on carbazole derivatives had high luminances ($> 4000 \text{ cd/m}^2$) and high efficiencies ($>20 \text{ cd/A}$), while those made with tienopirrolodiona derivatives showed lower luminances and efficiencies (luminances $<1800 \text{ cd/m}^2$ and efficiencies $<5 \text{ cd/A}$).

RESUMEN

Se diseñó y programó un sistema de caracterización automatizada de Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs) para la medición de los mismos, dicho sistema posee un fotodiodo calibrado conectado a una tarjeta de adquisición de datos que pasa la lectura de voltaje directamente a la PC, en la cual mediante el programa creado en LabVIEW se obtienen las curvas corriente Vs voltaje (I-V) y luminancia Vs voltaje (L-V), así como las eficiencias de corriente y luminosa.

En este trabajo se fabricaron OLEDs basados en moléculas de bajo peso molecular depositando la capa activa por el método de solución dentro de una atmósfera controlada de nitrógeno. Se evaporó LiF/Al como cátodo en una cámara de evaporación al vacío. Se utilizaron moléculas sintetizadas en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM), dos de las cuales son derivadas del carbazol y otras dos son derivadas del tienopirrolodiona. Los OLEDs fabricados con los derivados del carbazol presentaron altas luminancias ($>4000 \text{ cd/m}^2$) y altas eficiencias ($>20 \text{ cd/A}$), mientras que los fabricados con los derivados del tienopirrolodiona presentaron luminancias y eficiencias más bajas (luminancias $<1800 \text{ cd/m}^2$ y eficiencias $<5 \text{ cd/A}$).

Contenido

INTRODUCCIÓN	8
Estado del arte	9
Materiales de emisión verde.....	10
Materiales de emisión azul	12
Materiales de emisión roja.....	13
Trabajo de tesis	13
El OLED	17
1.1 Funcionamiento	17
1.2 HOMO y LUMO.....	20
1.3 Función de trabajo	20
1.4 Fluorescencia y fosforescencia.....	21
1.5 Tiempo de vida	25
1.6 OLEDs de pequeña molécula y de polímero	26
1.6.1 OLEDs de polímero	26

1.6.2	OLEDs de pequeña molécula.....	30
1.7	Movilidad de cargas en OLEDs	30
CARACTERIZACIÓN DE OLEDs.....		33
2.1	Curvas I-V	33
2.2	Transporte de cargas en OLEDs.....	33
2.3	Curvas J-V-L	34
2.4	Espectros de fotoluminiscencia y electroluminiscencia.....	34
2.5	Eficiencia: cuántica, luminosa y de corriente.....	37
2.6	Sistema de caracterización automatizada de OLEDs	38
2.6.1	Fotodiodo G1117 Hamamatsu y DAQ (Tarjeta de Adquisición de Datos)	39
2.6.2	LabVIEW	41
2.6.2.1	Descripción del panel frontal	42
2.6.2.2	Diagrama de control.....	43
Rutina 1.	Configuración de parámetros.	43
Rutina 2.	Procesamiento.	44
Rutina 3.	Voltaje.....	46
Rutina 4.	Guardar.....	48
FABRICACIÓN DE OLEDs.....		50
3.1	Técnicas de Fabricación de OLEDs	50
3.1.1	Técnica de solución	50
3.1.2	Técnica de depósito al vacío (evaporación)	51
3.2	Fabricación de OLEDs	51
3.2.1	ITO	51
3.2.2	PEDOT:PSS.....	52
3.2.3	Depósito de capa activa	53
3.2.4	Depósito de capa inyectora de electrones y cátodo mediante evaporación.....	54

RESULTADOS Y DISCUSION.....	57
4.1 OLEDs con derivados del carbazol como capa activa: Cz-TMN y F1	57
4.3 OLEDs con derivados de tienopirrolodiona como capa activa: MOC-1 y MOC-16	64
CONCLUSIONES	71
PERSPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO	73
Referencias.....	74

INTRODUCCIÓN

El diodo orgánico emisor de luz (OLED) es una de las tecnologías más prometedoras para el uso de fuentes de luz y pantallas de nueva generación. Poseen ventajas tales que pueden ser fabricados en áreas grandes, son ligeros, operan a muy altas frecuencias (rápida respuesta al aplicar un voltaje), bajo consumo de energía, ángulos de visión muy grandes, gran nitidez y colores intensos [1].

Los OLEDs han atraído la atención de los círculos académicos e industriales desde el trabajo pionero realizado por Tang *et al.* en 1987 [2]. La comercialización de los dispositivos OLED ha aumentado recientemente en el mercado de los smartphones (Figura 1) [3] y más



Figura 1. Prototipo smartphone-Tablet flexible, presentado por Lenovo.

recientemente en la industria de las televisiones y la iluminación. Para lograr aumentar su presencia en el mercado de las televisiones y la iluminación la investigación se ha centrado en el desarrollo de emisores de luz roja, verde y azul con alta eficiencia de electroluminiscencia y mayores tiempos de vida [4].

Uno de los temas centrales de investigación de interés científico e industrial actualmente es el desarrollo de WOLEDs (del acrónimo en inglés “White Organic Light Emitting diodes”) u OLEDs blancos para iluminación en general y para aplicaciones que requieran áreas de emisión grandes. La fosforescencia es un aspecto vital para la fabricación de OLEDs debido a que los emisores fosforescentes permiten una eficiencia cuántica interna de hasta el 100% mediante la conversión de todos los excitones moleculares (75% provenientes de tripletes y 25% de singletes), mientras que los emisores fluorescentes solo son electroluminiscentes mediante decaimientos singletes alcanzando una eficiencia teórica máxima de 25% [5].

Los OLEDs han sido estudiados extensivamente desde el primer dispositivo eficiente basado en materiales luminiscentes de bajo peso molecular [2]. Uno de los focos de estudio han sido los materiales orgánicos luminiscentes, pues se requiere de una alta luminosidad manteniendo el bajo costo del material, siendo dicho material escalable y altamente reproducible. Para superar el límite de eficiencia cuántica de electroluminiscencia de los materiales fluorescentes comunes como capas emisoras en dispositivos OLED, se han desarrollado materiales fosforescentes con los cuales se han obtenido dispositivos con electroluminiscencias altamente eficientes. Mas recientemente, materiales con fluorescencia retrasada (delayed fluorescence) que permitan aumentar la eficiencia de los dispositivos han sido sintetizados [6].

En términos de fabricación de los dispositivos OLED, los procesos por solución poseen la ventaja de ser más baratos que la fabricación por evaporación, esta última es utilizada típicamente para la fabricación de OLEDs de pequeña molécula. Cabe señalar que los materiales luminiscentes son los elementos más importantes en los OLEDs, incluidos los materiales de bajo peso molecular y los polímeros, pues de optimizar el rendimiento cuántico del material, solubilidad y capacidad de formación de películas se pueden eficientar los dispositivos OLED [7].

Estado del arte

Los OLEDs ya se pueden encontrar aplicados en teléfonos inteligentes (smartphones), televisiones e incluso en pantallas flexibles (Figura 2) [8], es por eso que la investigación en los últimos años en el área se ha extendido.

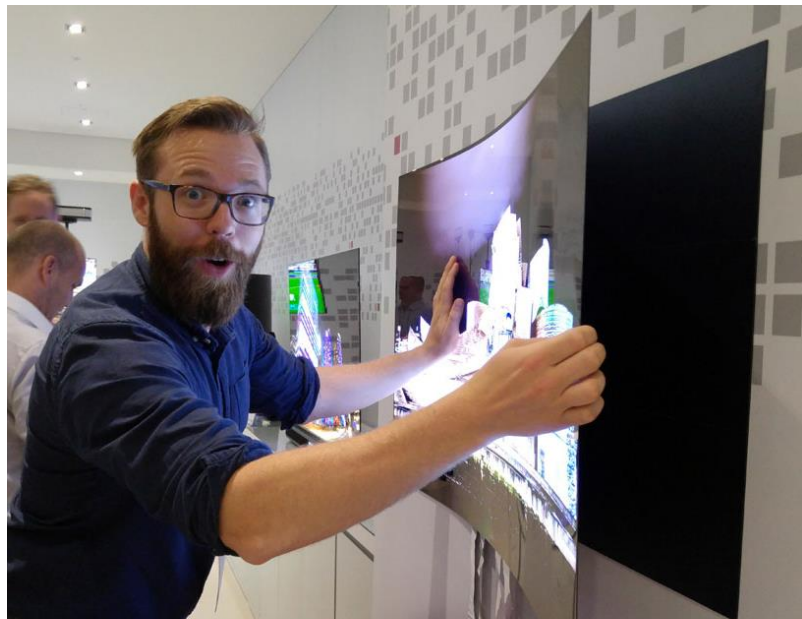


Figura 2. Pantalla OLED flexible fabricada por LG.

Los materiales de la capa emisora (parte más importante del OLED) se han dividido en materiales emisores del tipo fluorescentes y materiales emisores del tipo fosforescente, además de ser también clasificados según su color.

Un sistema que está siendo cada vez más utilizado para el depósito de la capa activa de los dispositivos OLED es el de anfitrión/huésped (host/guest) [9, 10, 11], el cual es usado para minimizar la interacción del dopante distribuido en el material anfitrión y así poder aumentar la eficiencia de emisión mediante la transferencia de energía, pues la pureza del color y la eficiencia de emisión se reducen por interacción molecular cuando solamente un material emisor es usado. Huecos y electrones excitan al material anfitrión y el dopante absorbe esta energía de excitación para emitir luz (le es el análogo a una matriz dopada en la química orgánica) [12].

Muchas moléculas orgánicas conjugadas que exhiben electroluminiscencia en los colores azul, rojo y verde han sido sintetizadas y reportadas. En la Tabla 1 se muestran valores típicos reportados de eficiencia de corriente, tiempo de vida y eficiencia cuántica externa para OLEDs con emisión color rojo, verde y azul [13].

Tabla 1. Características típicas de OLEDs RGB [13].

Color	Longitud de onda de emisión [nm]	Eficiencia de corriente [cd/A]	Tiempo de vida [h]	Eficiencia cuántica externa
Rojo	610-760	15 (a 500 cd/m ²)	22 000 (a 500 cd/m ²)	20%
Verde	500-570	29 (a 1000 cd/m ²)	20 000 (a 1000 cd/m ²)	19%
Azul	450-500	19 (a 100 cd/m ²)	<1000 (a 200 cd/m ²)	4 a 6%

Materiales de emisión verde

Alq3, un material de emisión verde, es el primer material emisor desarrollado que se mantiene actualmente en uso. Alq3 fue utilizado en 1987 por Kodak. No solo se utiliza como emisor de luz verde, sino también como material anfitrión de materiales emisores y como capa transportadora de electrones en dispositivos OLED pasivos.

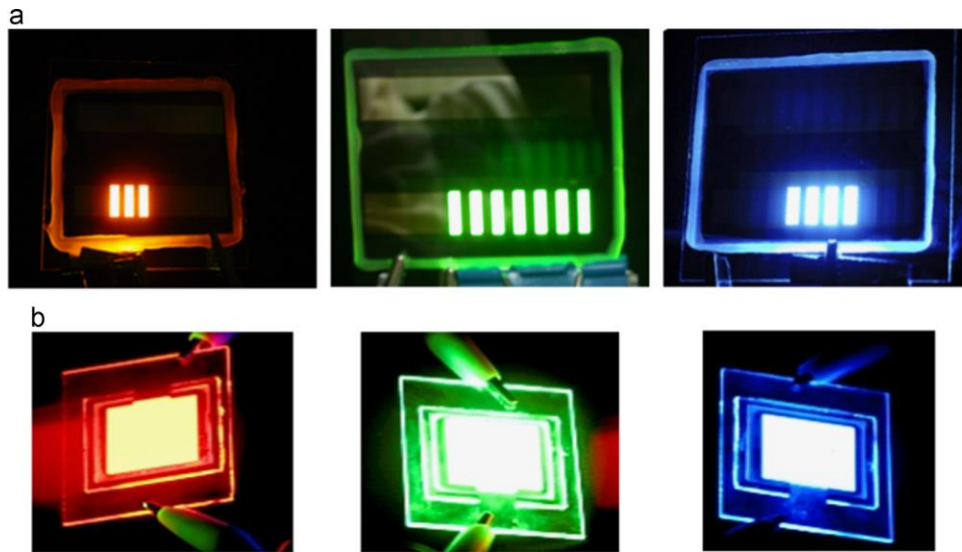


Figura 3. a) Dispositivos RGB (Rojo, Verde y Azul) b) Displays [13].

Muchos materiales basados en Alq3 como el 4-MAIq3 se sabe que tienen una alta eficiencia de emisión (Figura 4). Varios materiales de emisión verde con alta eficiencia cuántica (eficiencia de fluorescencia de 90% y eficiencia cuántica externa de 19.3%) han sido recientemente reportados y desarrollados utilizando fluorescencia retardada activada térmicamente (o TADF por sus siglas en inglés) [4, 6].

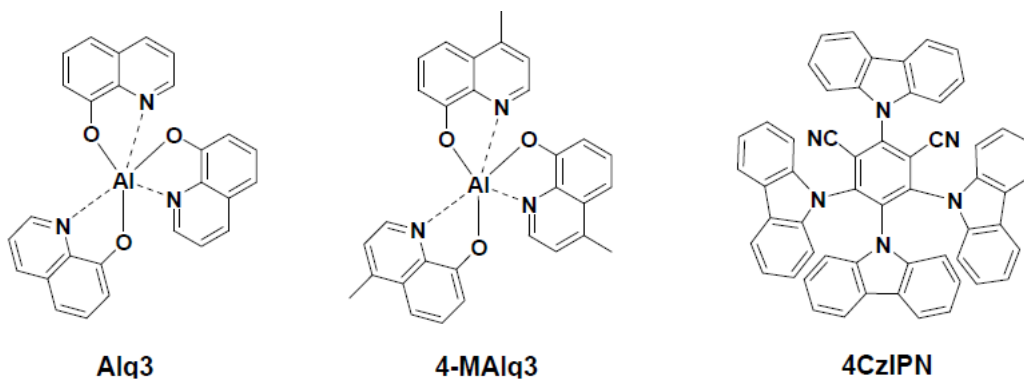


Figura 4. Ejemplos de materiales emisores de luz verde.

Materiales de emisión azul

Derivados con alta eficiencia cuántica fluorescente tales como el antraceno, pireno, carbazol y fluoreno son muy utilizados como materiales emisores de color azul. Debido a que los materiales de emisión azul tienen una banda prohibida grande ($2.48 - 2.75 \text{ eV}$), requieren de un mayor voltaje para la inyección de huecos y electrones, lo cual causa problemas de reducción en los tiempos de vida y eficiencias en los dispositivos en operación. Así mismo, los materiales de emisión azul no son capaces de asegurar el suficiente tiempo de vida debido a las relativamente inferiores propiedades de pureza de color, eficiencia y estabilidad térmica comparados con otros colores. Como los materiales usados en productos comercializados se encuentran muy limitados, se necesita de mayor investigación y desarrollo. Por otra parte, la banda de longitud de onda de emisión azul requerida para la industria de las televisiones es más corta (450 nm o por debajo) que la longitud de onda de la mayoría de los materiales existentes, por lo cual es urgente el desarrollo de materiales con longitud de onda de emisión deseables, que posean alta eficiencia y larga vida útil [4, 14, 15, 16].

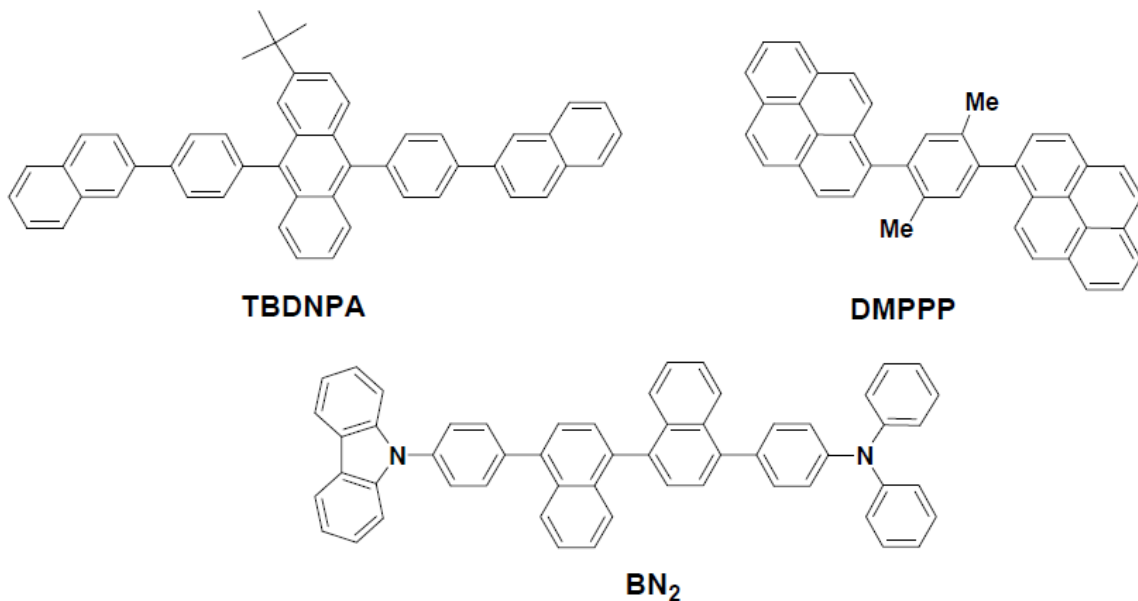


Figura 5. Ejemplos de materiales emisores de luz azul.

Materiales de emisión roja

Materiales de emisión roja han sido reportados últimamente por Kodak, Química Mitsubishi y Sony para dispositivos OLED [4]. Entre ellos, 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTB) es el material más destacado, el cual como dopante se sabe que presenta una mayor eficiencia cuando se usa con rubreno como material anfitrión (host). Emite en una longitud de onda de 650nm, y la pureza de color y eficiencia de emisión se ven reducidas conforme aumenta el área de emisión [17].

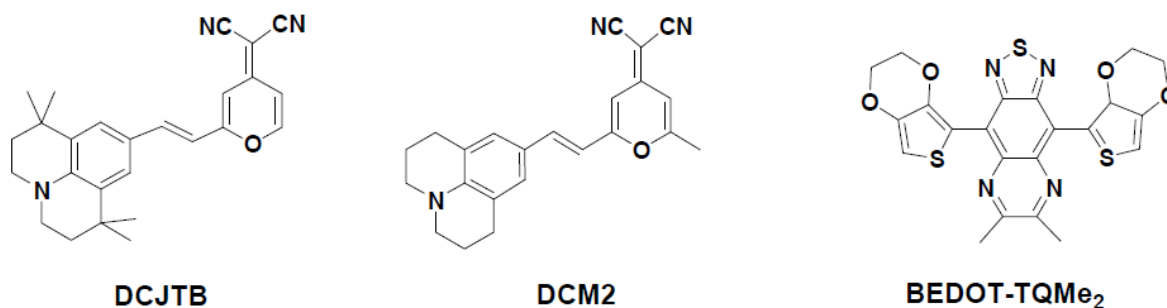


Figura 6. Ejemplos de materiales emisores de luz roja.

Trabajo de tesis

Para la caracterización de los OLEDs se diseñó un sistema automatizado, el cual da medidas de corriente, voltaje, luminancia, eficiencias de corriente y de potencia en tiempo real a través de un programa (realizado en LabVIEW) diseñado específicamente para este fin. Dicho sistema posee un fotodiodo (calibrado), el cual se encarga de medir la cantidad de luz emitida por los OLEDs. Para la recolección de los voltajes producidos por el fotodiodo se utilizó una tarjeta de adquisición de datos, que se encarga de transmitir dichas lecturas de voltaje directamente a la PC.

En este trabajo de tesis, se utilizaron en primer lugar dos moléculas de bajo peso molecular derivadas del carbazol (Cz-TMN y F1) diseñadas y sintetizadas en el Grupo de Propiedades Ópticas

de la Materia (GPOM) del CIO para la fabricación de OLEDs. El carbazol es un material ampliamente utilizado para la síntesis de materiales que sirven para la fabricación de OLEDs, los cuales muestran muy buenas propiedades luminiscentes [9, 10, 11]. Estos derivados del carbazol, se usan generalmente como material emisor o como material anfitrión, en el primer caso el material es el que emite la luz en el OLED y en el segundo caso es el material que funciona para “albergar” el material emisor y transferirle energía.

