

CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

Fabricación y Caracterización de Diodo Emisor de Luz Blanca Orgánico Basado en Estados Excíplex



Trabajo de tesis para obtener el grado de maestro en
ciencias (óptica)

Asesor: Dr. J. Oracio C Barbosa García

Estudiante: Wilson Esneider Bernal

Licenciado en física

Julio 2016

León, Guanajuato, México

Resumen

En este trabajo se presenta la fabricación de un Diodo Emisor de Luz Orgánico con emisión Blanca (WOLED) basado en un compuesto de bajo peso molecular N- (4-etinilfenil) carbazol-d4 (6-d4) utilizado como material emisor, este material es un nuevo compuesto derivado del carbazol sintetizado por el GPOM y colaboradores. Para obtener la luz blanca usamos el método exciplex, el cual consiste en la emisión de fotones debido a un par electrón-hueco generado en la interfaz de dos materiales orgánicos, generalmente un electro-aceptor y el otro electro-donador. La estructura propuesta fue ITO/PEDOT:PSS/MM/Ca-Ag, donde MM representa el material emisor. De acuerdo a la caracterización las mejores coordenadas CIE obtenidas son (0.31, 0.33).

El compuesto aceptor de electrones fue depositado por evaporación a alto vacío al igual que el cátodo (Ca-Ag), mientras que el PEDOT:PSS se depositó por sping coating, la emisión blanca se puede explicar a través de la formación de estados exciplex en la interfaz PEDOT:PSS/MM. Con espesores alrededor de 60 y 100 nm del PEDOT:PSS y del MM respectivamente el dispositivo emite en color azul. Sin embargo cuando se disminuye el espesor de la PEDOT:PSS, en el espectro de electroluminiscencia (EL) sufre un ensanchamiento hacia longitudes de onda del color rojo debido a transiciones exciplex y el dispositivo emite blanco.

Para mejorar el funcionamiento del dispositivo se añadió una fina capa de LiF que incrementa la inyección de electrones a la capa emisora y reduce el voltaje de encendido alrededor de 2V en comparación con los dispositivos que no lo tienen, con esta nueva configuración ITO/PEDOT:PSS/LiF/Ca-Ag se obtuvo coordenadas CIE de (0.29, 0.34) y (0.32, 0.37) que también se encuentran dentro de la zona de blancos.

Dedicatoria:

A mi madre, quien me dio vida, educación, apoyo, consejos y a la distancia sentí su presencia apoyándome en todo momento.

A mi amiga y compañera de vida Diana con quien iniciamos este sueño y fue mi alivio, apoyo y consuelo en el transcurso de este trabajo.

Agradecimientos

Gracias a mis asesores, al Dr. J. Oracio Barbosa quien fue la cabeza y guía para la realización de este trabajo, quiero darle especial agradecimiento al Dr. Enrique Perez quien me acompañó en todo momento asesorándome en la ejecución de este trabajo de tesis, compartiendo sus conocimientos en función de obtener mi trabajo de grado, sin su ayuda nada de esto fuera posible.

Gracias al Dr. Mario Rodríguez y Dr. Iván Moreno por sus sugerencias y comentarios que me ayudaron a fortalecer aspectos de mi trabajo de tesis. Al Dr Braulio Rodríguez quien nos proporcionó el material orgánico para la fabricación de los WOLED. Gracias a mis maestros y compañeros, que han sacrificado su tiempo cuando requerí de su ayuda. A Angeles, Anabel, Lorena, Victor, Yazmin, Ana y Jason por su valiosa colaboración y que han hecho sentir como en casa en este país.

Gracias al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y al grupo de propiedades óptica de la materia GPOM por el apoyo personal, académico y de infraestructura brindado, así como a CONACyT por la beca otorgada y en general a todo el pueblo mexicano.