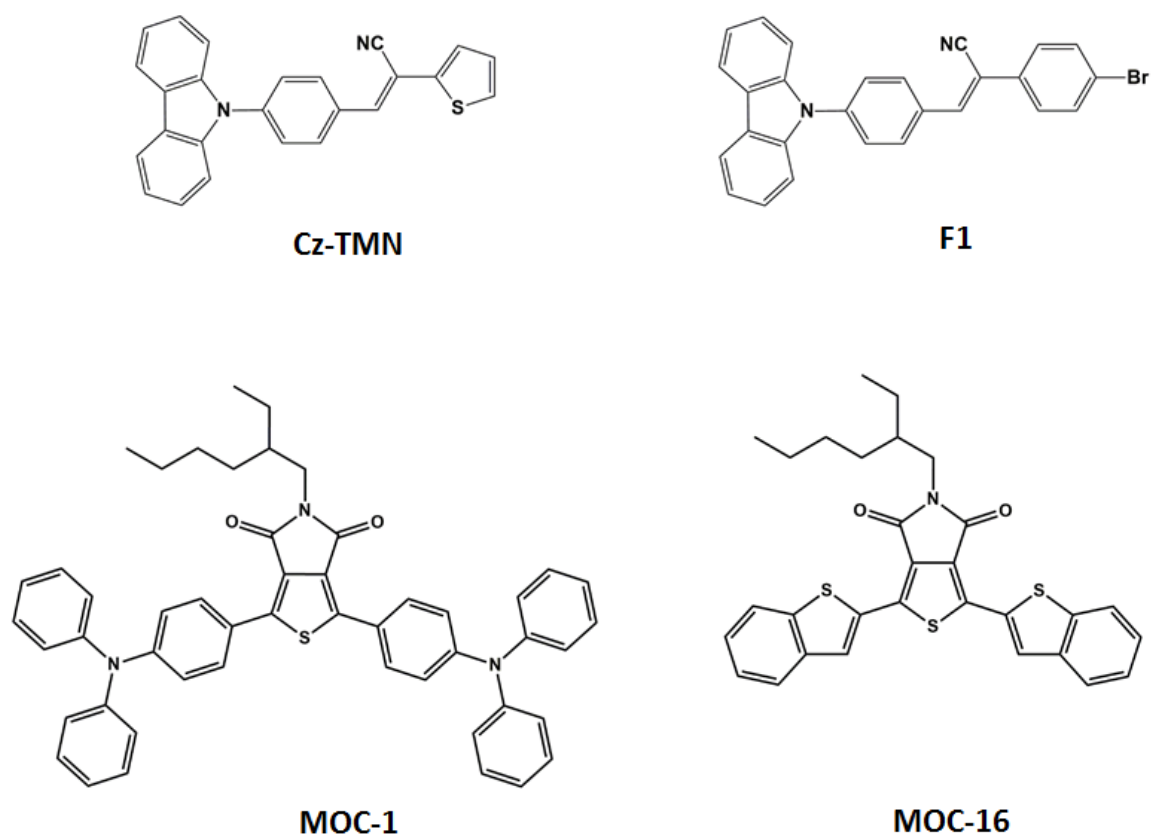


Figura 7. Moléculas de bajo peso molecular fabricadas en el GPOM y utilizadas para la fabricación de OLEDs.

En los últimos años los resultados reportados para derivados del carbazol ya sea como material emisor o anfitrión (host), son muy buenos, por ejemplo, Ting Zhang *et al.* [18] han reportado este año luminancias de 10480 cd/m^2 a una eficiencia de corriente de 19.83 cd/A y de 8837 cd/m^2 a una eficiencia de corriente de 15.5 cd/A . Dalius Gudeika *et al.* [12] reportan este año también un OLED con un derivado del carbazol como material anfitrión con una eficiencia de corriente máxima de 34.3 cd/A y luminancias de más de 10000 cd/m^2 . Xiao-Dong Yuan *et al.* [11] reportan

eficiencias de corriente máximas de hasta 43.7 cd/A , así como eficiencias de corriente de 42.9 cd/A a luminancias de 1000 cd/m^2 . Comparando estos valores con dispositivos que ya se comercializan, se tiene por ejemplo el smartphone con la mayor luminancia máxima que hasta la fecha es el Samsung galaxy note 5 con una luminancia máxima de 861 cd/m^2 [19], lo cual no pasa de las 1000 cd/m^2 pero si debe poseer una muy alta eficiencia para poder funcionar con la batería que integran este tipo de dispositivos, es decir, se necesita de un equilibrio entre la luminancia y la eficiencia de los dispositivos.



Figura 8. Smartphone Samsung Galaxy Note 5 cuya luminancia máxima alcanzada es de 861 cd/m^2 .

Las otras dos moléculas de bajo peso molecular utilizadas MOC-1 y MOC-16, para la fabricación de OLEDs (también de bajo peso molecular) son derivadas de la tienopirrolediona (también llamada thienopyrroledione o TPD por sus siglas en inglés), las cuales ya han sido probadas para la fabricación de celdas solares en el GPOM (específicamente MOC-1) pues los derivados del TPD actualmente son ampliamente investigados para la fabricación de celdas solares [20, 21, 22, 23].

Los OLEDs fabricados se realizaron dentro de una atmósfera controlada de nitrógeno, a partir del depósito de la capa activa mediante el método de spin coating. Dentro de la misma atmósfera controlada se llevó a cabo el depósito por evaporación del cátodo en una cámara al vacío. La familia de OLEDs de moléculas derivadas del carbazol presentaron luminancias y eficiencias altas (luminancias $>4000 \text{ cd/m}^2$ y eficiencias $>20 \text{ cd/A}$), mientras que las moléculas derivadas de la tienopirrolediona no presentaron características tan altas (luminancias $<1800 \text{ cd/m}^2$ y eficiencias $<5 \text{ cd/A}$).

CAPITULO 1

EL OLED

1.1 Funcionamiento

Un diodo orgánico emisor de luz u OLED (del acrónimo en inglés Organic Light Emitting Diode) consiste en una o varias capas de material orgánico que se encuentran entre un ánodo y un cátodo (electrodos).

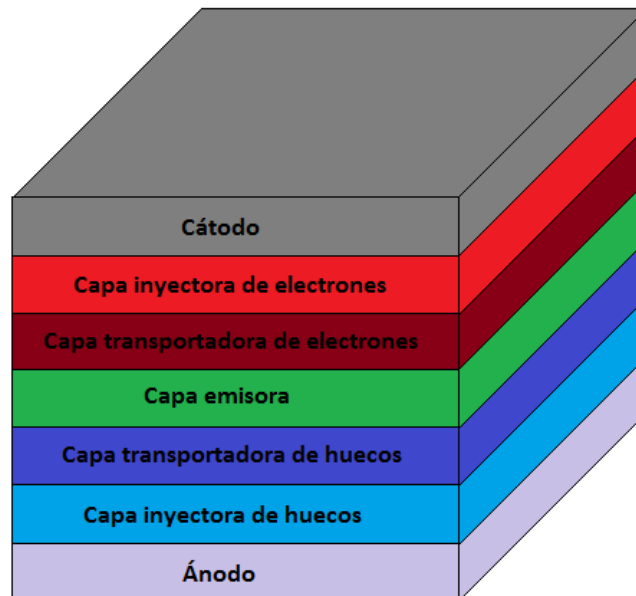


Figura 9. Estructura de un OLED.

Un OLED está compuesto por (Figura 9) [24]:

- Sustrato. Se caracteriza por tener una alta transmisión de la luz, y es de vidrio o plástico sobre el cual se coloca un material conductor (ánodo).

CAPITULO 1. EL OLED

- **Ánodo.** Es un electrodo transparente que se encarga de la inyección de huecos hacia las capas orgánicas, así como de permitir el paso de la luz hacia el exterior (es por ello que debe ser transparente). Este electrodo debe poseer baja rugosidad así como una función de trabajo alta (4.7-4.9 eV). Algunos de los materiales más utilizados como ánodo son el ITO (óxido de indio estaño que es el más utilizado con una función de trabajo de 4.7 eV), IZO (óxido de indio y zinc) y ZnO (óxido de zinc) [25].
- **Capa inyectora de huecos (HIL).** Facilita la inyección de huecos provenientes del ánodo a la capa de transporte de huecos. Algunos de los materiales utilizados para esta capa son CuPc (ftalocianina de cobre), m-MTDATA (4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine), PTCDA (dianhídrido perilenotetracarboxílico), 2TNATA (4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine), TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine), NPD (N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), PPV (vinileno de polifenileno) y PVK (poly(N-vinylcarbazol)).
- **Capa de transporte de huecos (HTL).** Esta capa debe poseer una alta movilidad de los huecos y también debe impedir el paso de electrones procedentes del cátodo. Algunos materiales comúnmente utilizados son NPB (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N), TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine), TAPC (4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine) y Spiro-NPB (N,n'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,7-diamino-9,9-spirobifluorene).
- **Capa de emisión o capa activa (EML).** En esta capa, como lo indica su nombre, se lleva a cabo la emisión de luz, la cual ocurre cuando se forma un par electrón-hueco y si éstos logran decaer radiativamente se produce un fotón.
- **Capa de transporte de electrones (ETL).** Facilita la movilidad de los electrones y de forma análoga a la capa de transporte de huecos, debe evitar el paso de huecos procedentes del ánodo. Ejemplos de materiales comúnmente utilizados son Alq3 (tris (8-hidroxiquinolato) de

CAPITULO 1. EL OLED

aluminio), PBD (derivados de oxadiazol), OXD (oxadiazol), TAZ (triazol), BCP (bathocuprione).

- Capa inyectora de electrones (EIL). Lleva electrones desde el cátodo hasta la capa de transporte de electrones. Algunos materiales comúnmente usados son LiF (fluoruro de litio), MgO_x (óxido de magnesio), Mg (magnesio).
- Cátodo. El cátodo inyecta electrones a las capas orgánicas, desde la capa inyectora de electrones hasta la capa emisora, y puede ser transparente u opaco. Típicamente posee una función de trabajo baja (2.9-4.0 eV). Algunos de los más usados son Al, Ag y Ca [26].

En un esquema de polarización positiva, la inyección de los huecos sucede en el ánodo, mientras que la inyección de los electrones sucede en el cátodo. Tanto electrones como huecos (ambos portadores de carga eléctrica) se mueven a través de las capas de transporte, de modo que estos se encuentran en la capa de emisión, donde al juntarse forman pares electrón-hueco, es decir, excitones (Figura 10) los cuales tienen cierta probabilidad de decaer radiativamente emitiendo así un fotón.

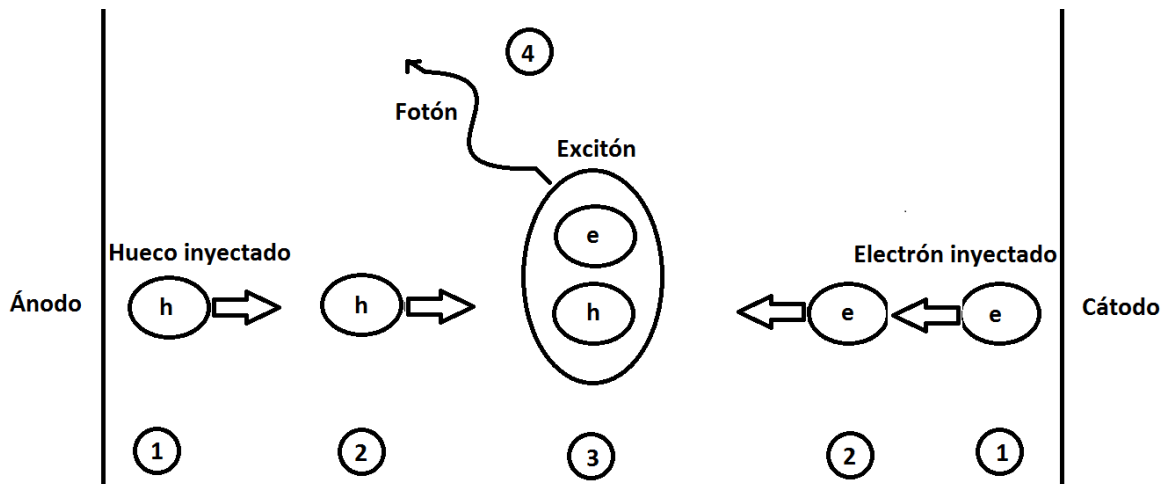


Figura 10. 1. Inyección de portadores de carga en los electrodos. 2. Transporte a través del material. 3. Recombinación de un electrón-hueco: excitón. 4. Emisión de un fotón. 5. Transporte del fotón hacia el exterior.

CAPITULO 1. EL OLED

Un OLED ideal tendría una eficiencia del 100% si los fotones emitidos corresponden al mismo número de electrones inyectados, lo cual en la práctica no ocurre. El voltaje de operación de un OLED, es dependiente de la función de trabajo de los materiales de los electrodos y de los niveles HOMO (del acrónimo en inglés “highest occupied molecular orbital”) y LUMO (del acrónimo en inglés “lowest unoccupied molecular orbital”) de los materiales orgánicos. Entre mejor acoplados se encuentren los niveles de energía de las capas que conforman el OLED, se necesitará una diferencia de potencial menor para tener electroluminiscencia [24].

1.2 HOMO y LUMO

El HOMO u orbital molecular ocupado más alto es a los semiconductores orgánicos, lo que la banda de valencia es a los semiconductores inorgánicos, de igual manera lo es el LUMO u orbital molecular no ocupado más bajo a la banda de conducción, así como la diferencia de energías del HOMO y brecha de LUMO es a la energía de banda prohibida [27].

Los niveles energéticos en los OLEDs son de suma importancia, pues es la banda prohibida de los materiales orgánicos lo que define el color de emisión del OLED. La energía del fotón en el espectro visible (400 a 700 nm) es de 3.1 – 1.8 eV, por tanto, la brecha de energía E_g de los materiales orgánicos debe estar dentro de ese rango. Uno de los factores que afectan los niveles HOMO y LUMO, y por tanto la E_g , es la habilidad de los materiales orgánicos (específicamente los grupos funcionales) para donar y aceptar electrones, es por eso que se busca que sean altamente conjugados, es decir, que las moléculas posean enlaces simples y dobles alternados, a los cuales adicionalmente se insertan grupos donadores y aceptores.

1.3 Función de trabajo

La función de trabajo se define como la energía mínima que se ha de proporcionar a un electrón para que éste sea liberado de la superficie de un material determinado [28].

CAPITULO 1. EL OLED

La función de trabajo de los materiales utilizados es de gran importancia debido a que es uno de los parámetros que definen el funcionamiento de los OLEDs así como su eficiencia. Para lograr una eficiencia elevada, las capas deben estar bien acopladas, con los niveles HOMO y LUMO adecuados. La capa de inyección de huecos tiene que lograr la introducción de los mismos desde el ánodo hasta la capa de transporte de huecos, lo cual puede lograrse eligiendo el nivel HOMO de manera que se encuentra entre el HOMO de la capa de transporte de huecos y el potencial de ionización del ánodo. La capa de transporte de huecos debe poseer alta movilidad y debe impedir que los electrones procedentes del cátodo lleguen al ánodo. Además, la transmisión de todas las capas orgánicas debe ser alta en la región de la longitud de onda de emisión del OLED (Figura 11).

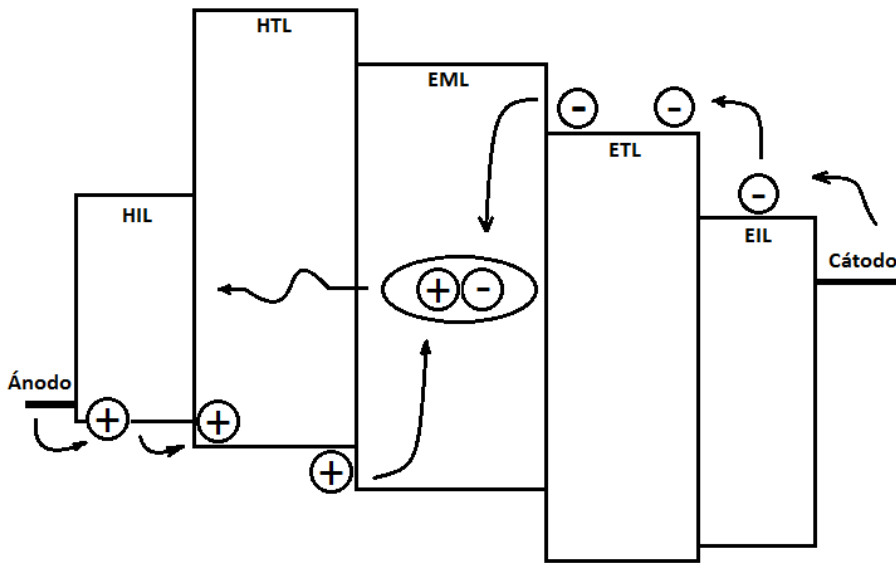


Figura 11. Mecanismo de emisión de luz de un dispositivo OLED.

1.4 Fluorescencia y fosforescencia

La luminiscencia se produce a partir de una recombinación radiativa que puede ser de tipo fluorescente o fosforescente. En el caso de la fluorescencia se necesita de una fuente que excita a las moléculas del material, de modo que si ésta es retirada, la fluorescencia tiene un tiempo de vida del orden de magnitud de aproximadamente $10^{-9} - 10^{-7} s$, mientras que la fosforescencia en $10^{-4} - 10 s$.

CAPITULO 1. EL OLED

La fluorescencia ocurre a nivel subatómico mediante un proceso llamado excitación electrónica. Los electrones son partículas subatómicas que orbitan el núcleo de un átomo a distancias específicas conocidas como capas electrónicas. Estas capas electrónicas (orbitales) que se encuentran alrededor del núcleo poseen un número determinado de electrones, mientras que la cantidad de capas o niveles energéticos depende del tipo de átomo.

Los electrones que se encuentran en las capas más cercanas al núcleo poseen menos energía que los que se encuentran más lejos. Cuando algunos átomos son expuestos a la luz de alguna longitud de onda en específico (luz UV por ejemplo), un fotón causará que un electrón que se encontraba en estado de baja energía pase a ser un electrón con alta energía, cuando esto ocurre se dice que el electrón está excitado.

Para cada tipo de átomo la diferencia entre orbitales (diferencia de energía) está determinada y los electrones se pueden mover entre estos orbitales únicamente ganando o perdiendo una cantidad fija de energía. Este proceso se llama transición electrónica.

Posteriormente el electrón decae nuevamente a su estado de baja energía, liberando la energía extra que poseía en forma de luz o de un fotón. Este fotón es la fluorescencia que ven nuestros ojos, cuya longitud de onda depende del tipo de átomo que fue excitado [7].

En el caso de tratarse de átomos únicos, se pueden ver claramente líneas de absorción y líneas de emisión muy características, es decir, que sea capaz de absorber o emitir energía en forma de cuantos de luz a determinadas longitudes de onda correspondientes a cada uno de los procesos de salto de electrones entre orbitales de diferente energía. En el caso de átomos únicos las líneas espectrales son muy precisas y definidas porque las transiciones entre diferentes orbitales poseen diferencias de energía muy marcadas y precisas.

CAPITULO 1. EL OLED

La energía total emitida en forma de luz es siempre menor a la energía total absorbida y la diferencia entre ambas es disipada en forma de calor. En la mayoría de los casos la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la absorbida, y por lo tanto, de menor energía que ésta.

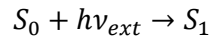
La fluorescencia típica consiste de 3 pasos

- Absorción
- Disipación no radiativa
- Emisión

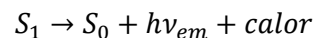
El ciclo completo es muy breve, del orden de nanosegundos, por lo que puede considerarse prácticamente instantáneo. Este tiempo tan corto es lo que diferencia a la fluorescencia de la fosforescencia.

La fluorescencia ocurre cuando una molécula o átomo vuelve a su estado fundamental después de haber sido excitada electrónicamente.

Excitación:



Fluorescencia:



$h\nu$ es el término que representa la energía de un fotón, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz.

CAPITULO 1. EL OLED

El estado S_0 es conocido como el estado base de la molécula fluorescente (fluoróforo) y S_1 es el primer (electrónicamente) estado excitado. Una molécula en el estado excitado S_1 , puede relajarse por varios caminos. Un camino es la relajación no radiativa en la cual la energía de excitación es disipada en forma de calor.

Las moléculas orgánicas excitadas pueden relajarse mediante la conversión a un estado triplete, el cual se relajará mediante fosforescencia o por un paso secundario no radiativo. La relajación de un estado S_1 puede ocurrir a través de la interacción con una segunda molécula mediante la extinción de la fluorescencia.

Actualmente existen una gran cantidad de estudios enfocados en diseñar materiales fluorescentes y fosforescentes más eficientes, es decir, que su proceso de decaimiento radiativo no se lleve a cabo solamente a través del estado singlete, sino que se lleve a cabo mediante ambos procesos: singlete y triplete.