Contenido

<u>Introducción</u>	7
<u>Capítulo I</u>	13
<u>1. Fundamentación teórica de materiales semiconductores</u>	13
<u>1.1 Semiconductores</u>	13
<u>1.1.1 Semiconductores inorgánicos</u>	14
<u>1.1.2 Semiconductores orgánicos</u>	16
<u>1.1.3 Fotoluminiscencia y electroluminiscencia en semiconductores orgánicos</u>	19
<u>1.2. Dispositivos OLEDs</u>	20
<u>1.2.1 Funcionamiento de OLEDs</u>	21
<u>1.2.2 Tipos de OLEDs</u>	22
<u>1.3. Diodos orgánicos emisores de luz blanca WOLEDs</u>	23
<u>1.3.1 Emisión de luz blanca por la técnica del exciplex</u>	25
<u>1.4 Caracterización de WOLEDs</u>	29
<u>1.4.1 Variables radiométricas y fotométricas</u>	29
<u>1.4.2 Patrón de emisión del OLED</u>	32
<u>1.4.3 Cálculo de eficiencias de los OLEDs</u>	32
<u>1.4.4 Coordenadas CIE 1931</u>	34
<u>1.4.4.1 Funciones de armonización de Color CIE 1931 y coordenadas de cromaticidad</u>	34
<u>1.4.5 WOLED ideal</u>	36

<u>Capítulo II</u>	39
<u>2. Desarrollo experimental</u>	39
<u>2.1 Estructuras propuestas</u>	39
<u>2.2 Caracterización de los WOLEDs</u>	42
<u>2.2.1 Graficas J-V</u>	42
<u>2.2.2 Espectros de emisión y coordenadas CIE</u>	43
<u>2.3 Espectros de fotoluminiscencia</u>	43
<u>Capítulo III</u>	44
<u>3. Resultados</u>	44
<u>3.1 Resultados primera estructura sin LiF</u>	45
<u>3.2 Resultados segunda estructura con LiF</u>	54
<u>Capitulo IV</u>	59
<u>4. Conclusiones</u>	59
<u>Trabajo futuro</u>	59
<u>Referencias</u>	61
<u>ANEXOS</u>	66
<u>Anexo A: Código Matlab curvas J-V</u>	66
<u>Anexo B: Código Matlab cálculo de coordenadas CIE</u>	67
<u>Anexo C: Valores de triestímulo</u>	70

Introducción

La luz es una forma de energía que tiene gran impacto sobre la vida en la tierra sin importar si proviene de fuentes naturales como el sol o fuentes artificiales como una lámpara; la luz artificial se obtiene con el objetivo de iluminar ante la ausencia de la luz natural. A finales del siglo XIX y principios del siglo XX acontecieron grandes avances científicos y tecnológicos especialmente en la óptica que contribuyeron al desarrollo tecnológico de fuentes artificiales de luz, la bombilla incandescente de Tomas Alba Edison fue uno de las más importantes desarrollos, seguido por otras fuentes de iluminación como lo son: las lámparas fluorescentes, los Diodos Emisores de Luz (LED) y recientemente los LED orgánicos [1]. Cada una de estas tecnologías de iluminación ha experimentado una marcha constante de pequeñas mejoras en materiales, diseño, calidad de luz, la eficiencia energética y la eficiencia de fabricación desde sus inicios [2].

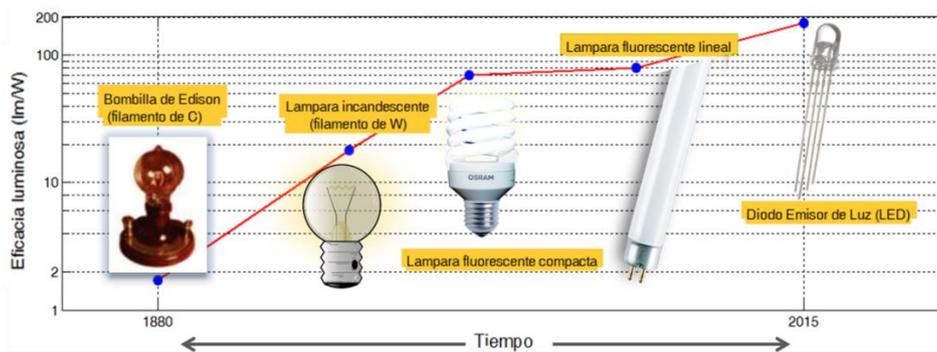


FIGURA 1: Evolución de las fuentes de iluminación desde las bombillas incandescentes hasta los LEDs [1].

La tecnología impulsada por Edison estaba basada en el fenómeno de termorradiación, éste fenómeno consiste en obtener luz a partir del incremento de la temperatura (2700-5000 K) del material emisor. Al inicio las lámparas incandescentes presentaban eficacias luminosas alrededor de 2 lm/W, luego alcanzaron eficacias cercanas a 20 lm/W cuando su estructura fue modificada, sin embargo hoy en día no han logrado superar los 30 lm/W (logrado con las versiones halogenadas) debido a las limitaciones técnicas de su principio de funcionamiento [3]. En la figura 1 se muestra la evolución de

las fuentes de iluminación en términos de eficacia luminosa desde la lámpara de Edison hasta los Diodos Emisores de Luz (LEDs).