Uno de los límites fundamentales en la eficiencia de los OLEDs fluorescentes es el porcentaje de excitones tipo singlete emisores con respecto a los excitones tipo triplete no emisores formados en el proceso electroluminiscente. De la estadística de los espines sabemos que sólo el 25% de los excitones formados son del tipo singlete, mientras que los excitones formados tipo triplete son el 75% y estos en los materiales fluorescentes no emiten [7]. Por lo que un OLED del tipo fluorescente puede tener una eficiencia máxima del 25% solamente.

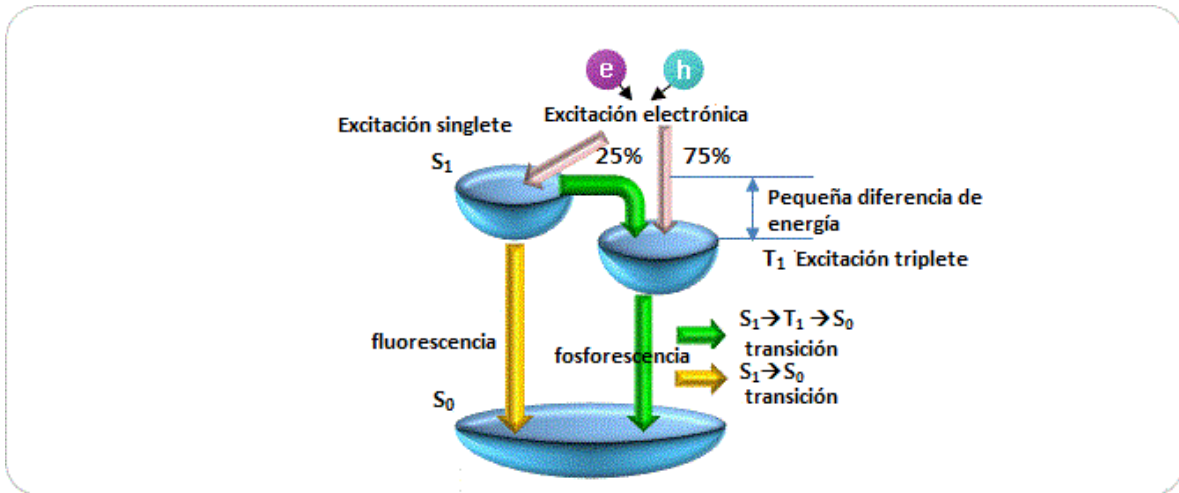


Figura 12. Procesos de fluorescencia y fosforescencia.

1.5 Tiempo de vida

El tiempo de vida de la fluorescencia depende del tiempo promedio en el cual la molécula permanece en su estado de excitación antes de decaer radiativamente. La fluorescencia típicamente sigue una cinética de primer orden:

$$[S_1] = [S_1]_0 \exp^{-\Gamma t}$$

Donde $[S_1]$ es la concentración de moléculas en estado de excitación en el tiempo t , $[S_1]_0$ es la concentración inicial y Γ es la tasa de decaimiento o el inverso del tiempo de vida de la fluorescencia.

Varios procesos radiativos y no radiativos pueden despoblar el estado excitado. En este caso la tasa de decaimiento total es la suma de todas las tasas:

CAPITULO 1. EL OLED

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}$$

Donde Γ_{tot} es la tasa de decaimiento global, Γ_{rad} es la tasa de decaimiento radiativo y Γ_{nrad} la tasa de decaimiento no radiativo.

Para compuestos fluorescentes que emitan fotones con energías desde el UV hasta el infrarrojo cercano, los tiempos típicos de decaimiento del estado excitado se encuentran entre 0.5 a 20 nanosegundos. La diferencia entre los procesos de fluorescencia y fosforescencia se explica partiendo del hecho que la fluorescencia involucra una conversión directa de la energía absorbida en luz emitida, mientras que en la fosforescencia esta conversión no es directa pues la energía es almacenada y se relaja lentamente hacia otro estado [29].

1.6 OLEDs de pequeña molécula y de polímero

Existen dos grupos de materiales emisores para OLEDs, uno es el conformado por las pequeñas moléculas y el otro por los polímeros.

1.6.1 OLEDs de polímero

El grupo conformado por los polímeros se clasifica en subgrupos de materiales conjugados y no conjugados. Compuestos dendríticos pueden ser utilizados como materiales intermedios tanto para pequeñas moléculas como para polímeros.

Los materiales poliméricos para OLEDs pueden ser fácilmente solubles, lo cual facilita su uso en procesos de fabricación por solución como lo son por chorro de tinta (inkjet), spin-coating, etc., métodos que son apropiados si se quieren fabricar dispositivos OLED de gran tamaño.

Los polímeros conjugados poseen carbonos con hibridación del tipo sp^2 en la cadena principal, exhiben alta movilidad de electrones y huecos originada de la deslocalización de sistemas π .

CAPITULO 1. EL OLED

Los niveles energéticos de los polímeros conjugados pueden estimarse a partir de su potencial inicial de oxidación (p-dopado) y de su potencial inicial de reducción (n-dopado), para HOMO y LUMO respectivamente [29]

$$E_g = LUMO - HOMO = e(\varphi_{ox} - \varphi_{red})(eV)$$

Existen muchos polímeros conjugados que reportan emisión en la región visible del espectro electromagnético, algunos típicos son el PPV (poly phenylene vinylene), PF(Phenol formaldehyde resins), y el PPP (Poly(p-phenylene)) [1].

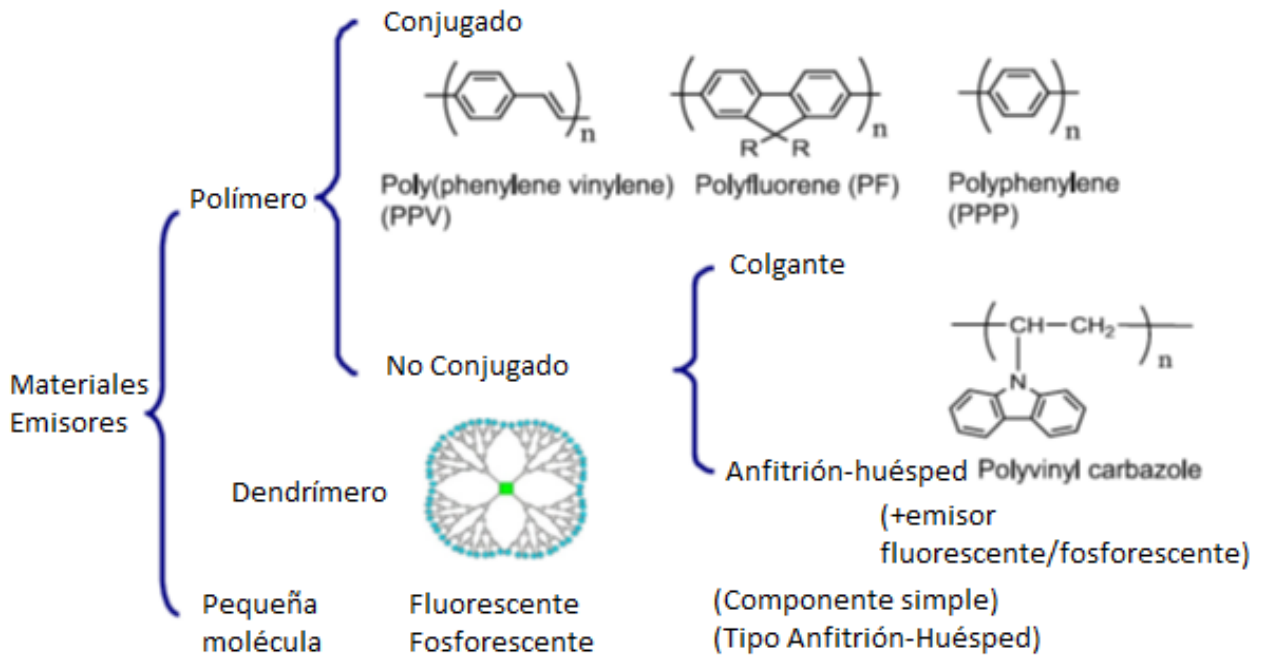


Figura 13. Clasificación esquemática de materiales emisores de polímero y dendrímero.

Dos tipos de polímeros no conjugados para la fabricación de OLEDs del tipo “colgante” y del tipo mezcla anfitrión-huesped han sido desarrollados para maximizar el funcionamiento de los dispositivos. En el primer caso, unidades funcionales están unidas a la cadena principal no conjugada

CAPITULO 1. EL OLED

(polímero) y, en el segundo caso, huéspedes funcionales se introducen en un polímero anfitrión (se dopan). Un ejemplo típico de un polímero no conjugado es el PVCz (poly(N-vinyl carbazole)) también llamado PVK, el cual ha sido utilizado ampliamente como un material anfitrión, que muestra buenas propiedades de conductividad y fotoconductividad [18].

Los compuestos dendríticos son muy útiles para los procesos de fabricación por impresión, particularmente en combinación con polímeros. Un sistema basado en un polímero conjugado puede funcionar sin una estructura multicapas compleja, porque las funciones requeridas son introducidas en las cadenas poliméricas por tecnología de co-polimerización. Un polímero conjugado consiste de unidades de cadenas funcionales, unidades de afinidad electrónica, unidades de afinidad de huecos, o unidades emisivas.

La longitud de onda de emisión es una de las propiedades más importantes y es usualmente controlada introduciendo una unidad emisiva a las cadenas del polímero.

Los OLEDs de polímero, al igual que los de bajo peso molecular, poseen características de alto contraste, gran ángulo de visión, colores vívidos, alta frecuencia de encendido-apagado, y bajo consumo energético. Lo que los diferencia de los de pequeña molécula es la aplicabilidad para procesos de fabricación en masa eficientemente.

CAPITULO 1. EL OLED

Tabla 2. Comparación de características entre OLEDs de pequeña molécula y polímeros.

	Pequeña molécula	Polímero
Proceso	Evaporación	Solución
Patrón	Mascarilla	Spin coating, inkjet.
Estructura	Multicapas (5-7)	Estructura de capas simple (2-3)
Material	Una función específica	Multifunción
Problemas	Estructura de capas compleja Dificultad en el patrón	Funcionamiento (típicamente son mejores los de pequeña molécula).

Como se muestra en la Tabla 2, los OLEDs de bajo peso molecular convencionales, son dispositivos multicapa complejos, son fabricados típicamente por procesos de depósito por evaporación al vacío. Por otro lado, los OLEDs de polímero convencionales tienen una estructura simple con menos capas que los de pequeña molécula, y además, pueden ser fabricados con dispositivos de impresión como una impresora de chorro de tinta (inkjet).

Un OLED de polímero típico, consiste de un ánodo, una capa inyectora de huecos, una capa de emisión, y un cátodo. La introducción de una capa intermedia entre la capa de inyección de huecos y la de emisión, así como la de emisión y el cátodo, ha dado paso a una gran mejora en el funcionamiento de los dispositivos [1].

El agregar capas intermedias ya sea entre la capa de emisión y la capa de inyección de huecos, y la capa de emisión con el cátodo, es una de los aportes más remarcables para el dramático incremento de la eficiencia de emisión en los OLEDs de polímero. La capa intermedia introducida entre la capa

CAPITULO 1. EL OLED

de inyección de huecos y la de emisión se considera que trabaja como un bloqueador de electrones y excitones en adición a su función de transporte de huecos. Para maximizar la función de la capa intermedia, es de suma importancia que la movilidad de los electrones en ésta sea menor que la de la capa de emisión.

1.6.2 OLEDs de pequeña molécula

Los OLEDs basados en moléculas de bajo peso molecular tienen una larga historia de desarrollo, por lo que tienen ciertas ventajas sobre los OLEDs de polímero. El método de evaporación al vacío es usado para formar capas de los OLEDs de moléculas de bajo peso molecular debido a que normalmente no son fácilmente solubles y tampoco forman películas homogéneas por otros métodos (spin-coating por ejemplo). Otra de las ventajas de las pequeñas moléculas son que en general su síntesis y purificación son fáciles de realizar [30].

Recientemente, moléculas de bajo peso molecular solubles han recibido una mayor atención. Introducir grupos solubles a las estructuras emisoras existentes ha sido la base los diseños moleculares más comunes [31].

1.7 Movilidad de cargas en OLEDs

El obtener semiconductores orgánicos con alta movilidad de carga y alta fluorescencia y/o fosforescencia se ha convertido en un campo de investigación muy importante para la fabricación y desarrollo de OLEDs altamente eficientes.

Para que se tenga alta movilidad se requiere de moléculas que se encuentren empaquetadas densamente y periódicamente. En el caso de la fluorescencia existe un problema de apagamiento o quenching de la misma cuando el material se comienza a agregar (Quenching por agregación inducida). De hecho existen muchos materiales con una fuerte emisión de fluorescencia que además

CAPITULO 1. EL OLED

exhiben una baja movilidad de cargas , así como materiales que poseen una alta movilidad de cargas pero una emisión de fluorescencia muy débil.

Las investigaciones para mejorar el funcionamiento de los semiconductores se centran en balancear el empaquetamiento supramolecular para un eficiente transporte de cargas y la transferencia de energía no radiativa para una emisión eficiente. Para obtener OLEDs altamente eficientes, es necesario limitar la zona de emisión en la capa emisora así como tener un adecuado alineamiento de energía para una adecuada inyección de portadores de carga. Ambos son esenciales para obtener una eficiente inyección de carga que favorezca la formación de excitones para que estos decaigan a un estado base emitiendo luz.

Para tener un confinamiento de excitones eficiente en la capa activa, se necesita que las cargas no sean transportadas demasiado rápido en dicha capa, para proporcionar suficiente tiempo para la formación y decaimiento de excitones, por tanto, una moderada movilidad de carga sería lo ideal.

La movilidad de cargas puede ser medida mediante varios métodos como lo son TOF (time of flight), TrEL (Electroluminiscencia transitoria) y transistores de efectos de campo (FET) [29]. Cada uno de estos métodos otorga resultados diferentes debido a los diferentes requerimientos de muestras y mediciones.

CAPITULO 2

CARACTERIZACIÓN DE OLEDs

2.1 Curvas I-V

La movilidad de cargas es uno de los factores críticos en los OLEDs, una de las técnicas más simples y utilizadas para medir dicha movilidad es mediante la medición de curvas corriente Vs voltaje (llamadas I-V o J-V si utilizamos la densidad de corriente) obtenidas mediante una fuente de poder DC, aunque existen otras técnicas como TOF (Tiempo de vuelo), TRMC (conductividad de microondas resuelta en el tiempo) y el modelo FET (Transistor de efecto de campo).

Las curvas corriente-voltaje o curvas I-V son la relación, típicamente representada en gráficas, entre la corriente eléctrica a través de un circuito, dispositivo o material, y el correspondiente voltaje o diferencia de potencial que pasa a través de él.

2.2 Transporte de cargas en OLEDs

Existen actualmente modelos físicos que describen el transporte de cargas [29]. Los procesos mediante los cuales se lleva a cabo el transporte pueden ser de distintos tipos: térmico, por efecto túnel, hopping, estocástico, óhmico, o combinaciones entre ellos. Estos procesos han sido objeto de estudio por la importancia que tienen en la eficiencia de los dispositivos OLED [32].

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

2.3 Curvas J-V-L

La caracterización fundamental de un OLED es la obtención de la familia de curvas densidad de corriente-voltaje-luminancia. Al OLED se le aplica un voltaje fijo y se mide la corriente y la luz generada por éste. La corriente se convierte a densidad de corriente mediante la normalización con su área de emisión (curva J-V).

Parte de la caracterización fundamental de un OLED incluye la medición de la intensidad de la luz producida por el OLED a cada determinado voltaje. La medición de la intensidad de la luz se lleva a cabo con un fotodiodo, previamente calibrado. Esta medición corroborará el voltaje de encendido del OLED, el cual típicamente coincide con el observado en la curva J-V.

2.4 Espectros de fotoluminiscencia y electroluminiscencia

La medición de los espectros de fotoluminiscencia y electroluminiscencia se realizan mediante el uso de un espectrómetro, el cual obtiene los rangos de longitudes de onda en los cuales la luz es emitida. Una vez que el espectro de electroluminiscencia es obtenido, la caracterización básica de un OLED puede ser completada. Es posible determinar la cantidad de luz emitida en términos de mediciones fotométricas como lo es la luminancia, cuyas unidades son candelas/área ($\frac{cd}{m^2} = \frac{lumens}{m^2 sr}$). La luminancia es de vital importancia en la tecnología de pantallas para considerar solamente la luz visible en unidades que están adaptadas de acuerdo a la sensibilidad del ojo humano (respuesta fotópica).

La visión fotópica se define como la percepción visual que se produce con niveles de iluminación diurnos, es decir, a la luz del día. La correcta interpretación del color por el ojo está basada en la respuesta de los conos (uno de los dos tipos de fotorreceptores de la retina) que son sensibles a la luz [33].

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

La sensibilidad espectral del ojo humano esta descrita por la función de eficiencia luminosa. La función de luminosidad $V(\lambda)$ (con valores diferentes de cero entre 380 y 780nm correspondientes al rango de longitudes de onda sensibles al ojo humano) esta estandarizada por la Comisión Internacional de Iluminación [34] que es la autoridad internacional en luz, iluminación, color y espacios de color.

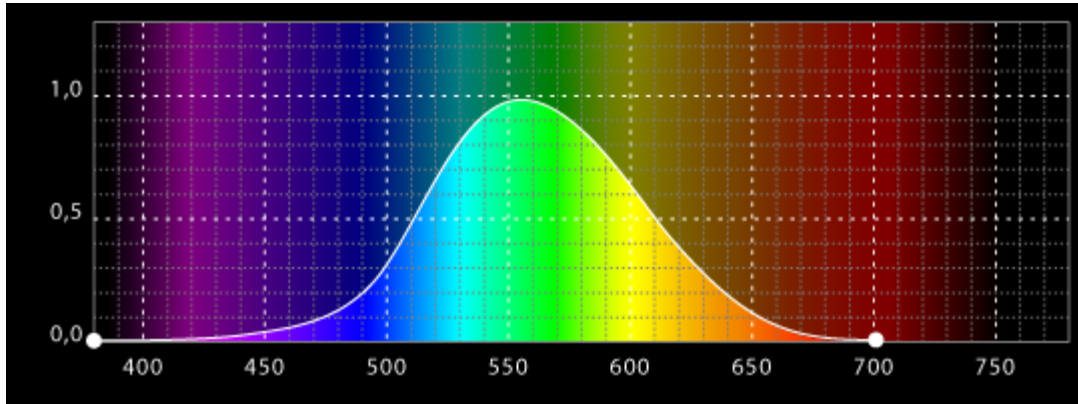


Figura 14. Curva espectral de eficiencia luminosa para la visión fotópica $V(\lambda)$.

Un OLED posee una luminancia L (en cd/m^2) proveniente de su capa emisora y consideramos que se trata de una fuente Lambertiana (su radiancia es uniforme en toda su superficie). Por tanto, la potencia P_{in} detectada por el fotodetector localizado a una distancia S_{sd} (Figura 15) está dada por:

$$P_{in} = \frac{L}{C_v} \iint \frac{\cos \theta_s \cos \theta_d}{S_{sd}^2} dA_s dA_d$$

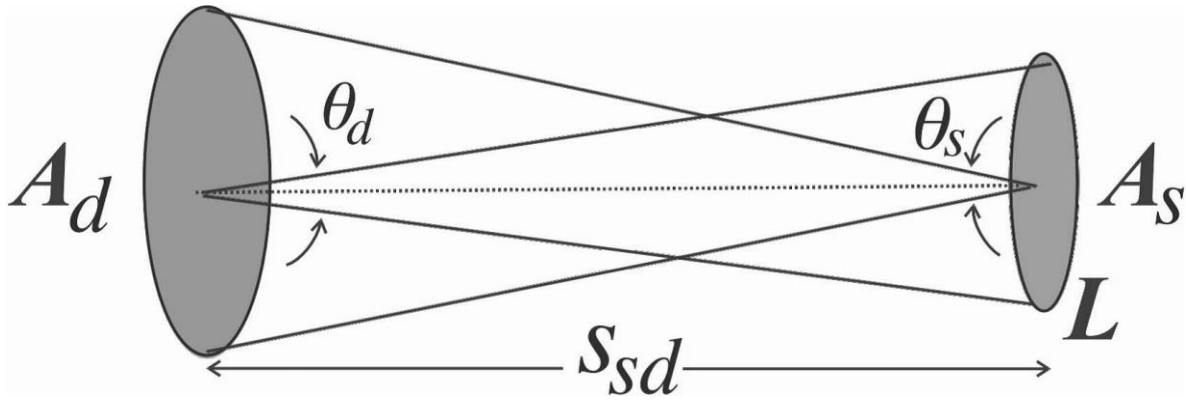


Figura 15. Esquema representativo de las áreas de emisión (A_s) del OLED y de detección (A_d) del fotodiodo, así como los parámetros involucrados para el cálculo de la luminancia.