En relación con el desarrollo en el campo de la iluminación dos importantes saltos tecnológicos acontecieron a lo largo del siglo XX basados en el fenómeno de electroluminiscencia. En el primero aparecieron las lámparas de descarga y de vapor de sodio a baja presión con las cuales se ha alcanzado eficacias luminosas de 50 y 140 lm/W respectivamente [4]. El segundo salto tecnológico dio lugar al desarrollo de la iluminación en estado sólido denominada tecnología LED, estos dispositivos funcionan con el fenómeno de electroluminiscencia en semiconductores inorgánicos, el proceso de emisión se basa en la formación de un excitones en la unión de dos materiales semiconductores tipo p y n, los valores de eficacia luminosa con esta tecnología han pasado en pocos años de apenas unos lm/W hasta alcanzar niveles en algunos modelos de lámparas comerciales cercanos a los 110 y de 300 lm/W en chips de laboratorio [5]. Además, esta tecnología supone una alternativa de iluminación mucho más duradera de hasta 100.000 h de vida útil en comparación con las 1.000 h de las bombillas incandescentes y las 10.000 h de los tubos fluorescentes [6].

Por su parte en relación a la tecnología LED, el primer dispositivo que emitió en el espectro visible es el LED rojo, este fue desarrollado en 1962 por Nick Holonyak [7], seguido por la creación de una variedad de LEDs de un solo color [8] y LEDs blancos. Estos últimos han sido de especial interés en la investigación y la industria por sus aplicaciones en iluminación, el avance de esta tecnología permite que hoy día estén sustituyendo las bombillas tradicionales [9].

Compañías como General Electric han fabricado un tipo de LEDs blancos que se basan en un LED azul recubiertos de fósforo; el color blanco se debe a la emisión del fósforo que ha sido excitado con el LED azul [10]. Otra forma de fabricación de LEDs blancos es con la combinación de múltiples LEDs de diferente color (generalmente rojo, verde y azul) generando la luz blanca debido a la contribución de emisión de cada LED [11].

Uno de los principales inconvenientes de los LEDs blancos es su costoso proceso de producción en comparación con otras tecnologías [12]. Otro inconveniente que presentan los dispositivos con respecto a las lámparas incandescentes es el blanco de su emisión: la luz blanca creada por múltiples LEDs de colores o por recubrimiento de

fósforo carece de la contribución de longitudes de onda correspondientes al color rojo (figura 2) haciendo que los objetos con ciertos colores se vean aparentemente oscuros [13,14].

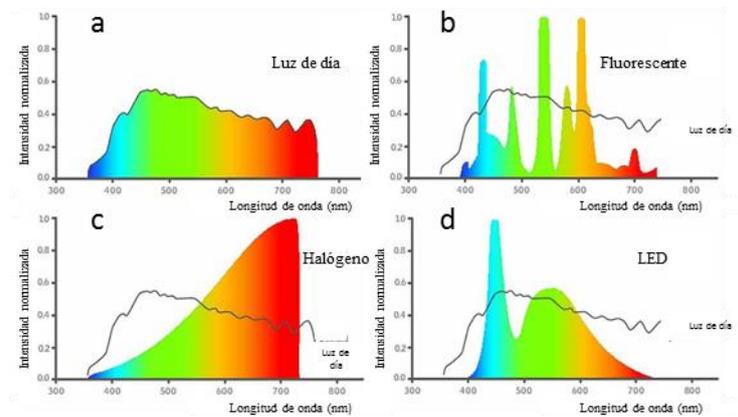


FIGURA 2: Espectros de emisión para diferentes fuentes de iluminación comparadas con la luz natural; a) Luz del día, b) Lámpara fluorescente, c) Lámpara incandescente (Halógeno), d) LED blanco [14].

Ante las desventajas que presentan los LEDs ha surgido otro tipo de tecnología que promete ser una mejor opción como fuente de luz artificial denominada OLED (Diodo Emisor de Luz Orgánico). Esta nueva tecnología es similar a la de los LEDs, sin embargo la principal diferencia se debe al uso de materiales semiconductores orgánicos. Los semiconductores orgánicos están basados en átomos de carbono enlazados con otros elementos y es su estructura de enlace la que le brinda características especiales que le permiten tener ventajas con los inorgánicos como por ejemplo el depósito en sustratos flexibles, se espera que con esta nueva tecnología mejore la luminosidad, la eficiencia lumínica y tiempo de vida, además de reducir los costos de producción en comparación con las otras tecnologías para la emisión de luz blanca [15, 16, 17].

El origen de los OLEDs se dio en año 1987 cuando Tang y VanSlyke fabricaron dispositivos de bicapa de películas moleculares depositadas mediante evaporación los cuales alcanzaron una luminancia entre 100 a 1000 Cd/m² para un voltaje umbral inferior a 10 V [18]. El primer Diodo Emisor de Luz blanca (WOLEDs por sus siglas en inglés) fue producido por Junji Kido y sus colaboradores en 1993, la eficacia obtenida fue de menos de 1 lm/W [19, 20]. En menos de 25 años la eficacia luminosa ha

aumentado de forma exponencial hasta lograr hoy día eficacias mayores a 90 lm/W como se ilustra en la figura 3 [21]. La evolución exponencial se ha logrado a través de las diferentes técnicas de fabricación empleadas, por ejemplo, sistemas down conversión empleando fósforo [22,23], emisión de los colores básicos con estructura Tandem [24], una sola capa dopada con varios colorantes [25] o a través de la generación del exciplex en la interfaz de dos materiales orgánicos de bajo peso molecular o con polímeros [26].

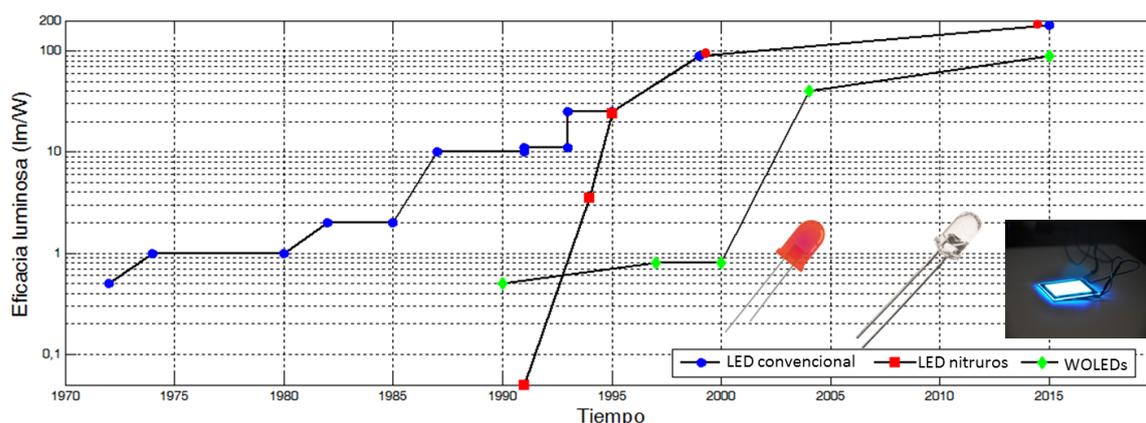


FIGURA 3: Gráfica de eficacia luminosa de los WOLEDs en comparación con otras fuentes de iluminación.

Con respecto a esta área de estudio el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) aporta con la investigación en este tipo de dispositivos, liderado por el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) en aspectos como síntesis de nuevos compuestos orgánicos, fabricación y caracterización de dispositivos optoelectrónicos (celda solares orgánicas y OLEDs). Específicamente en OLEDs el GPOM junto con grupos colaboradores lleva trabajando por más de 10 años, de los primeros trabajos demostraron que fluorenos bis-(dioxoborina) son prometedores como capa transportadora de electrones (ETL por sus siglas en inglés) en estos dispositivos [27], seguido por la fabricación de OLED donde se probó como cátodo aleaciones de Bi-Pb-Cd-Sn y Ga-In en la fase líquida, logrando luminancias de hasta 3000 Cd/m² en pequeñas áreas de emisión [28]. De los últimos trabajos se fabricaron OLEDs usando como capa activa PMC 300 con el que se obtuvieron luminancias de hasta 878 Cd/m² con eficiencias de potencia y de corriente de 1.89 lm/W y 0.913 Cd/A respectivamente [29].