Donde C_v es la respuesta fotópica (Figura 14), θ_d y θ_s son los ángulos entre el haz de luz y la línea normal a las superficies A_d y A_s respectivamente. Como la emisión del OLED no es monocromática, la respuesta fotópica está dada por

$$C_v = K_m \int_{380}^{770} \phi(\lambda)V(\lambda)d\lambda$$

donde $\phi(\lambda)$ es el espectro de emisión del OLED normalizado con su área, $K_m (= 683lm/W)$ es el factor de conversión de watts a lumens y $V(\lambda)$ es la eficiencia espectral para la visión fotópica (con valores diferentes de cero entre 380 – 780 nm, correspondientes al rango de longitudes de onda en las que es sensible el ojo humano).

Finalmente, para obtener la luminancia se hace una aproximación asumiendo que $\cos \theta_{s,d} \approx 1$ debido al hecho de que $S_{sd}^2 \gg dA_s, dA_d$. Entonces

$$L \approx P_{in} \frac{C_v S_{sd}^2}{A_d A_s} = \frac{V_{out} C_v S_{sd}^2}{R A_d A_s}$$

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

donde V_{out} y R son el voltaje de salida del fotodetector y la responsividad (V/W), respectivamente. El factor R es dado por el proveedor del fotodetector y usualmente no es una constante [35].

2.5 Eficiencia: cuántica, luminosa y de corriente.

La eficiencia cuántica de un OLED se define como la razón del número de fotones generados en el dispositivo y el número de portadores (electrones y huecos) inyectados en el dispositivo

$$\Phi = \frac{\#fotones_{emitidos}}{\#portadores_{inyectados}}$$

La eficiencia luminosa está dada por la razón del flujo luminoso emitido F y por la potencia eléctrica consumida P :

$$\eta_p = \frac{F}{P} = \frac{L\pi}{JV}$$

Mientras que la eficiencia de corriente está definida como [24]:

$$\eta_j = \frac{L}{J}$$

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

2.6 Sistema de caracterización automatizada de OLEDs

Para la caracterización de los OLEDs fabricados se diseñó un sistema que a través de un fotodiodo realizará las lecturas de emisión para ser reportadas a la PC mediante una DAQ (Data Acquisition o tarjeta de adquisición de datos), pudiendo ser finalmente procesadas y guardadas (Figura 16).

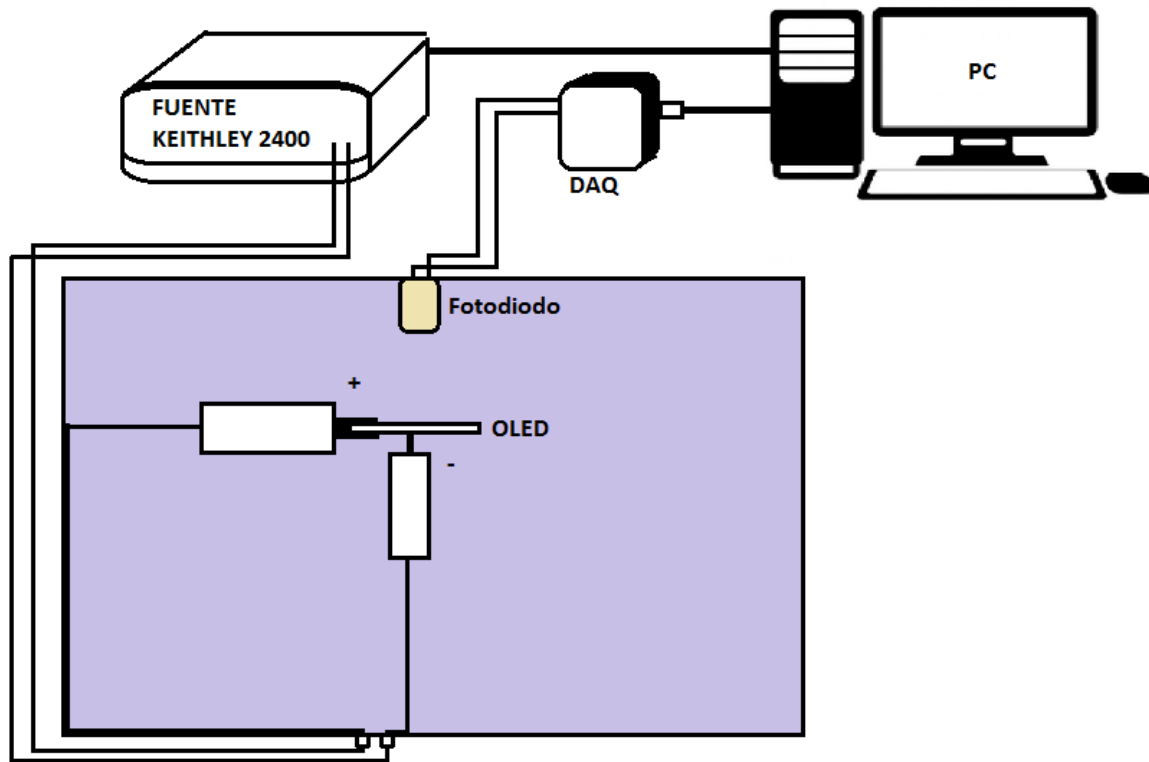


Figura 16. Sistema de caracterización automatizada de OLEDs. Se compone por un fotodiodo que da lecturas de voltaje a una PC mediante una DAQ. La fuente Keithley 2400 controlada por la PC alimenta el OLED y un caimán (electrodo positivo) que sostiene al OLED desde el ánodo mientras una punta hace contacto con el cátodo del dispositivo (electrodo negativo).

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

2.6.1 Fotodiodo G1117 Hamamatsu y DAQ (Tarjeta de Adquisición de Datos)

Se utilizó un fotodiodo de la compañía Hamamatsu modelo G1117 cuya fotosensitividad se encuentra en el espectro visible. Dicha fotosensitividad es diferente para cada longitud de onda (Figura 17), por lo que se debe determinar para cada longitud de onda una constante de corrección que “nivele” dicha fotosensitividad.

Para calibrar el fotodiodo se recurrió a utilizar un luxómetro EXTECH modelo 407026.

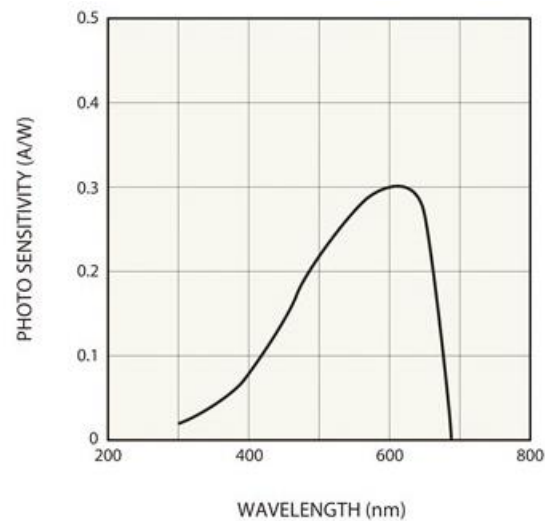
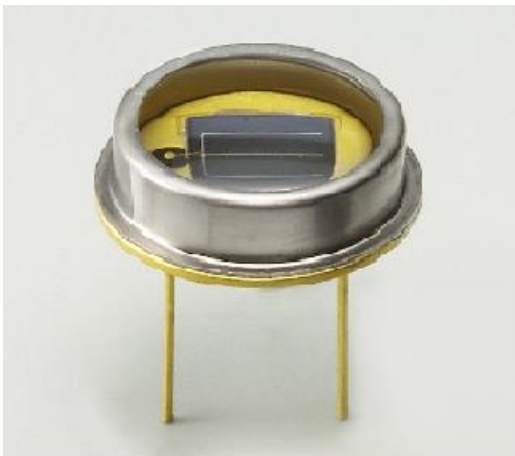


Figura 17. Fotodiodo Hamamatsu G1117 (izquierda) y su curva de fotosensitividad [36].

Dicha calibración se llevó a cabo con LEDs de diferentes longitudes de onda (color) con superficie de emisión plana que asemejara al de un OLED, es decir, un emisor lambertiano cuya radiancia es independiente del ángulo de observación.

Primero se tomaron lecturas de la iluminancia (en lux) de cada uno de los LEDs con el luxómetro, colocándolos a 1cm de distancia. Para cada LED se registró la emisión cada 0.1 V y se repitió 5 veces para cada punto. Cada LED presenta voltajes de encendido y emisiones diferentes entre sí.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

Posteriormente se utilizó el fotodiodo y a través del programa de Labview se obtuvieron lecturas de igual manera cada 0.1 V en 5 ocasiones para cada punto. Los datos del luxómetro, como los del fotodiodo fueron promediados para encontrar una constante tal que compensara la diferencia entre las iluminancias obtenidas: constante de calibración (Figura 18). La constante de calibración de cada color fue introducida al programa de Labview.

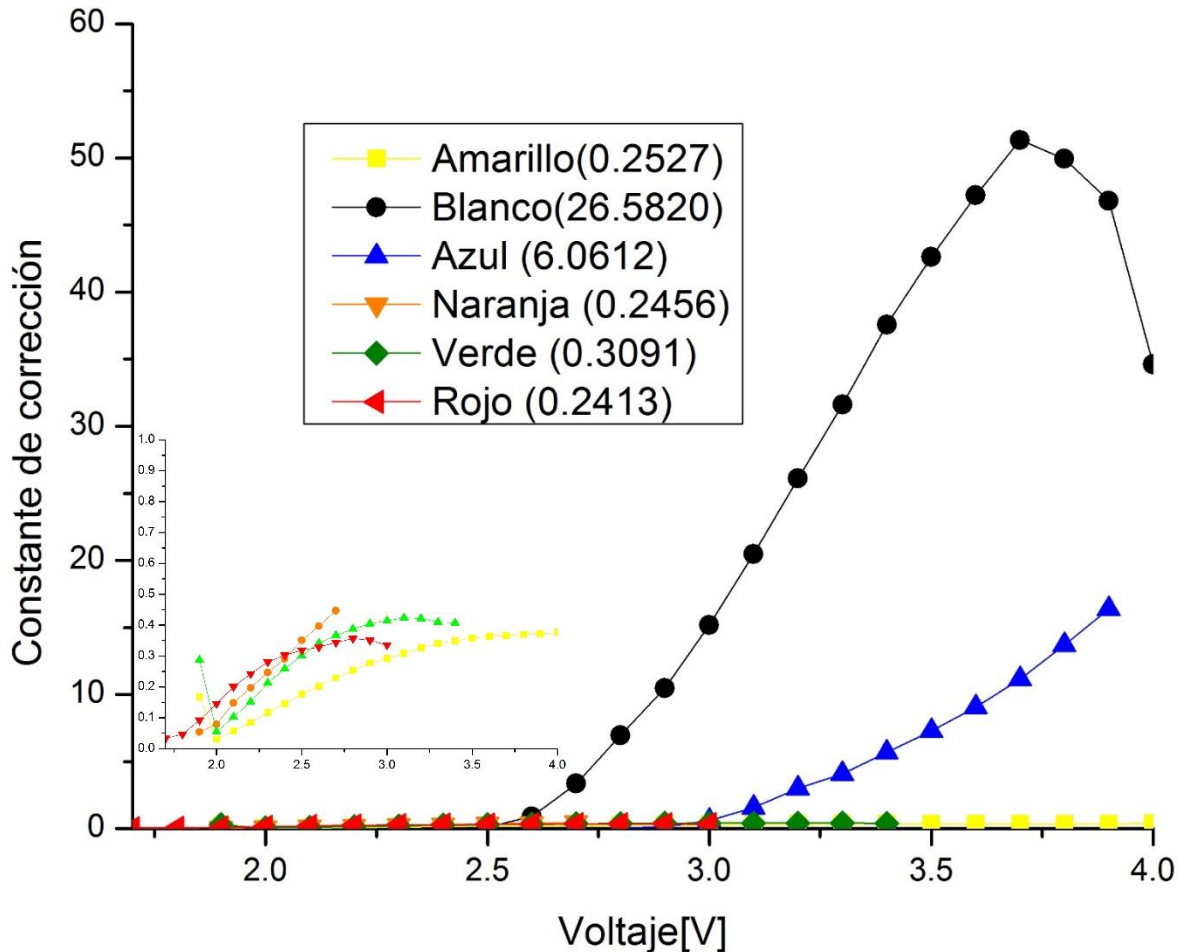


Figura 18, Variación de la constante de calibración para cada punto de cada LED. Para los colores amarillo, naranja, verde y rojo se obtuvieron unas constantes de calibración promedio de 0.2527, 0.2456, 0.3091 y 0.2413 respectivamente, mientras que para los colores azul y blanco se obtuvieron 6.0612 y 26.582 pues en esas longitudes de onda el fotodiodo tiene muy baja sensibilidad.

Para leer el voltaje producido por el fotodiodo y transmitirlo a la PC se utilizó una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) de National Instruments modelo USB-6003 (Figura 19) con una resolución de 16 bits, lo cual permite obtener lecturas del fotodiodo del orden de hasta μV , y por tanto, no se necesita amplificar el voltaje de salida del fotodiodo, lo cual tiene como ventajas: ruido nulo derivado de una hipotética amplificación, alta resolución y un arreglo relativamente simple.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs



Figura 19. Tarjeta de adquisición de datos (DAQ) modelo USB-6003 de National Instruments [37].

La alimentación del OLED se realiza mediante una fuente Keithley 2400 que es controlada por el programa en labview, en el cual se debe indicar el máximo voltaje y corriente suministrados al OLED, así como el número de pasos (puntos).

2.6.2 LabVIEW

El programa para la caracterización automatizada de OLEDs fue hecho en Labview. A través de la tarjeta de adquisición de datos (DAQ) se obtienen los valores de voltaje dados por el fotodiodo en

Sistema de caracterización de OLEDs

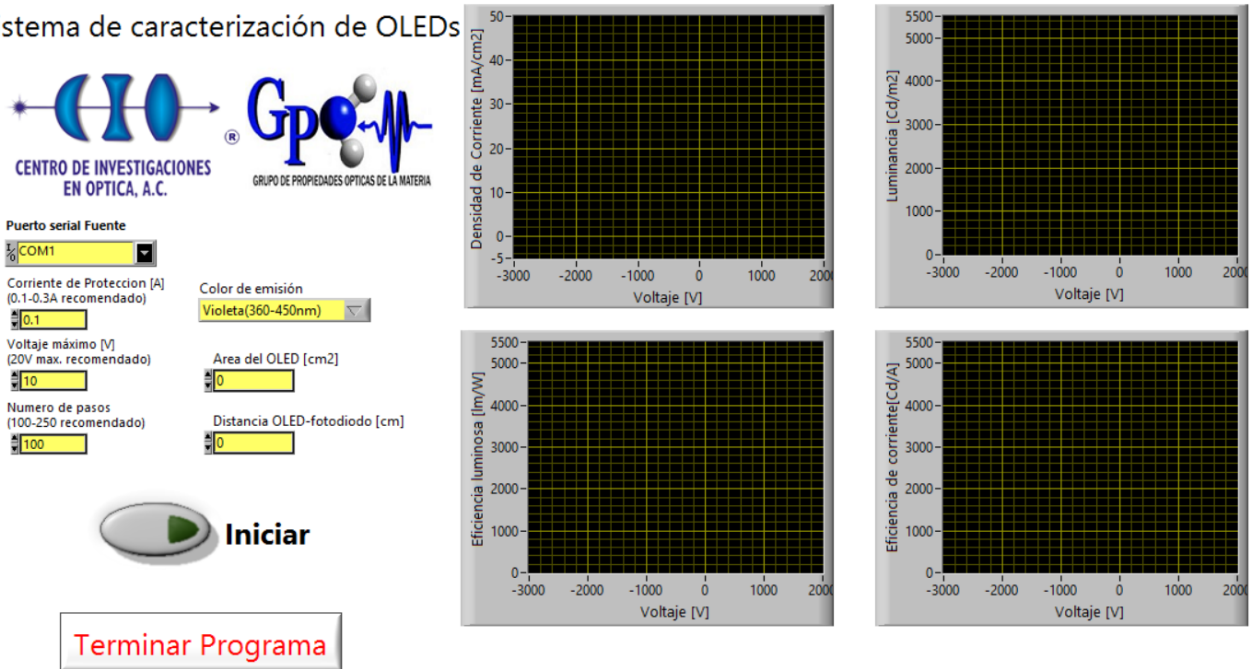


Figura 20. Interfaz de usuario de Labview del sistema de caracterización automatizada de OLEDs.

tiempo real, los cuales a su vez son procesados para obtener el valor de iluminancia. A su vez, se obtienen valores de corriente y voltaje mediante la fuente Keithley 2400.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

Con estos datos provenientes del fotodiodo y de la fuente, se obtienen y grafican los valores de luminancia, densidad de corriente, eficiencia luminosa y eficiencia de corriente.

2.6.2.1 Descripción del panel frontal

El panel frontal del sistema de caracterización automatizada de OLEDs (Figura 20) requiere que el usuario ingrese los siguientes parámetros:

- Corriente de protección [A]. Corriente máxima que puede suministrarse al OLED.
- Voltaje máximo [V]. Máximo voltaje que puede suministrarse al OLED. El valor del inicio de barrido esta predeterminado en el programa como 0 V.
- Número de pasos. Determina la cantidad de pasos o puntos en los que se tomaran los datos provenientes de la fuente Keithley y del fotodiodo.
- Color de emisión. Se debe elegir el color o longitud de onda en la que emite el OLED que se va a caracterizar. El software posee la calibración para las mediciones en función de la longitud de onda seleccionada.
- Área del OLED [cm^2]. Se debe ingresar el área de emisión del OLED.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

- Distancia OLED-fotodiodo [*cm*]. Se debe ingresar la distancia del OLED al fotodiodo, sin tomar en cuenta el espesor del sustrato del OLED y el del vidrio protector del fotodiodo, los cuales ya se tienen contemplados en el programa.
- Puerto serial fuente. De forma predeterminada posee el valor de COM1, en caso de que la fuente no sea detectada es necesario elegir otro puerto.

Adicionalmente, la tarjeta de adquisición de datos es detectada automáticamente por el programa al conectarse a la PC pues es un dispositivo tipo “plug and play”.

2.6.2.2 Diagrama de control

El funcionamiento del programa en Labview está compuesto por 4 rutinas:

Rutina 1. Configuración de parámetros.

En esta rutina se ingresan los parámetros de configuración para ser enviados a la fuente (corriente de protección, voltaje máximo, número de pasos), así como se ingresa la longitud de onda o color de emisión del OLED. Para que el programa se ejecute se debe pulsar el botón de “Iniciar”, ubicado en el panel frontal. Una vez que el programa es ejecutado, éste procesa los datos ingresados y pasa a la siguiente rutina: procesamiento.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

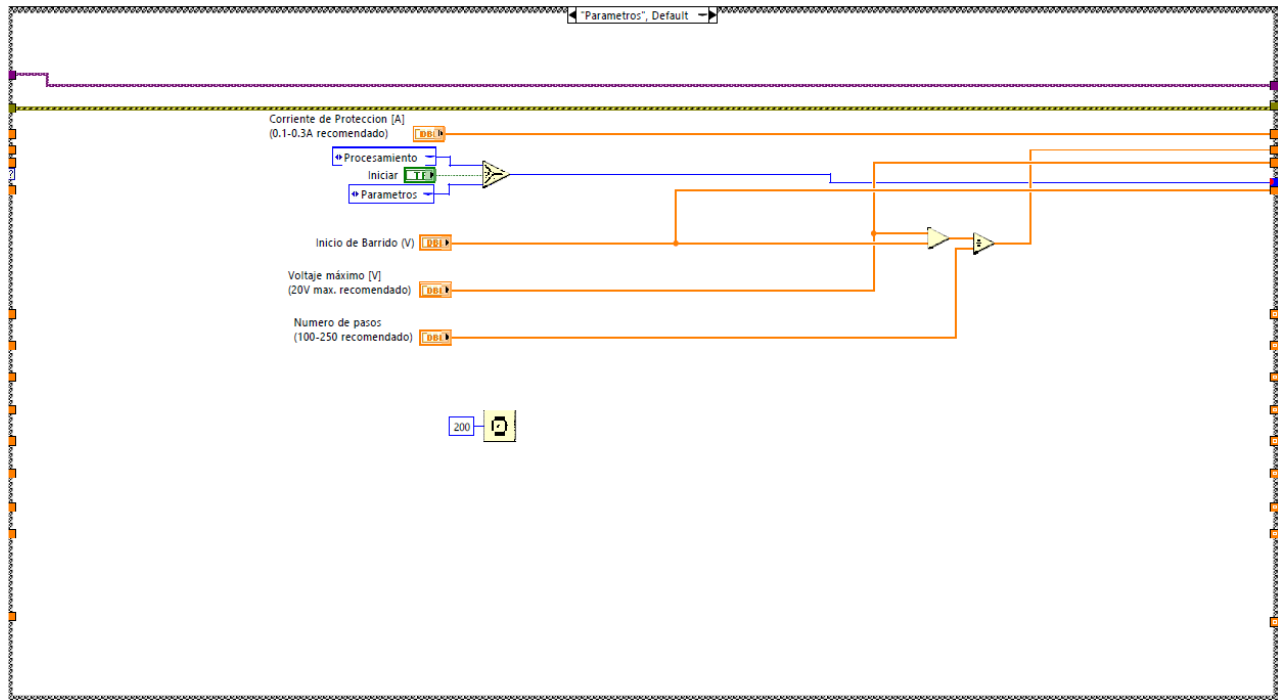


Figura 21. Rutina de configuración de parámetros.