Las principales motivaciones para el desarrollo de este trabajo se deben a que del consumo total de energía a nivel mundial cerca del 25% es usado para iluminación y las fuentes de emisión de luz blanca con materiales orgánicos tienen potencial aplicación en este campo. Con la contribución en la síntesis de nuevos materiales orgánicos el grupo espera en un futuro fabricar y caracterizar WOLEDs con valores de luminancia, tiempos de vida y eficacia lumínica que sean comparables con lo reportado a nivel mundial.

De acuerdo a lo anterior, este trabajo de tesis pretende contribuir en esta área de investigación de semiconductores orgánicos con la fabricación y caracterización de un WOLED usando un nuevo material orgánico, de esta manera se plantea el objetivo general para este trabajo de investigación. *Diseñar, fabricar y caracterizar diodos emisores de luz orgánicos con emisión de luz blanca.*

Se propone la fabricación del WOLED con la técnica del exciplex que consiste básicamente en la emisión de fotones en la interfaz de dos películas de materiales orgánicos, uno generalmente donador y el otro aceptor que habitualmente también funciona como capa emisora. El material emisor es un compuesto nuevo sintetizado por miembros del Instituto Químico de la UNAM grupo colaborador del GPOM, dicho compuesto es N-(4-Etínilfenil)carbazol- d_4 (6- d_4) un derivado del carbazol (ver figura 4) con buenas propiedades de fluorescencia [30]. La caracterización de los dispositivos se hace mediante las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 así como caracterización electrónica.

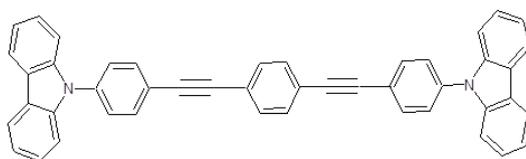


FIGURA 4: Estructura química del N-(4-Etínilfenil) carbazol- d_4 (6- d_4).

El presente documento consta de cuatro capítulos: en el primero se presenta la fundamentación teórica de los semiconductores orgánicos-inorgánicos, funcionamiento de los WOLEDs y técnicas de fabricación.

En el segundo capítulo llamado *desarrollo experimental* se describen las diferentes estructuras, técnicas y equipo que se usaron para la fabricación así como para la caracterización de los WOLEDs. Seguidamente en un tercer capítulo se hace un análisis de los resultados experimentales obtenidos y por último se presentan las conclusiones finales del trabajo.

Capítulo I

1. Fundamentación teórica de materiales semiconductores.

1.1 Semiconductores.

Los semiconductores ocupan hoy día un lugar predilecto en el conjunto de los materiales, esto radica en el enorme avance que se tiene acerca del entendimiento de sus características, propiedades y aplicaciones. Es válido decir que actualmente los semiconductores son piezas básicas en diversas aplicaciones que van desde tecnología electrónica, tecnología computacional, robótica, comunicaciones, etc.

Desde un punto de vista eléctrico los materiales suelen dividirse en términos de su conductividad o también de su resistividad, los materiales semiconductores presentan una resistividad que está en el orden de 10^{-2} a $10^9 \Omega\text{cm}$ y ésta depende fuertemente de la temperatura. Otro aspecto importante de los semiconductores es que tienen una diferencia de energía entre su banda de valencia y su banda de conducción, esta diferencia energética se conoce como banda prohibida de energía, band gap o energía mínima necesaria para la excitación de electrones. El valor del band gap está en el rango de 0.1 a 3 eV que los diferencia de los materiales conductores y aislantes tal como se ilustra en la tabla 1 donde se señalan los valores característicos de resistividad y band gap [31].

TABLA 1: Valores de resistividad y band gap para los diferentes materiales.

Material	Resistividad [Ωcm]	Band gap [eV]
Conductor	$<10^{-2}$	Nulo
Semiconductor	$10^{-2} - 10^9$	0.1 – 3
Aislante	$>10^9$	>3

Existen dos tipos de semiconductores los cuales se clasifican en inorgánicos y orgánicos. Cabe resaltar que la teoría física general de los semiconductores se construyó a partir del comportamiento que presenta los semiconductores inorgánicos, por lo tanto es necesario tener cuidado a la hora de aplicar esta teoría para describir el comportamiento en orgánicos, de no hacerlo podría llevar a conclusiones erróneas. Esto último se debe que al ser tan reciente la investigación en semiconductores orgánicos no

se ha consolidado una teoría propia más bien está en proceso de construcción e involucra los campos de la química y la física. Por lo tanto, comúnmente se recurre a la teoría ya existente de los semiconductores inorgánicos para dar cuenta de los fenómenos opto-electrónicos que presentan estos materiales.