Rutina 2. Procesamiento.

Los datos introducidos en la rutina anterior son enviados e interpretados por la fuente de voltaje, mediante un .vi llamado “separa palabras” que se encarga de separar las palabras “comandos” en caracteres y escribir carácter por carácter en la fuente de voltaje. Cuando termina de escribir el “comando” añade un fin de cadena `\n`, para señalar que la fuente ha finalizado.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

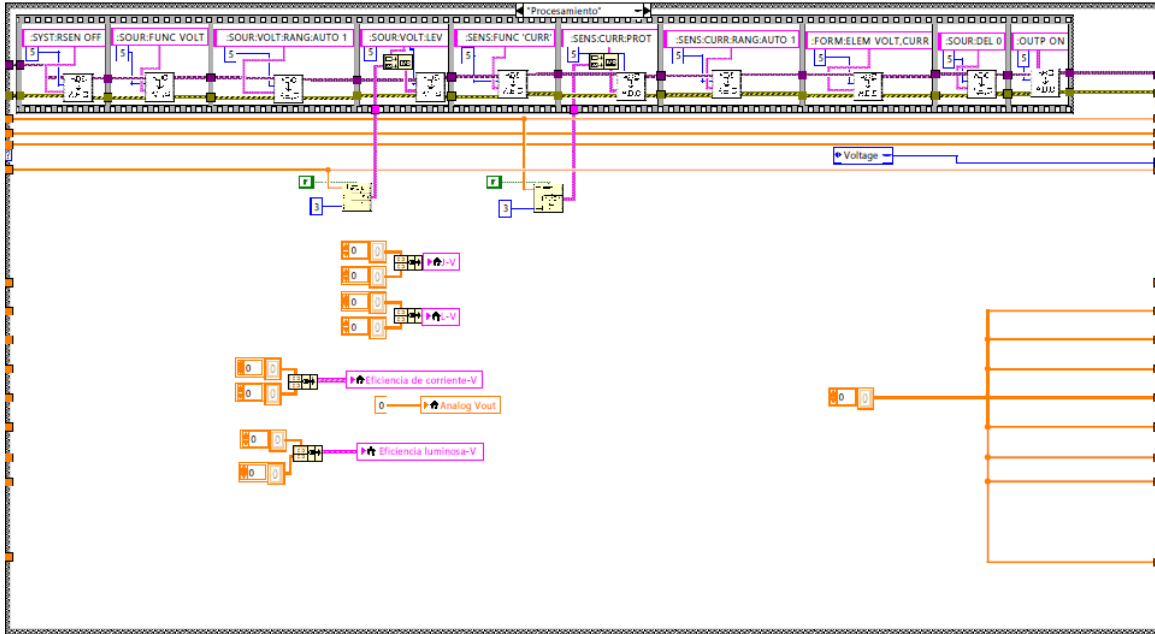


Figura 22. Rutina de procesamiento.

Además, en esta etapa se inicializan todas las variables en "0" (incluyendo los XY graph que se utilizan para desplegar las gráficas).

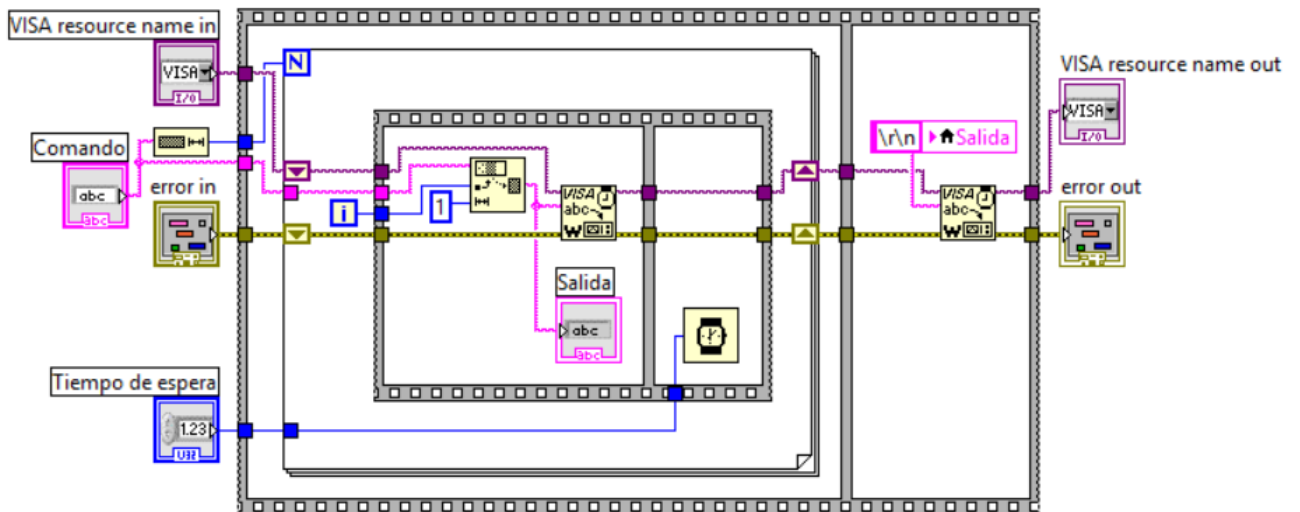


Figura 23. .vi "separa palabras".

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

Adicionalmente se creó un .vi, llamado "Fo-Epc-In" el cual posee dos secuencias. La primera secuencia lee el voltaje del fotodiodo obtenido a través de la DAQ y aplica las constantes de calibración para el rango de longitudes de onda (color) seleccionado por el usuario y en la tercera secuencia se realizan los cálculos de luminancia, iluminancia y P_{in} .

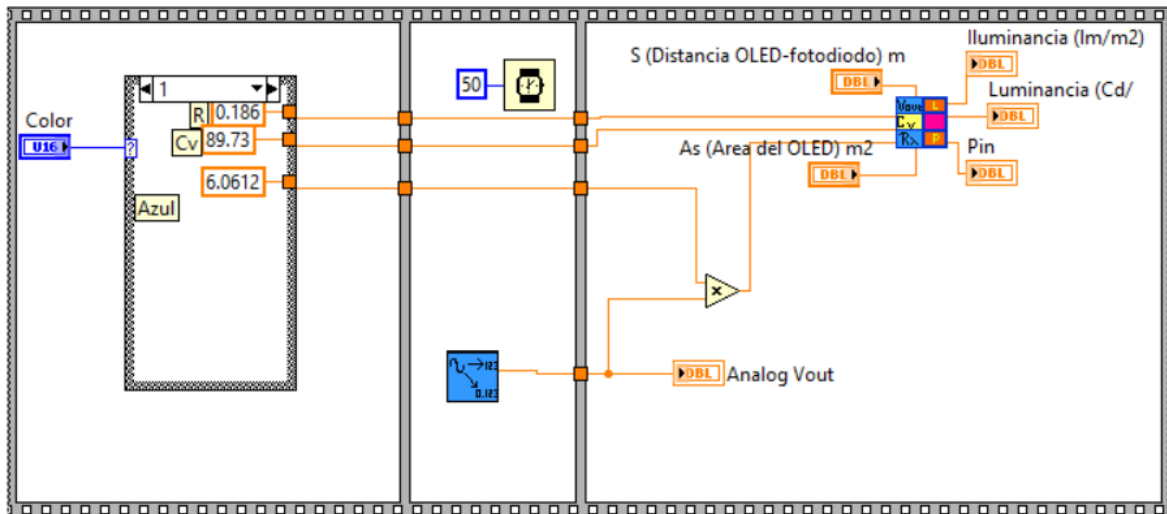


Figura 25. Programa Fo-Epc-In.vi.

Uno de los subprogramas contenidos en Fo-Epc-In.vi es Read photodiode.vi, el cual se encarga de obtener el voltaje de salida del fotodiodo a través de la tarjeta de adquisición de datos. La obtención del voltaje está configurado en el modo de "1 muestra bajo demanda", es decir, a cada paso (voltaje aplicado) se lee el voltaje producido por el fotodiodo.

CAPITULO 2. CARACTERIZACION DE OLEDs

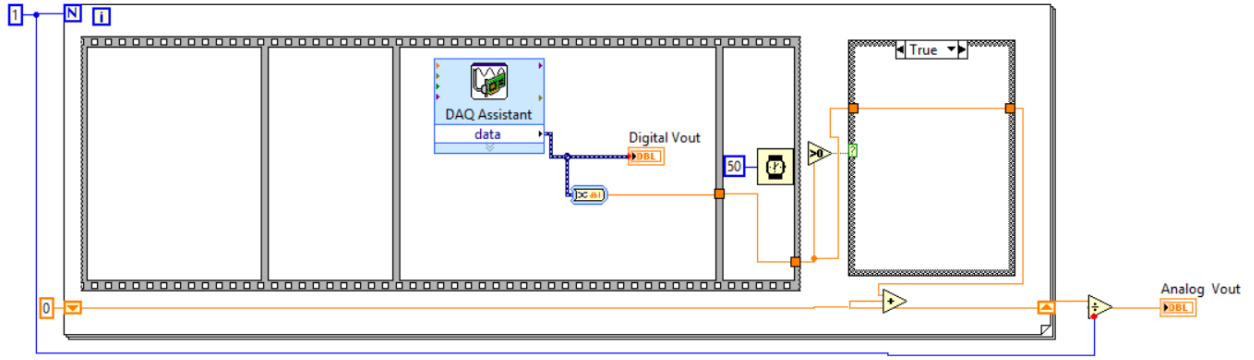


Figura 26. Programa Read photodiode.vi que se encarga de obtener el voltaje producido por el fotodiodo a través de la DAQ.

Rutina 4. Guardar.

En esta rutina se acumulan los datos obtenidos de la etapa anterior y son guardados en un solo arreglo. El usuario puede extraer estos datos en archivo .txt. En la Figura 27 se muestra el diagrama

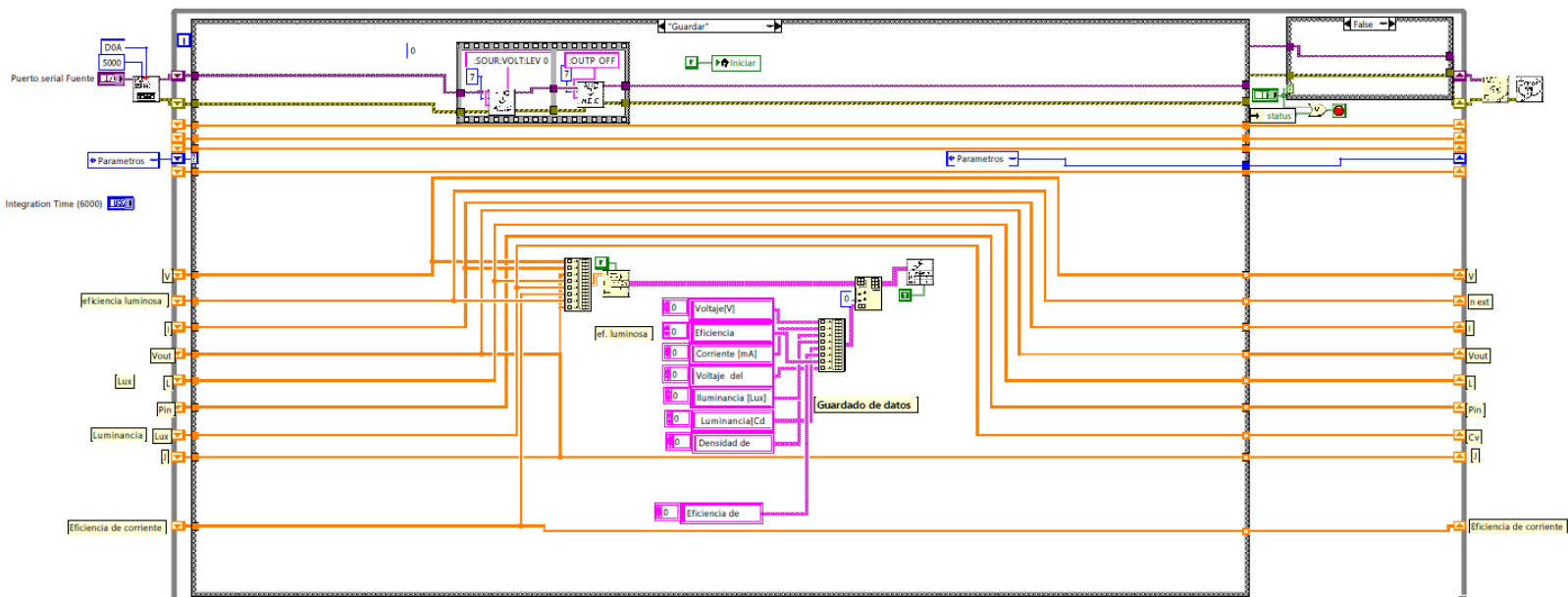


Figura 27. Rutina "Guardar".

de control de la rutina "Guardar".

Estas 4 rutinas, contienen a su vez varias subrutinas (o subvi) de las cuales hacen uso según el orden en el que se van ejecutando.

CAPITULO 3

FABRICACIÓN DE OLEDs

3.1 Técnicas de Fabricación de OLEDs

La fabricación de los OLEDs se clasifica en dos tipos: por técnicas de solución y por depósito al vacío (evaporación).

3.1.1 Técnica de solución

Para fabricar un OLED por técnica de solución, se deposita un polímero o molécula pequeña específica en solución sobre un sustrato, formando una película delgada del orden de nm, repitiéndose el proceso dependiendo del número de capas que se requieran.

La técnica de solución por spin coating consiste en colocar una solución sobre un sustrato de vidrio o plástico flexible, el cual se coloca sobre la base del spin coater, que al girar, dispersa la solución quedando una película delgada en el sustrato (Figura 28).

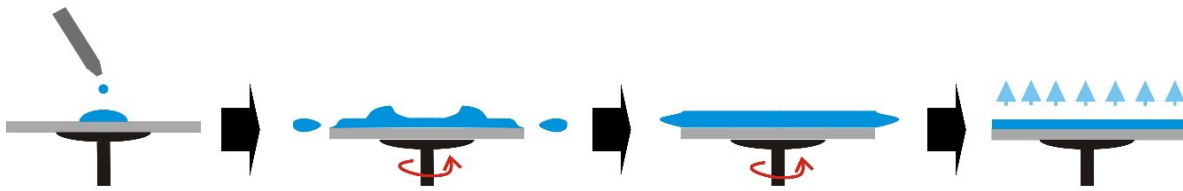


Figura 28. Proceso de spin coating o centrifugación en el cual la solución vertida es vertida sobre el sustrato, que al girar, deja una delgada capa de material.

Esta técnica posee una ventaja ya que se puede hacer en condiciones ambientales normales, es decir, no hay necesidad de tener control sobre las condiciones atmosféricas [38].

El grosor obtenido es dependiente de la velocidad de giro, el tiempo de giro y de la viscosidad de la solución. La viscosidad varía de una solución a otra, de un disolvente a otro y de una concentración a otra.

3.1.2 Técnica de depósito al vacío (evaporación)

La técnica de depósito al vacío es un proceso utilizado para depositar capas de material átomo por átomo o molécula por molécula en una superficie sólida. Esta clase de depósito se lleva a cabo a presiones mucho menores de la presión atmosférica, es decir, vacío.

3.2 Fabricación de OLEDs

3.2.1 ITO

El óxido de indio y estaño (ITO: Indium Tin Oxide) es un compuesto químico constituido del óxido de estaño, un metal común, y de óxido de indio, un metal raro.

CAPITULO 3. FABRICACION DE OLEDs

El uso principal del ITO en la industria y la investigación es el de crear electrodos en forma de películas finas y transparentes en las pantallas de cristal líquido, que pueden ser de tipo células fotovoltaicas, LCD, OLED, electroluminiscentes o electrocromáticas, así como para pantallas táctiles. Aparte de poseer propiedades altamente conductoras y su transparencia en el espectro visible, el ITO posee un elevado índice de adherencia al sustrato y una alta estabilidad térmica.

Para la fabricación de los OLEDs, el sustrato de vidrio con ITO se limpió durante 3 ciclos, de 30 minutos cada uno, el primer ciclo en agua con jabón en un sonicador, y posteriormente se hizo lo mismo pero en Etanol y finalmente en Acetona.

Posteriormente se procedió a limpiar los sustratos con un tratamiento a base de plasma de oxígeno de baja presión (limpiador de plasma) durante 8 minutos.

3.2.2 PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS o Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (Figura 29) es un polímero resultante de la mezcla de dos ionómeros. Uno de sus componentes esta hecho de sulfonato de poliestireno sodio y el otro componente es el PEDOT, un polímero conjugado capaz de cargarse positivamente (material inyector de huecos) que esta basado en el politiofeno [39].

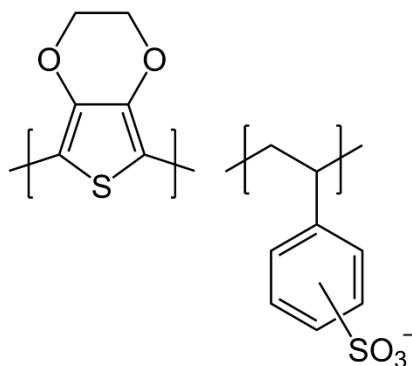


Figura 29. PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS es utilizado frecuentemente en la industria y la investigación. Se presenta como un polímero transparente, conductor y altamente ductil. La aplicación del PEDOT:PSS se realiza habitualmente como una dispersión de partículas de gel en una emulsión de agua. Para obtener superficies y/o películas conductoras, se extiende una capa mediante la técnica de spin coating y luego se procede al annealing (secado) del agua con calor.

CAPITULO 3. FABRICACION DE OLEDs

Para la fabricación de los OLEDs sobre los sustratos con ITO (previamente limpiados) se depositó una capa de PEDOT:PSS de aproximadamente 30 – 40 *nm* vía spin-coating, utilizando una velocidad de 5000 *rpm* para lograr dicho espesor. Después del depósito de PEDOT:PSS se dio un tratamiento de annealing a dicho sustrato sobre una plancha previamente calentada a una temperatura de 120°C por 15 minutos.

Una vez realizado en tratamiento de annealing, se procedió a colocar los sustratos dentro de la atmósfera controlada.

3.2.3 Depósito de capa activa

Para la fabricación de OLEDs se utilizaron nuevas moléculas pequeñas (o de bajo peso molecular) fabricadas y sintetizadas en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del CIO, concentrando la fabricación principalmente en dos familias de dos moléculas cada una (Figura 7).

La fabricación y depósito de las capas activas fue mediante el método de solución, a diferencia de la mayoría de los artículos que reportan el depósito de la capa activa de pequeñas moléculas, mediante evaporación.

Para la fabricación de OLEDs se utilizó una concentración de 36 *mg/mL* para las 4 moléculas. Las soluciones se colocaron en un sonicador durante una hora, para asegurar una buena solución. Cabe señalar que inicialmente se trabajó solubilizando la molécula F1 en Clorobenceno, sin embargo, no se tenía una buena solución, para resolver este problema de solubilidad se alteró el tipo de disolvente utilizando la misma relación de 36 *mg* de F1 por *mL* de disolvente, solo que ahora estaba conformado por 80% de clorobenceno y 20% de cloroformo, este último fue agregado para modificar la polarización de la solución para que esta fuera de buena calidad.

Dentro de la atmósfera controlada se depositaron las capas activas de las 4 moléculas a diferentes revoluciones (diferentes espesores) sobre los sustratos con ITO al cual previamente se les había

CAPITULO 3. FABRICACION DE OLEDs

depositado PEDOT:PSS. Posteriormente se les dio un tratamiento de annealing sobre una plancha precalentada a 80°C durante 15 min para eliminar los rastros de disolvente.