1.1.1 Semiconductores inorgánicos.

Una de las razones por la que son llamados semiconductores es que a temperatura menor al ambiente (300 K) se comportan como aislantes pero a medida que aumenta la temperatura se comportan como conductores. La explicación más simple a este fenómeno es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, al elevar la temperatura adquieren la energía necesaria para abandonar el átomo y poder transitar por la red atómica (portadores libres), lo que conduce a la movilidad de carga en estos materiales [32]. Los semiconductores inorgánicos forman estructura cristalina, de ahí que el transporte de los portadores libres se describa en términos de la mecánica cuántica por funciones de Bloch, vector de onda en el espacio y las relaciones de dispersión.

La solución de la Ecuación Schrodinger para la energía de los electrones en el potencial periódico creado por la colección de átomos en una red cristalina se traduce en un desdoblamiento de los niveles de energía atómica y la formación de bandas de energía (bandas de valencia y conducción); cada banda contiene un gran número finamente separado de niveles discretos de energía (debido al principio de exclusión de Pauli) que se puede aproximar como un continuo [33]. Las bandas de valencia y de conducción están separadas por una brecha energética o banda prohibida E_g que desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades eléctricas y ópticas del material.

En los semiconductores elementales tales como Si y Ge hay cuatro electrones de valencia por átomo; la banda de valencia tiene un número de estados cuánticos que en ausencia de excitaciones está completamente llena mientras que la banda de conducción está vacía, por consiguiente el material no puede conducir la electricidad. Cuando la temperatura en el semiconductor aumenta algunos electrones pasan a la banda de conducción donde hay una gran cantidad de estados cuánticos desocupados de manera que los electrones pueden actuar como portadores móviles de carga. La salida de un

electrón desde la banda de valencia proporciona un estado cuántico vacío permitiendo que los electrones restantes de la banda de valencia puedan intercambiar lugares entre sí. El movimiento de los electrones en la banda de valencia es equivalente o puede ser considerado como el movimiento en la dirección opuesta de los huecos dejados atrás por los electrones, por lo tanto, los huecos se comportan como entes con carga positiva $+e$ [34].

En la tabla 2 se presentan algunos de los semiconductores inorgánicos más usados en aplicaciones opto-electrónicas debido a sus propiedades de movilidad de carga y band gap.

TABLA 2: Propiedades de algunos de los materiales semiconductores inorgánicos más usados en dispositivos opto-electrónicos.

Semiconductor	Band Gap eV	Movilidad electrones $\text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$	Movilidad huecos $\text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$	Aplicación principal
Silicio	1.11	1400	480	Celdas solares
Silicio amorfo	1.70	1	0.01	Celdas solares
Germanio	0.66	3900	1900	Transistores
Carburo de silicio	2.86	500	-----	Resistencias
Arseniuro de Galio (GaAs)	1.43	8500	400	LEDs
Nitruro de galio (GaN)	3.4	-----	-----	LEDs
Seleniuro de cinc (ZnSe)	2.7	-----	-----	LEDs
fosfuro de galio (GaP)	2.26	500	20	LEDs

En la producción de dispositivos que utilizan semiconductores inorgánicos como LEDs y celdas solares, el silicio cristalino es el material más utilizado seguido por el GaAs, sin embargo las principales dificultades para usar de forma masiva o en mayores superficies estas tecnologías no son técnicas sino económicas. Por ejemplo, tan solo para fabricar el silicio se necesita llevar a cabo el crecimiento del cristal con condiciones especiales de alto vacío y control de contaminación que evita impurezas en el material, estas condiciones solo pueden ser controladas en un cuarto limpio (clean-room) que tiene un costo muy elevado. A nivel del cristal de silicio para aplicaciones en LEDs aún se tiene una deficiente extracción de luz, mas sin embargo ya son fuentes más eficientes que otras tecnologías [35].