Los espesores y morfologías de las capas activas fueron obtenidos mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) de la compañía nanosurf, mientras que los espectros de fluorescencia de las películas así como de emisión de los OLEDs fueron obtenidos mediante un espectrómetro de la compañía Ocean Optics (modelo USB-2000 para espectro UV-Vis).

3.2.4 Depósito de capa inyectora de electrones y cátodo mediante evaporación

Para el depósito de la capa inyectora de electrones se utilizó el fluoruro de litio o LiF (Figura 30) que es una sal inorgánica blanca [40] ampliamente utilizada como capa aislante y/o inyectora de electrones en dispositivos OLEDs [38, 41], la cual es depositada mediante evaporación. A los dispositivos fabricados se les depositó una capa de apenas 1 nm de espesor, a una velocidad de depósito de 0.01 nm/s .

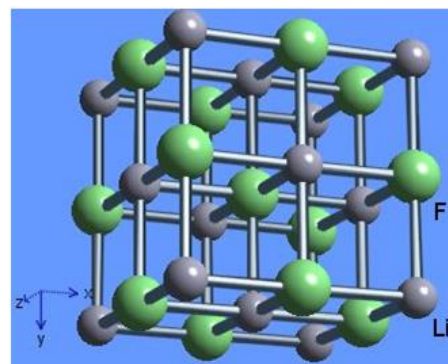


Figura 30. Estructura cristalina del fluoruro de litio (LiF).

Como cátodo se utilizó Aluminio, el cual se depositó por evaporación a una velocidad inicial de 0.1 nm/s los primeros 30 nm , y posteriormente a una velocidad de $0.25 - 0.3 \text{ nm/s}$ hasta alcanzar el espesor deseado ($150 - 170 \text{ nm}$)

El depósito por evaporación al vacío se llevó a cabo en una cámara de depósito de la compañía Angstrom Engineering la cual se encuentra dentro de una atmósfera controlada de nitrógeno. En dicha atmósfera controlada, los niveles de oxígeno son menores a 10 ppm (típicamente se estuvo trabajando a 0.1 ppm), mientras que en la atmósfera común se tienen $209\,460 \text{ ppm}$ [42].

CAPITULO 3. FABRICACION DE OLEDs

En la Figura 31 se muestran las fuentes de evaporación agrupadas en pares, para cada par hay un sensor que se encarga de medir la cantidad de material evaporado, para así controlar el espesor de la capa depositada.

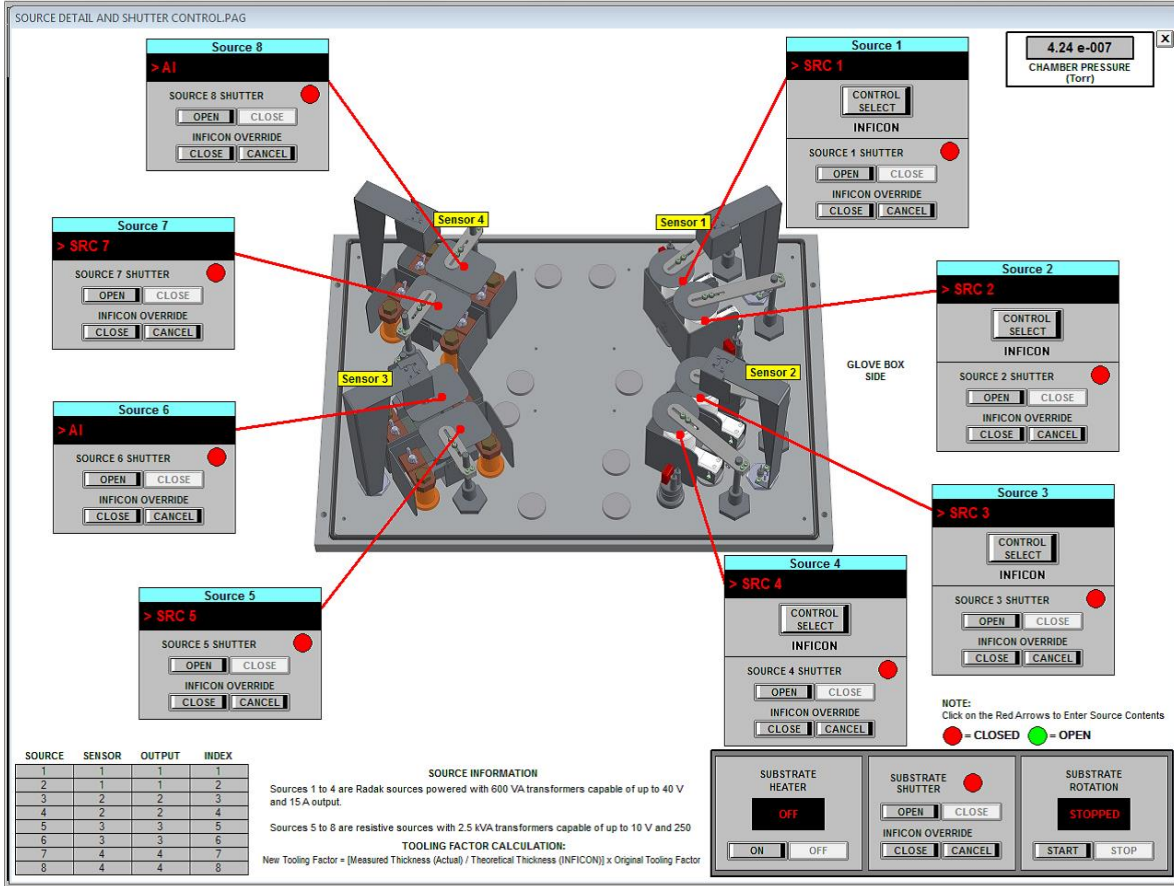


Figura 31. Cámara de evaporación. Contiene 8 fuentes, 4 de ellas para evaporar materiales orgánicos (fuentes a la derecha) y otras 4 para evaporar metales (fuentes a la izquierda).

El sensor esta calibrado para llevar a cabo el depósito de material a la altura de éste, sin embargo, los sustratos en los cuales se deposita el material no necesariamente se encuentran al nivel de éste, sino que se pueden encontrar por encima o por debajo, para la cual se debe llevar a cabo una recalibración, es decir, encontrar factor que permite controlar el espesor de la capa depositada.

CAPITULO 3. FABRICACION DE OLEDs



Figura 32. Por debajo del sensor se tiene un sensor tooling mayor al 100%, mientras que por encima se tiene un sensor tooling menor al 100%.

El depósito se lleva a cabo en la caja de evaporación a una presión de 2×10^{-6} torr.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

Se fabricaron OLEDs con 4 moléculas sintetizadas en el GPOM (Figura 7), dos de ellas son derivadas del carbazol (Cz-TMN y F1) y las otras dos del tienopirrolodiona (MOC-1 y MOC-16).

4.1 OLEDs con derivados del carbazol como capa activa: Cz-TMN y F1

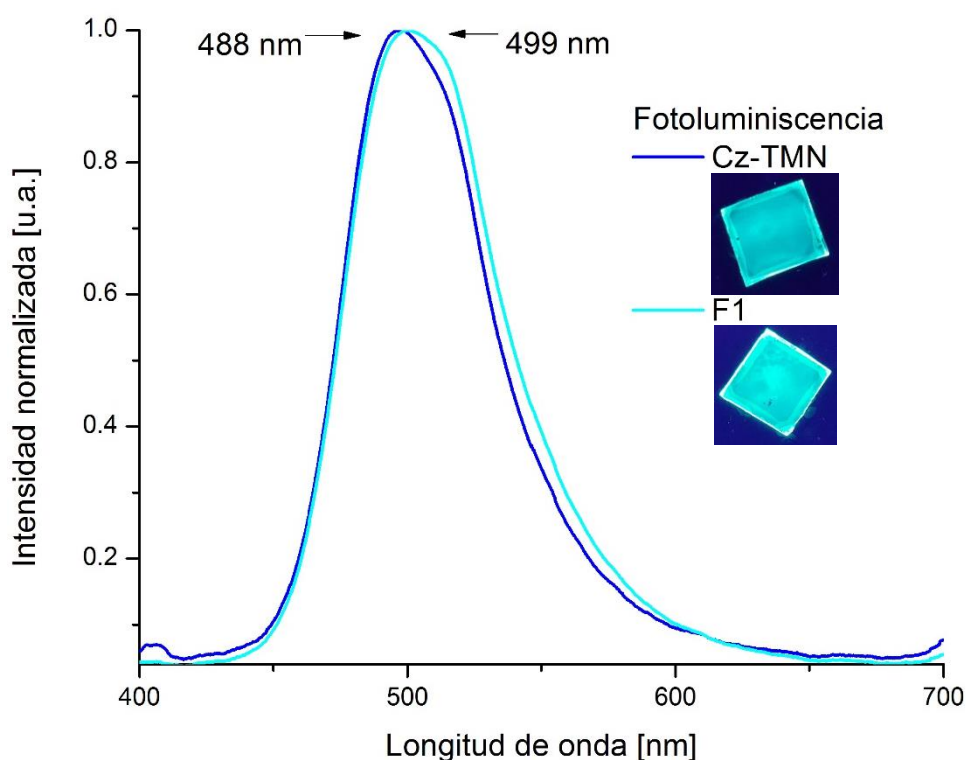


Figura 33. Espectros de fotoluminiscencia de las moléculas Cz-TMN y F1 en película, al ser excitadas por luz UV.

Inicialmente se tomó el espectro de fotoluminiscencia o fluorescencia de las moléculas Cz-TMN y F1 en película al ser excitadas por luz UV, obteniéndose su máximo en 488 nm y 499 nm respectivamente. Dichas películas al presentar fluorescencia indican que existe cierta probabilidad de que sean electroluminiscentes. Las películas de Cz-TMN y F1 obtenidas se analizaron

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

mediante AFM (Figura 34), que en el caso del Cz-TMN (70 – 80 nm) presentan irregularidades en forma de “huecos” que si bien no son visibles al ojo, si afectan el rendimiento de los dispositivos.

En el caso de la película de F1 (70 – 80 nm), se encuentran unos pequeños aglomerados de unos cuantos nanómetros, pero en general, se ve una superficie suave.

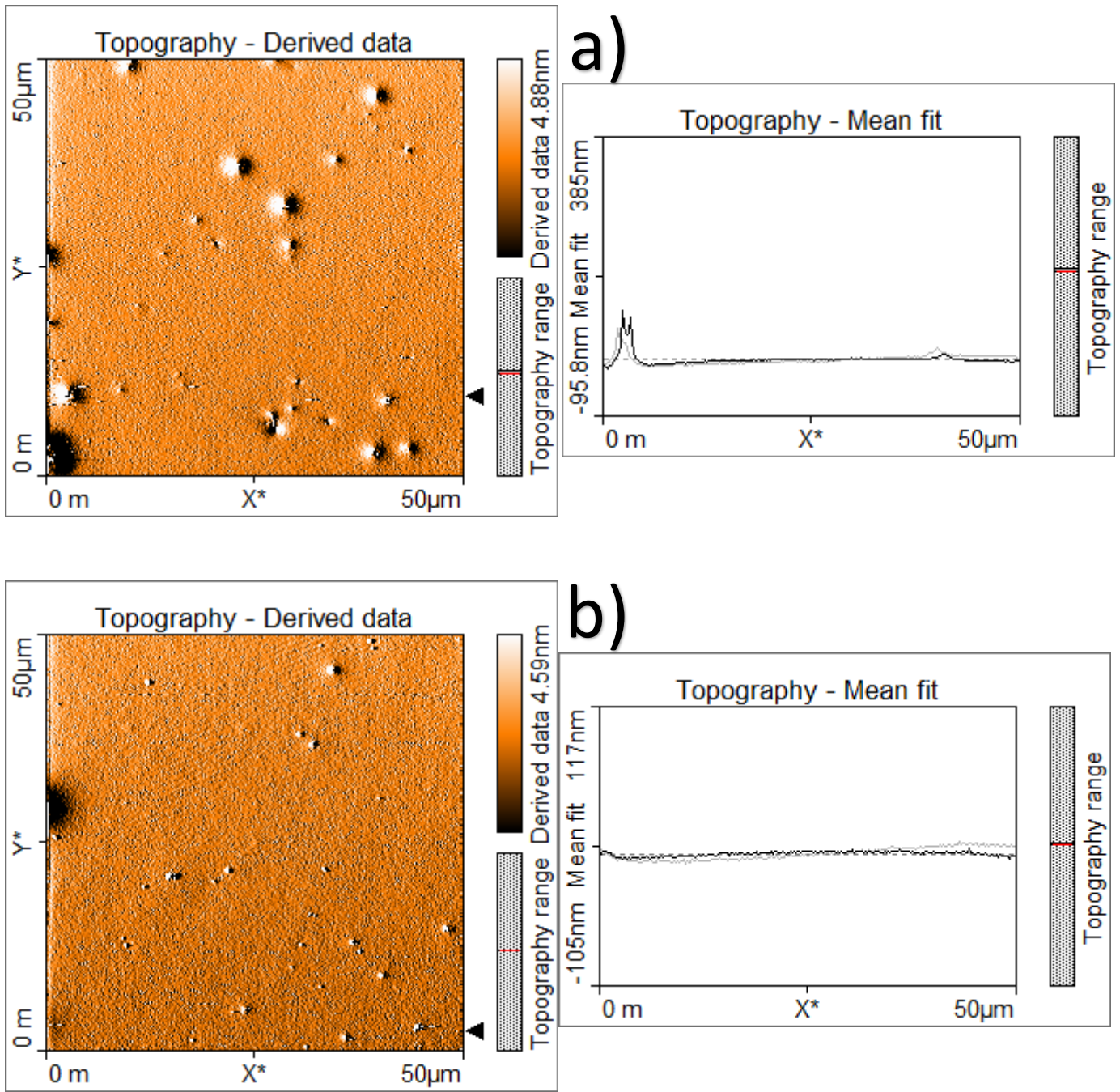


Figura 34. a) Morfología de una película de Cz-TMN (36mg/ml de clorobenceno) , cuyo valor de rugosidad S_q es de 2 nm, b) morfología de una película de F1 (36mg/ml de clorobenceno) depositada por spin coating , cuyo valor de rugosidad R_q es de 2nm.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Se tomaron los espectros de electroluminiscencia de los OLEDs basados en Cz-TMN y F1 (Figura

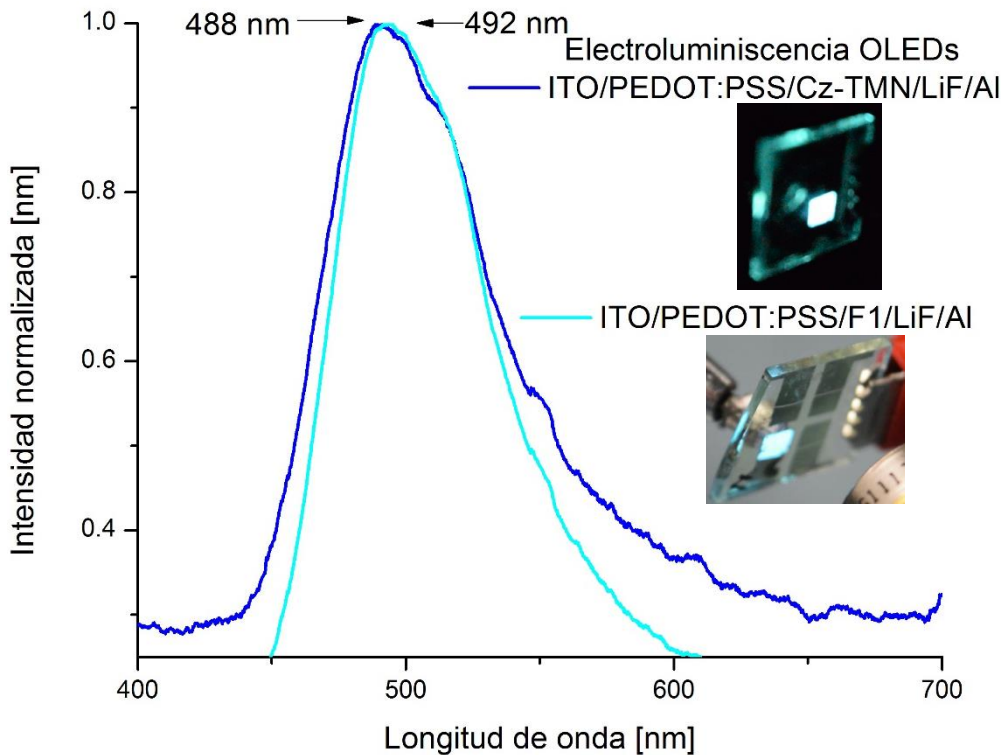


Figura 35. Espectros de electroluminiscencia de los OLEDs basados en Cz-TMN y F1 como capa activa.

35), obteniéndose su máximo en 488 nm y 492 nm respectivamente.

Para los OLEDs con Cz-TMN como capa activa se fabricaron dispositivos con las configuraciones:

ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN/InGa así como ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN/LiF/Al. La primera configuración, utiliza InGa como cátodo, el cual es cuasi-líquido a temperatura ambiente. El InGa fue

utilizado por la facilidad que representa su depósito y la prueba del dispositivo. Si bien, los dispositivos fabricados con InGa como cátodo presentaban voltajes de encendido de incluso 3-4V, eran bastante inestables: no presentaban curvas J-V tipo diodo, ni luminancias comparables a sus pares con aluminio como cátodo. Una vez que se optimizó la fabricación de los dispositivos OLED, en vez de utilizarse InGa como cátodo, se utilizó aluminio.

Los OLEDs con la configuración ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN/LiF/Al así como ITO/PEDOT:PSS/F1/LiF/Al presentaron luminancias altas, los mejores por encima incluso de las 4000 cd/m^2 . En la (Figura 36) se presentan las curvas J-V y de luminancia obtenidas para los mejores OLEDs con Cz-TMN y F1 como capa activa, mientras que en la (Figura 37) se muestran las eficiencias de corriente y luminosa.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

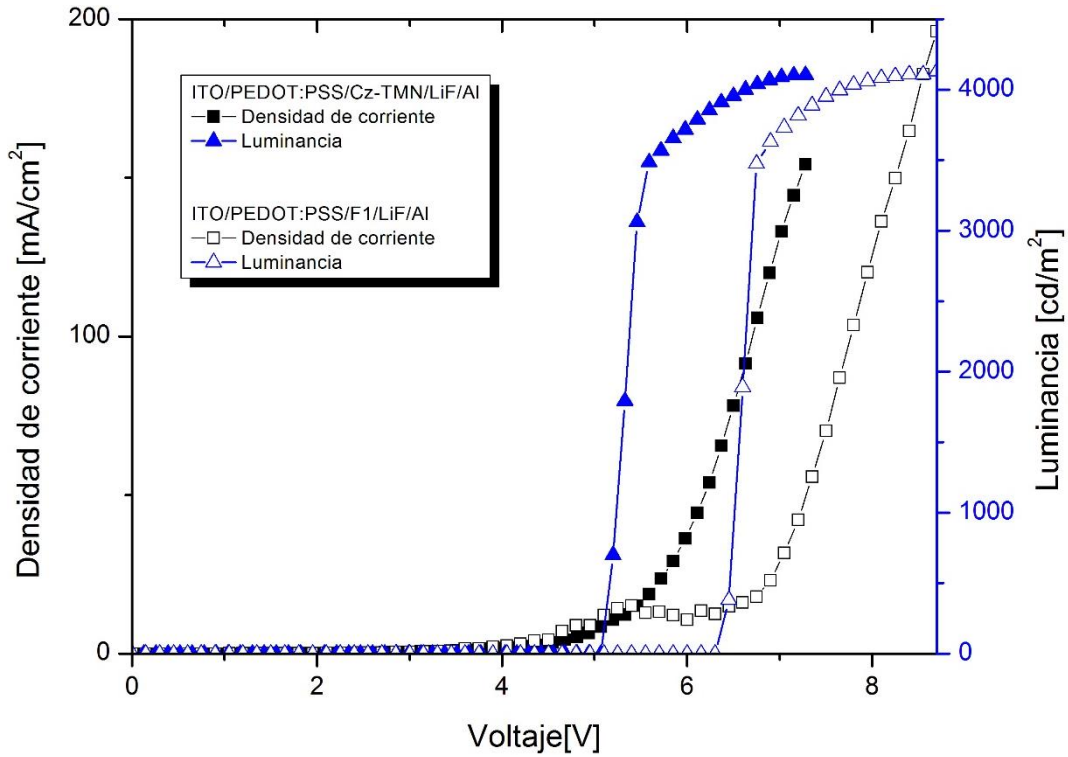


Figura 36. Densidades de corriente y luminancias obtenidas para OLEDs con las configuraciones ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN(70-80 nm)/LiF/Al así como ITO/PEDOT:PSS/F1(70-80 nm)/LiF/Al.

El OLED de Cz-TMN presenta un voltaje de encendido de 5.2 V, alcanzando su máxima luminancia de 4104 cd/m^2 a los 7.2 V con una eficiencia de corriente de 2.6 cd/A . La máxima eficiencia presentada por el OLED es de 20.2 cd/A con una luminancia de 3062 cd/m^2 .

En la Tabla 3 se muestran otros resultados obtenidos para OLEDs con Cz-TMN como capa activa.

La luminancia máxima obtenida en las diferentes configuraciones de OLEDs no varían mucho, sin embargo, si varía el voltaje en el que alcanzan tal valor. Por ejemplo, mientras que para el OLED con espesor de capa activa de 70 – 80 nm su luminancia máxima se alcanza a los 7.2 V, en el OLED con espesor de capa activa de 100 – 110 nm es de 11.9 V, es decir, más de 4 V de diferencia. Se encuentra reportado que para este tipo de dispositivos a mayor voltaje aplicado, mayor degradación del OLED [43], por lo que lo ideal es tener el menor voltaje de operación posible con la mayor eficiencia, por tanto en el caso de los OLEDs con Cz-TMN como capa activa, aquellos dispositivos con 70 – 80 nm de espesor de Cz-TMN son preferibles debido a su menor voltaje de operación. Mientras que los dispositivos con espesores de capa activa de 100 – 110 nm tienen un voltaje de

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

encendido de 7.6 V, los dispositivos de 70 – 80 nm a los 7.2 V ya han alcanzado su luminancia máxima, lo cual los hace más estables.

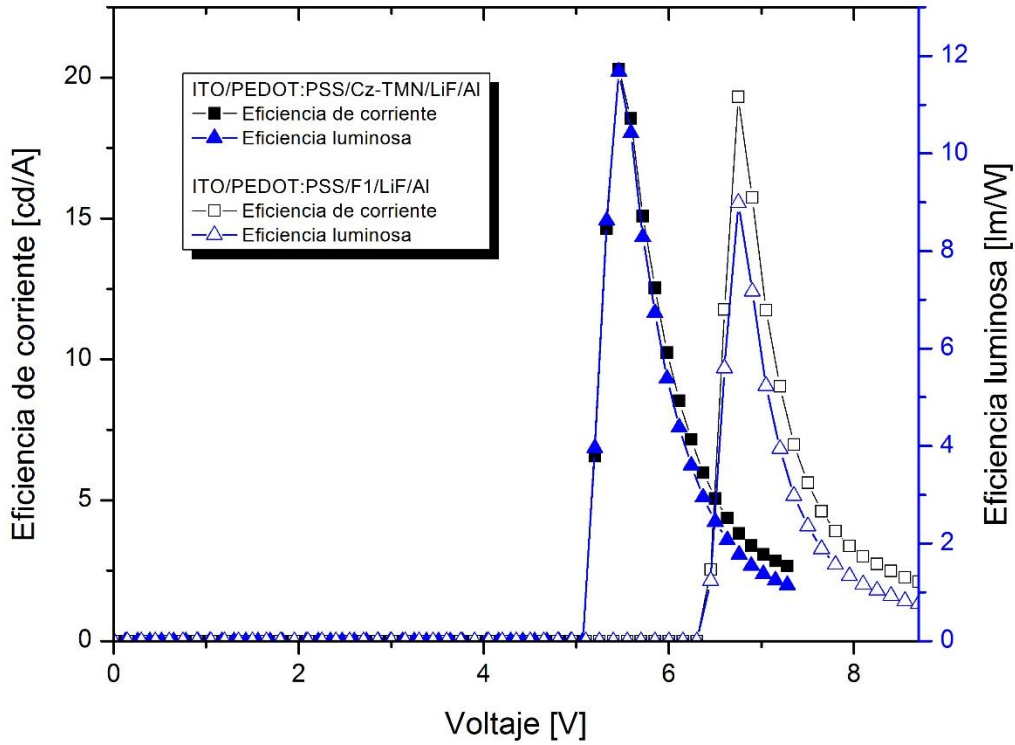


Figura 37. Eficiencias de corriente y luminosa obtenidas para OLEDs con las configuraciones ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN(70-80 nm)/LiF/Al así como ITO/PEDOT:PSS/F1(70-80 nm)/LiF/Al

Tabla 3. Valores obtenidos para OLEDs con la configuración ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN/LiF/Al variando el espesor de la capa activa. Se presentan los mejores valores obtenidos para cada espesor de capa activa.

Espesor CZ-TMN [nm]	V_{on} [V]	L_{max} [$\frac{cd}{m^2}$]	$V_{L_{max}}$ [V]	$\eta_{L_{max}}$ [$\frac{cd}{A}$]	η_{max} [$\frac{cd}{A}$]	L [$\frac{cd}{m^2}$]	$\eta_{p_{max}}$ [$\frac{lm}{W}$]
70-80	5.2	4104	7.2	2.6	20.2	3062	11.6
100-110	7.6	4055	11.9	1.5	20.8	3055	7.8
50-60	5.4	3965	8.5	1.9	8	3411	4.2

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

En los últimos años los resultados reportados para derivados del carbazol ya sea como material emisor o anfitrión (host), son muy buenos, por ejemplo Ting Zhang et al. [18] reporta eficiencias máximas de 19.83 cd/A y 15.5 cd/A a luminancias de 10480 cd/m^2 y 8837 cd/m^2 respectivamente, mientras que con CZ-TMN se obtuvieron valores menores, una luminancia máxima de 4104 cd/m^2 a una eficiencia de 2.6 cd/A y una eficiencia máxima de 20.2 cd/A a 3062 cd/m^2 . Comparando con los valores típicos reportados (Tabla 1) para OLEDs azules, nos encontramos que se reportan eficiencias de corriente de 19 cd/A para luminancias de 100 cd/m^2 , mientras que el mejor OLED de Cz-TMN alcanza las 3062 cd/m^2 a una eficiencia de corriente de 20.2 cd/A , por lo que la luminancia obtenida a esa eficiencia de corriente es alta.

Ahora bien, si se compara la eficiencia de corriente a 100 cd/A de los mencionados valores típicos con los resultados de Cz-TMN, se observa que se tiene una eficiencia de corriente menor, pues es alrededor de 3 cd/A contra las 19 cd/A típicas.

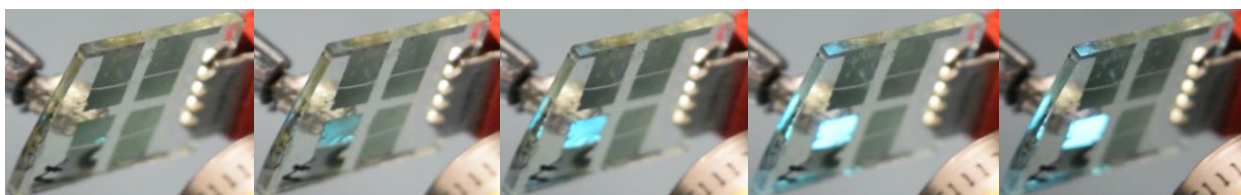


Figura 38. Secuencia de encendido de un OLED con la configuración ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN/LiF/Al.

En la Figura 38 se observa como el encendido del OLED con la configuración ITO/PEDOT:PSS/Cz-TMN/LiF/Al comienza en el punto de contacto del cátodo y progresivamente se logra un encendido uniforme, que llega incluso a saturar la cámara a tal grado que no es posible distinguir adecuadamente su color de emisión.

Los OLEDs de F1 con aluminio como cátodo resultaron, al igual que la molécula Cz-TMN, poseen una luminancia alta, por encima de 4000 Cd/m^2 . El mejor OLED basado en F1 como capa activa posee una voltaje de encendido de 6.5 V . En la Figura 36 se muestran las curvas J-V y de luminancia obtenidas para el OLED con estructura ITO/PEDOT:PSS/F1/LiF/Al, cuya luminancia máxima es de 4130 cd/m^2 a un voltaje de 8.7 V y una eficiencia de corriente de 2.1 cd/A (Figura 37).

La máxima eficiencia de corriente encontrada para OLEDs basados en F1 fue de 19.3 cd/A con una luminancia de 3476 cd/m^2 .

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 4 se tienen los voltajes de encendido así como las luminancias y eficiencias de corriente obtenidos para algunos de los OLEDs fabricados con la configuración ITO/PEDOT:PSS/F1/LiF/Al.

Como se puede apreciar en los datos obtenidos, el espesor de la capa activa es un valor crítico en el funcionamiento de los dispositivos OLED, existe una diferencia de 3 V en el voltaje de encendido entre los dispositivos con espesores de 70 – 80nm y 110 – 120nm, así como una diferencia de casi el doble de eficiencia máxima a favor del primero de estos.

Tabla 4. Valores obtenidos para OLEDs con la configuración ITO/PEDOT:PSS/F1/LiF/Al variando la capa activa

Esesor F1 [nm]	$V_{on}[V]$	$L_{max} \left[\frac{cd}{m^2} \right]$	$V_{L_{max}}[V]$	$\eta_{L_{max}} \left[\frac{cd}{A} \right]$	$\eta_{max} \left[\frac{cd}{A} \right]$	$L \left[\frac{cd}{m^2} \right]$	$\eta_{p \ max} \left[\frac{lm}{W} \right]$
70-80	6.5	4130	8.7	2.1	19.3	3476	8.9
110-120	9.5	3487	13	3.2	10.8	2704	3.2
160-170	9.6	3598	13	2.8	7.8	2977	2.2

Con F1 se obtuvieron las luminancias más altas de este trabajo de tesis, de hasta 4130 cd/m^2 a 2.1 cd/A y una eficiencia de corriente máxima de 19.3 cd/A a 3476 cd/m^2 , las cuales logran ser incluso mayores a las que se reportan en algunos casos, las luminancias aun están por debajo de los máximos reportados.

Los valores de eficiencia obtenidos están dentro del rango de otras eficiencias reportadas (desde 3.6 hasta 27.2 cd/A) [9] para OLEDs con valores de luminancia muy altos (desde 9500 hasta 27500 cd/m^2). Aunque los reportes como mejores luminancias de hasta 130800 cd/m^2 (a una densidad de corriente de 1550 mA/cm^2) con eficiencias de corriente máximas de 61 cd/A [10] siguen estando por encima de la media de los reportes actuales.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Si se compara la luminancia obtenida para F1 a 19.3 cd/A con el valor típico reportado para OLEDs azules (Tabla 1) es bastante buena pues se obtuvieron 3476 cd/m^2 , contra las 100 cd/m^2 a 19 cd/A . Aunque si se compara con el valor de la eficiencia a 100 cd/m^2 en específico, están por debajo, pues a esa luminancia se tienen menos de 3 cd/A .

4.3 OLEDs con derivados de tienopirrolodiona como capa activa: MOC-1 y MOC-16

Se utilizó la molécula 1,3bis(4-(diphenylamino)phenyl)-5-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione que llamaré MOC-1 y 1,3-bis(venzo[b]thiophen-2-yl)-5-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione que llamaré MOC-16 en la fabricación de OLEDs por el método de solución (spin coating).

De las 4 moléculas utilizadas, MOC-1 es la que presentó una mejor calidad óptica en su película, mientras que MOC-16 presentó una película mucho más rugosa que las otras 3 moléculas (Figura 39)

Se tomaron los espectros de fotoluminiscencia de los OLEDs basados en MOC-1 y MOC-16 (Figura 40) al ser excitados con luz UV, obteniéndose su máximo en 488 nm y 492 nm respectivamente

Se fabricaron OLEDs basados en MOC-1 y MOC-16 con InGa y Al como cátodo, siendo los segundos los que fueron caracterizados.

Se tomó el espectro de electroluminiscencia de los OLED con MOC-1 y MOC-16 como capa activa (Figura 41), cuyos puntos de máxima emisión son 564 nm y 547 nm respectivamente.

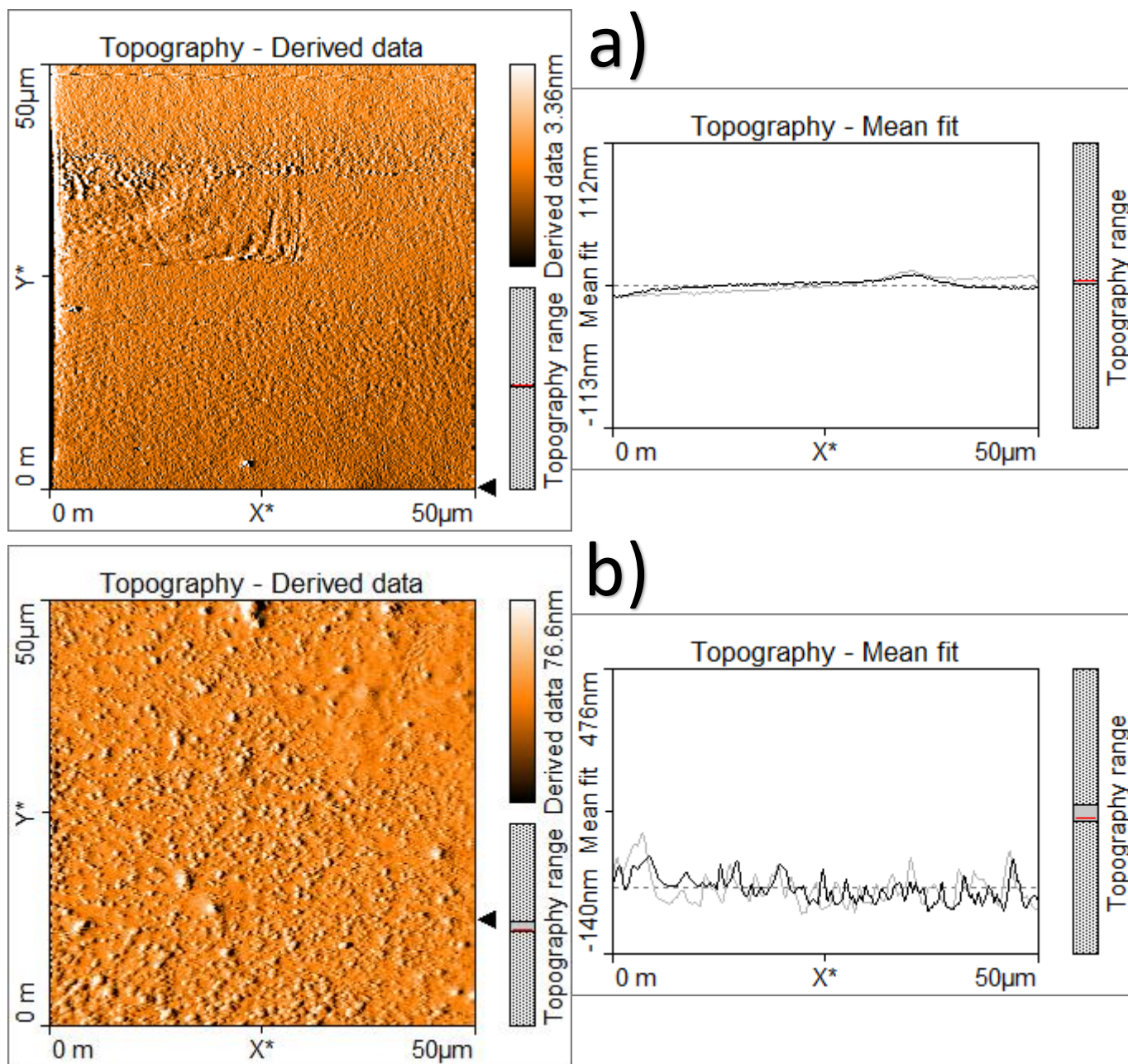


Figura 39. a) Imagen de una película de la molécula MOC-1, la cual posee una Rugosidad $S_q = 1.8\text{nm}$ b) imagen de una película de la molécula MOC-16, la cual posee una Rugosidad $S_q = 13\text{nm}$.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

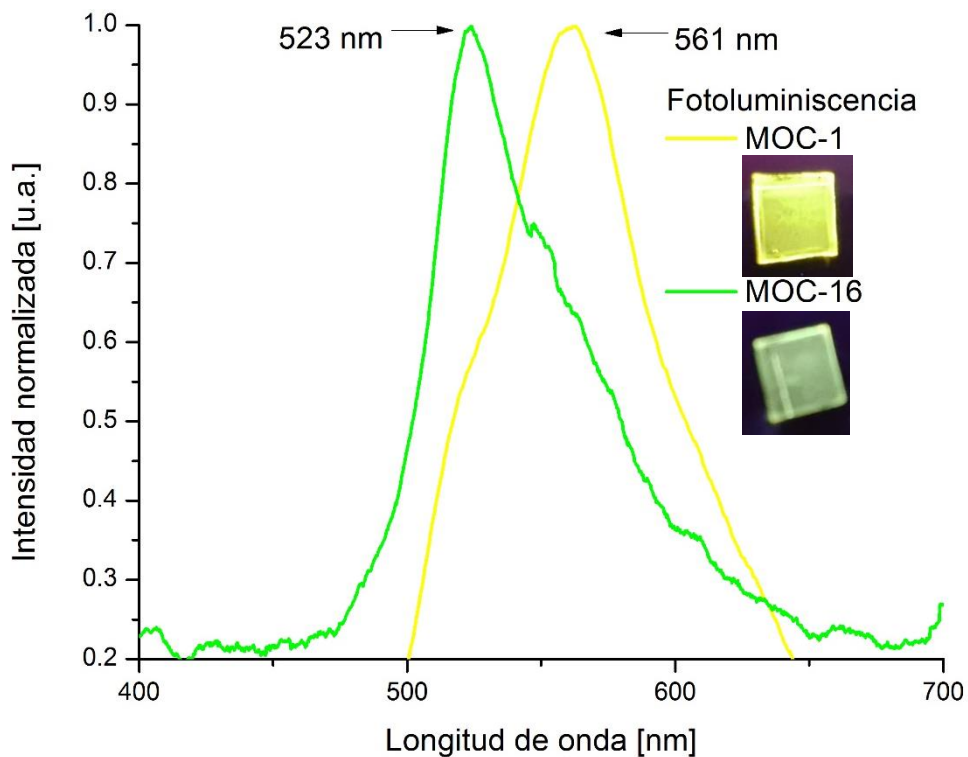


Figura 40. . Espectro de fotoluminiscencia de las moléculas MOC-1 y MOC-16 en película, al ser excitadas por luz UV.

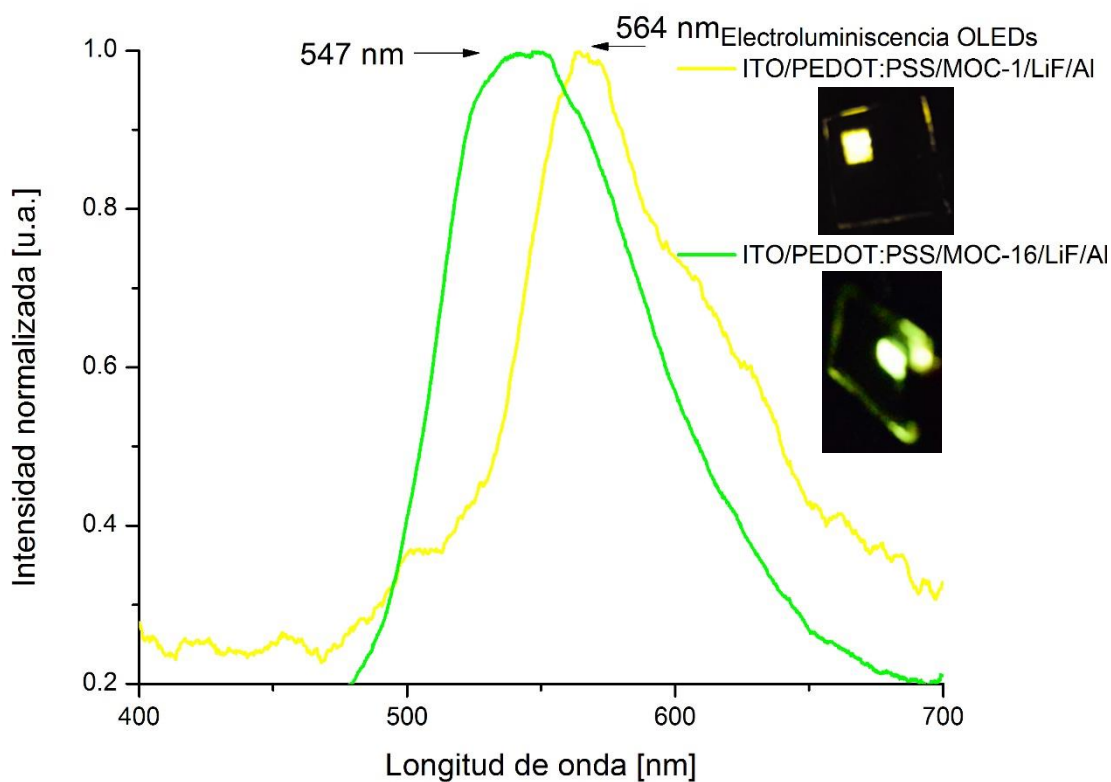


Figura 41. Espectros de electroluminiscencia de los OLEDs basados en MOC-1 y MOC-16 como capa activa.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Se fabricaron OLEDs con diferentes espesores de capa activa (desde 50nm hasta 130nm), de los cuales los que mejor comportamiento presentaron fueron aquellos de 50-60nm para ambas moléculas. Las curvas de densidad de corriente y de luminancia para los mejores OLEDs basados en MOC-1 y MOC-16 se presentan en la Figura 42.

Para los OLEDs basados en MOC-1 se encontró que el mejor OLED fue aquel con la estructura ITO/PEDOT:PSS/MOC-1/LiF/Al, el cual presentó un voltaje de encendido de 6.2 V, alcanzando una luminancia máxima de 651 Cd/m^2 a los 10.6 V y a una eficiencia de corriente de 0.07 Cd/A .

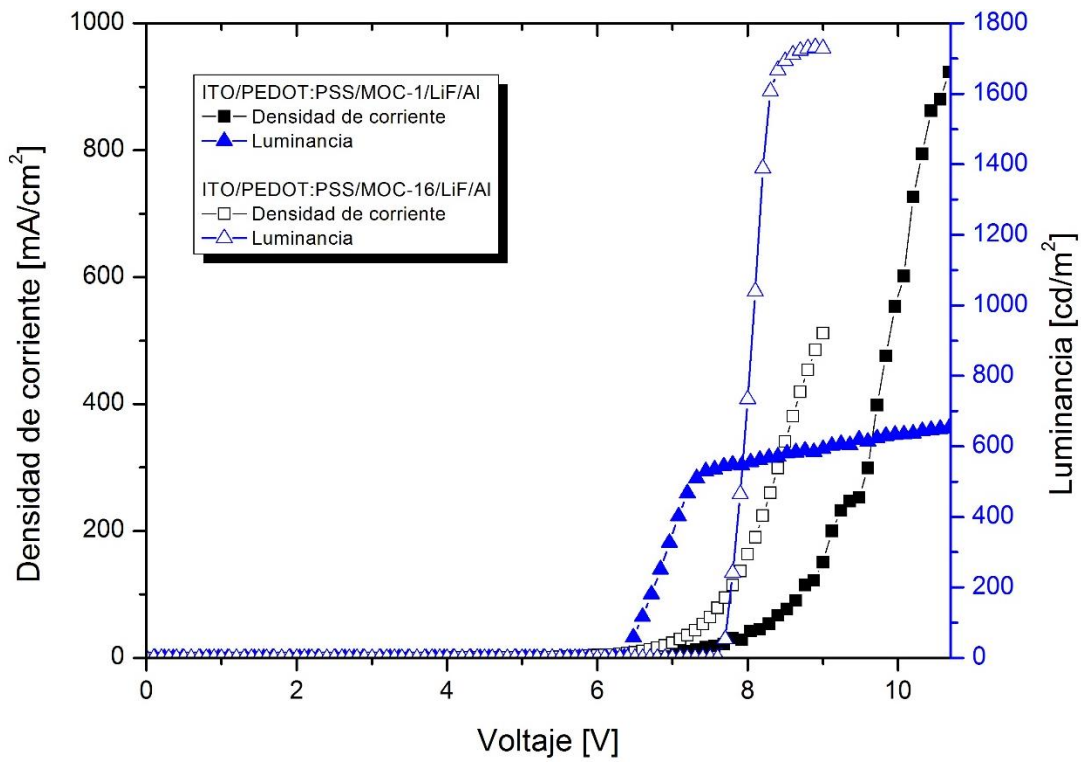


Figura 42. Curvas J-V y de luminancia para OLEDs con configuración ITO/PEDOT:PSS/MOC-1 (50-60 nm)/LiF/Al e ITO/PEDOT:PSS/MOC-16(50-60 nm)/LiF/Al.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

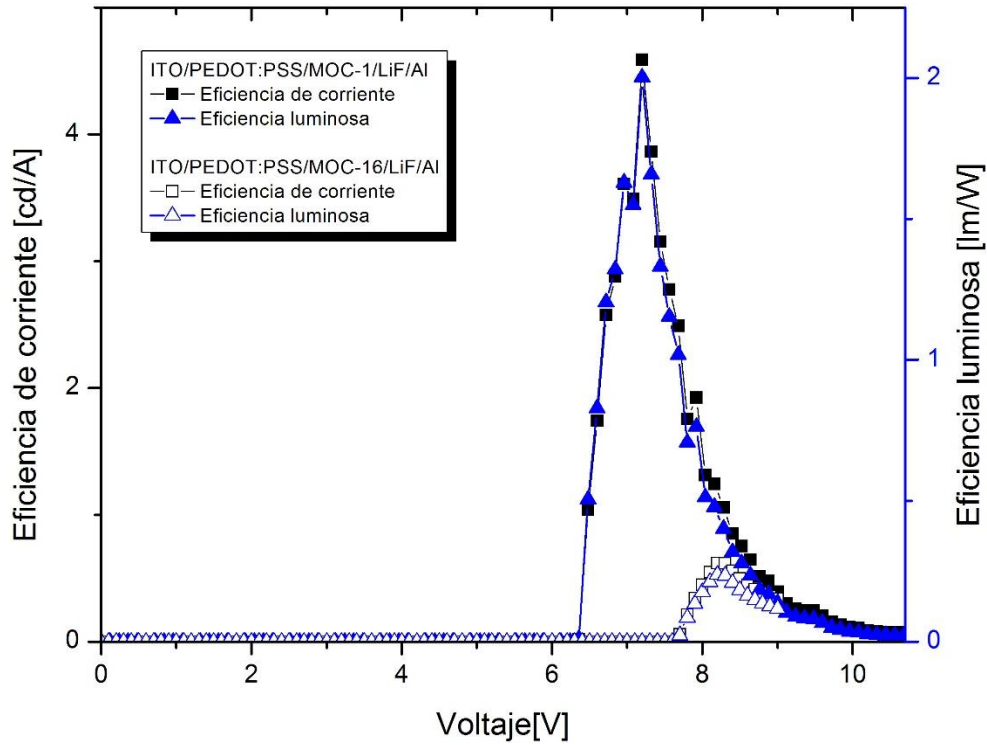


Figura 43. Eficiencias de corriente y luminosa de OLEDs con estructura ITO/PEDOT:PSS/MOC-1 (50-60nm)/LiF/Al e ITO/PEDOT:PSS/MOC-16(50-60 nm)/LiF/Al.

La eficiencia de corriente máxima presentada (Figura 43) fue de 4.5 cd/A presentando una luminancia de 467 cd/m^2 .

Las luminancias máxima presentadas en la

Tabla 5 tienen una diferencia de no más de 20 cd/m^2 entre el menor y el mayor valor, sus eficiencias de corriente máximas van desde 0.49 cd/A hasta 4.5 cd/A . Comparando los valores obtenidos con los típicos reportados (Tabla 1), se tienen eficiencias bajas pues el mejor OLED con MOC-1 como capa activa posee una eficiencia de corriente máxima de 4.5 cd/A a una luminancia de tan solo 467 cd/m^2 . Los valores típicos que se reportan para OLEDs verdes actualmente poseen una eficiencia de corriente de alrededor de 29 cd/A a una luminancia de 1000 cd/m^2 , muy superiores a los valores obtenidos.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 5. Valores obtenidos para OLEDs con la configuración ITO/PEDOT:PSS/MOC-1/LiF/Al variando la capa activa

Espesor MOC-1 [nm]	V_{on} [V]	L_{max} [$\frac{cd}{m^2}$]	$V_{L_{max}}$ [V]	$\eta_{L_{max}}$ [$\frac{cd}{A}$]	η_{max} [$\frac{cd}{A}$]	L [$\frac{cd}{m^2}$]	$\eta_{p\ max}$ [$\frac{lm}{W}$]
50-60nm	6.2	651	10.6	0.07	4.5	467	2
70-80nm	7	660	12.1	0.04	0.49	511	0.19
90-100nm	7.3	645	11	0.06	2.4	376	0.95
120-130nm	6.9	664	11.6	0.04	2.9	388	1.1

En el caso de los OLEDs basados en MOC-16, se encontró que el mejor fue aquel cuya capa activa tiene un espesor de 40-50nm. Dicho OLED posee una voltaje de encendido de 7.7 V y como se muestra en la Figura 42 alcanzó una luminancia máxima de 1729 Cd/m^2 a los 7.9 V con una eficiencia de corriente de 0.34 Cd/mA (Figura 43), posee una eficiencia de corriente máxima de 0.61 cd/A , punto en el cual tiene una luminancia de 1388 cd/m^2 . Si bien, este OLED posee una luminancia alta en su mejor configuración, no tiene una buena eficiencia, pues su voltaje de encendido es alto, así como sus densidades de corriente.

En la Tabla 6 se muestran los mejores resultados obtenidos para la configuración ITO/PEDOT:PSS/MOC-16/LiF/Al, variando el espesor de la capa activa. Como se puede apreciar, los resultados varían mucho entre espesores, lo cual es seguramente debido al tipo de película que se obtiene con esta molécula (rugosa) que si bien a ojo parece tener muy buena calidad óptica, al momento de observarla en el AFM tiene bastantes irregularidades.

El máximo valor de eficiencia de corriente (0.8 cd/A a 527 cd/m^2) esta muy por debajo de los valores típico reportados para OLEDs verdes: 29 cd/A a una luminancia de 1000 cd/m^2 .

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 6. Valores obtenidos para OLEDs con la configuración ITO/PEDOT:PSS/MOC-16/LiF/Al variando la capa activa

Espesor MOC-16 [nm]	$V_{on}[V]$	$L_{max} \left[\frac{cd}{m^2} \right]$	$V_{L_{max}}[V]$	$\eta_{L_{max}} \left[\frac{cd}{A} \right]$	$\eta_{max} \left[\frac{cd}{A} \right]$	$L \left[\frac{cd}{m^2} \right]$	$\eta_{p\ max} \left[\frac{lm}{W} \right]$
40-50nm	7.7	1729	7.9	0.34	0.61	1388	0.23
80-90nm	8.9	585	10.1	0.76	0.8	527	0.29
90-100nm	7.5	824	9.8	0.23	0.36	726	0.13

Como se puede observar en la tabla, a menor espesor de la capa activa el OLED aumenta su luminancia, esto puede ser debido a que al utilizar una mayor número de revoluciones al depositar por spin coating (i.e. película más delgada) la película mejora pues los aglomerados y/o rugosidad de la película son menores y esto beneficia en el funcionamiento del dispositivo. Debido a la alta rugosidad presentada por esta molécula en película, deberían de mejorar características (como la luminancia) evaporándose, pues se tendría una película más uniforme.

CONCLUSIONES

Se fabricaron dispositivos OLEDs con capas activas basadas en 4 moléculas nuevas sintetizadas en el GPOM, las cuales fueron depositadas mediante spin coating (método de solución) y les fueron evaporados LiF y aluminio como cátodo. Los resultados obtenidos con los dispositivos OLED basados en las moléculas derivadas del carbazol (Cz-TMN y F1) son comparables con algunas luminancias y eficiencias que se han reportado recientemente para otros derivados del carbazol. A máximas eficiencias de corriente y luminosas se lograron muy buenas luminancias (de hasta 3476 cd/m^2 en el caso de F1 y 3411 cd/m^2 en el caso de Cz-TMN), mientras que para luminancias bajas (100 cd/A) del mismo OLED no se tienen eficiencias tan altas (menores a 5 cd/A). Las luminancias máximas de 4104 cd/m^2 y 4130 cd/m^2 para Cz-TMN y F1 respectivamente, demuestran que ambos materiales pueden ser utilizados como materiales para OLEDs altamente luminiscentes.

Se pueden llegar a obtener mejores luminancias y eficiencias si se incrustan mas capas de inyección y transporte de electrones y huecos, para acoplar de mejor manera los niveles energéticos entre las capas. Al tratarse de pequeñas moléculas se puede esperar que si se llegaran a depositar por evaporación la capa activa tanto de Cz-TMN como de F1, se pueden llegar a conseguir eficiencias y luminancias seguramente mayores al proveer a la película de una mejor regularidad, y por tanto, muchas menos imperfecciones.

Los OLEDs de MOC-1 y MOC-16 son mejorables, específicamente los de MOC-16 pues al tener una película tan rugosa se espera que su eficiencia y luminancia no sean óptimas (y aun así posee una buena luminancia), pero de lograr tener mejores películas ya sea por solución y/o por evaporación, seguramente se obtendrían resultados mejores. MOC-1 presenta muy buenas propiedades en película depositada por solución, y aunque se podría mejorar la misma para aumentar las propiedades luminiscentes de los OLEDs basados en esta molécula, seguramente no aumentarían de forma significativa los mismos al no tener luminancias tan altas como las otras 3 moléculas utilizadas. MOC-16 por su parte mejoraría bastante su voltaje de encendido y luminancia (i.e. su eficiencia) si se disminuye la rugosidad de la película depositándola por evaporación.

CONCLUSIONES

PERSPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO

La evaporación de las capas activas basadas en Cz-TMN, F1 y MOC-16 probablemente llevaría a tener dispositivos más luminiscentes y más eficientes, pues se resolverían y/o disminuirían problemas como aglomeraciones, imperfecciones en las películas (como los “huecos” en las películas de la molécula Cz-TMN) y rugosidades. También se podrían incluir más capas de inyección y transporte de huecos y electrones, así como variar los espesores de la capa de LiF e incluso reemplazarlo por PFN.

Un aspecto que puede ser explorado en el caso de F1 y Cz-TMN es el de las áreas grandes (mayores a 1 cm^2) pues aunque seguramente sus eficiencias y luminancias serían menores, probablemente se tendrían dispositivos altamente luminiscentes.

Referencias

- [1] C. Sekine et al., «Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics,» *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15 034203, nº 3, 2014.
- [2] C. W. Tang et al., «Organic electroluminescent diodes,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, nº 913, 1987.
- [3] 2016. [En línea]. Available: <http://www.androidpolice.com/2016/06/10/a-closer-look-at-lenovos-flexible-display-wrist-phone-and-tablet/>.
- [4] H. Shin et al., «Research trends in organic light emitting diode,» *Appl. Chem. Eng.*, vol. 26, nº 4, p. 381, 2015.
- [5] K. Udagawa et al., «Simultaneous Realization of High EQE of 30%, Low Drive Voltage, and Low Efficiency Roll-Off at High Brightness in Blue Phosphorescent OLEDs,» *Adv. Optical Mater.*, vol. 4, p. 86, 2016.
- [6] H. Uoyama et al., «Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence,» *Nature*, vol. 492, p. 234, 2012.
- [7] «Organic light emitting diodes: energy saving lightening technology-A Review,» *Renew. Sust. Energy Rev.*, vol. 16, p. 2696, 2012.
- [8] «<http://www.flatpanelshd.com/news.php?subaction=showfull&id=1446462482>,» 2016. [En línea].
- [9] W. Jiang et al., «High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 4918, 2011.
- [10] W.-Y. Hung et al., «Phenylcarbazole-dipyridyl triazole hybrid as bipolar host material for phosphorescent OLEDs,» *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 5410, 2012.
- [11] X.-D. Yuan et al., «A rational design of carbazole-based host materials with suitable spacer group towards highly-efficient blue phosphorescence,» *J. Mater. Chem. C.*, vol. 2, p. 6387, 2014.

- [12] W.-T. Liou et al., «Derivative of oxygafluorene and di-tert-butyl carbazole as the host with very high hole mobility for high-efficiency blue phosphorescent organic light-emitting diodes,» *Dyes and Pigments*, vol. 130, p. 298, 2016.
- [13] N. T. Kalyani et al., «Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, p. 319, 2015.
- [14] K. -C. Wu et al., «The Photophysical Properties of Dipyrrenylbenzenes and Their Application as Exceedingly Efficient Blue Emitters for Electroluminescent Devices,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, p. 67, 2008.
- [15] B. Wei et al., «Stable, Glassy, and Versatile Binaphthalene Derivatives Capable of Efficient Hole Transport, Hosting, and Deep-Blue Light Emission,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, nº 15, p. 2448, 2010.
- [16] C.-J. Zheng et al., «Highly efficient non-doped deep-blue organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 1560, 2010.
- [17] Y. Yang et al., «Efficient near-infrared organic light-emitting devices based on low-gap fluorescent oligomers,» *J. Appl. Phys.*, nº 106, p. 044509, 2009.
- [18] T. Zhang et al., «Synthesis and characterization of carbazole-based dendrimers as bipolar host materials for green phosphorescent organic light emitting diodes,» *Chinese Chemical Letters*, vol. 27, p. 441, 2016.
- [19] «http://www.displaymate.com/Galaxy_Note5_ShootOut_1.htm,» 2016. [En línea].
- [20] I. Etxebarria et al., «Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%,» *Organic Electronics*, vol. 19, p. 34, 2015.
- [21] W. Wang et al., «Enhanced thermo-stability and luminescent property of D-A copolymer based on fluorene and thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione by incorporation of pentafluorobenzene group,» *Macromolecular Research*, vol. 23, nº 1, p. 30, 2015.
- [22] L. Cartwright et al., «Anthracene-thieno[3,4- c]pyrrole-4,6-dione based donor-acceptor conjugated copolymers for applications in optoelectronic devices,» *Polym. Adv. Technol.*, vol. 27, p. 525, 2016.

- [23] B. R. Aich et al., «Highly efficient thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based solar cells processed from non-chlorinated solvent,» *Organic Electronics*, vol. 15, p. 543, 2014.
- [24] P. Chamorro Posada, J. Martín Gil, P. Martín Ramos y L. M. Navas García, *Fundamentos de la Tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, pp. 21-93.
- [25] T. J. Marks et al., «Progress in high work function TCO OLED anode alternatives and OLED nanopixelation,» *Synthetic Metals*, vol. 127, pp. 29-35, 2002.
- [26] G. Li et al., «Polymer solar cells,» *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 153-161, 2012.
- [27] «<https://es.wikipedia.org/wiki/HOMO/LUMO/SOMO>,» 2016. [En línea].
- [28] «https://en.wikipedia.org/wiki/Work_function,» [En línea]. [Último acceso: 2016].
- [29] S.-S. Sun, *Polymer Light Emitting Diodes: Devices and Materials, Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, 2008, pp. 373-400.
- [30] L. Duan et al., «Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes,» *J. Mater. Chem.*, nº 20, p. 6392, 2010.
- [31] K.-H. Yim et al., «Phase-Separated Thin Film Structures for Efficient Polymer Blend Light-Emitting Diodes,» *Nano Lett.*, vol. 10, nº 2, pp. 385-392, 2010.
- [32] D. Braun, «Electronic injection and conduction processes for polymer devices,» *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, p. 2622, 2003.
- [33] http://en.wikipedia.org/wiki/Photopic_vision, 2016.
- [34] 2016. [En línea]. Available: <http://www.cie.co.at/>.
- [35] S. V. Córdova et al., «Simple assembling of organic light-emitting diodes for teaching purposes,» *Rev. Mex. Fís. E*, vol. 54, nº 146, 2008.
- [36] <http://www.hamamatsu.com/jp/en/G1117.html>, 2016.
- [37] <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/es/nid/212385>, 2016.
- [38] N. T. Kalyani et al., «Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review,» *Renew. Sust. Energy Rev.*, vol. 16, p. 2696, 2012.

- [39] «<https://en.wikipedia.org/wiki/PEDOT:PSS>,» 2016. [En línea].
- [40] 2016. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Fluoruro_de_litio.
- [41] S. R. Servin et al., «Light Emission Properties of a Cross-Conjugated Fluorene Polymer: Demonstration of Its Use in Electro-Luminescence and Lasing Devices,» *Polymers*, vol. 8, nº 2:43, 2016.
- [42] http://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere_of_Earth, 2014.
- [43] Y. Seino et al., «High-Performance Green OLEDs Using Thermally Activated Delayed Fluorescence with a Power Efficiency of over 100 lm W⁻¹,» *Adv. Mater.*, vol. 28, p. 2638, 2016.
- [44] D. L. Wise, *Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and applications*, CRC Press, 1998.
- [45] D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, 2 ed., Reverté, 2001, p. 516.