Una propuesta tecnológica de menor costo de fabricación se viene desarrollando ampliamente y se basa en el uso de semiconductores orgánicos, se considera que esta nueva tecnología ofrece ventajas sobre la inorgánica en algunos campos de la optoelectrónica donde se destaca su aplicación sobre superficies grandes y dispositivos flexibles. Otro factor importante es que se pueden sintetizar una amplia variedad de estos materiales, por lo tanto el posible uso de esta tecnología permite crear fuentes con mejor color de emisión y mejores eficiencias de conversión de energía [36].

1.1.2 Semiconductores orgánicos.

Los semiconductores orgánicos son moléculas que están basados en átomos de carbón enlazados, en particular, los átomos dentro de una molécula del semiconductor orgánico están unidos por enlaces simples y dobles alternados (sistema π -conjugados). Los materiales semiconductores orgánicos principalmente constan de hidrocarburos (anillos aromáticos y/o dobles enlaces conjugados) cuya estructura principal está construida a partir de una sola molécula que consta de un átomo de carbono (C) unido a átomos de hidrógeno (H), además pueden contener heterouniones con nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), entre otros elementos. El tipo de enlace que presentan los semiconductores orgánicos son las que le brinda las propiedades opto-electrónicas [37].

Debido a su configuración ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) los átomos de carbono por lo general forman orbitales híbridos (sp^3, sp^2 y sp) donde cada átomo tiene cuatro electrones de valencia. Para los sistemas electrónicos la hibridación sp^2 tiene mayor interés ya que esta configuración produce cadenas de sistemas π extensas que contienen electrones deslocalizados. [38].

La Figura 5a muestra una representación sencilla de la hibridación sp^2 , este consta de tres orbitales sp^2 que mantienen un ángulo de 120° entre sí situados en un plano horizontal y un orbital P_z perpendicular al plano. De este arreglo resulta un orbital de enlace totalmente ocupado σ y un orbital desocupado energéticamente más alto llamado anti-enlace σ^* que determinan la geometría básica de la molécula [39], además los orbitales P_z perpendiculares al plano pueden superponerse para construir los orbitales ocupados de enlace π y orbitales desocupados anti-enlace π^* como se muestra en figura 5b. La superposición de los orbitales atómicos P_z es mucho más pequeña en comparación con el solapamiento σ pero también estabiliza la molécula [40].

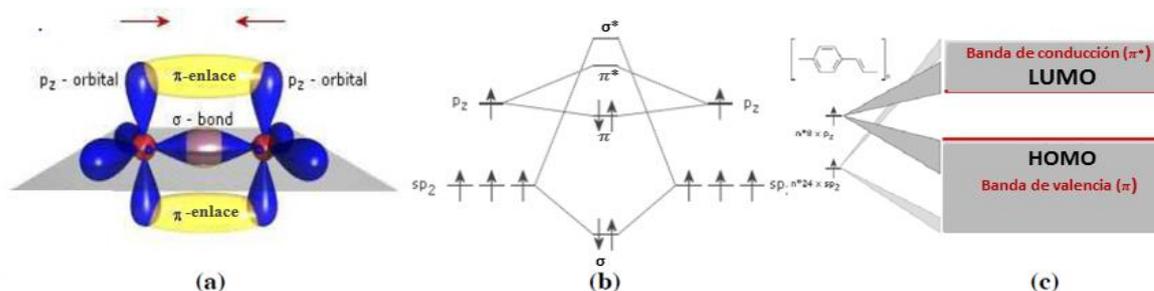


FIGURA 5: a) Esquema de la hibridación sp^2 , b) Formación de los orbitales de enlace (σ y π) y anti-enlace (σ^* y π^*) debido a la hibridación sp^2 , c) Representación del orbital molecular más alto en la banda de valencia (HOMO) y el orbital más bajo en la banda de conducción (LUMO) [38].

En los semiconductores orgánicos la banda prohibida se define como la diferencia de energía entre el orbital molecular más bajo desocupado LUMO y el orbital molecular más elevado ocupado HOMO como se ilustra en la figura 5c. Desde el punto de vista macroscópico la estructura de bandas en los semiconductores orgánicos es similar a la de los inorgánicos. La banda de valencia esta normalmente llena por electrones y la banda de conducción esta normalmente libre de electrones (llena de huecos).

Muchos compuestos orgánicos tienen electrones no enlazantes n que también pueden conducir a un tipo de transición tal como se ilustra en la figura 6 donde se señala los niveles energéticos de los orbitales moleculares y las transiciones electrónicas permitidas con estos materiales.

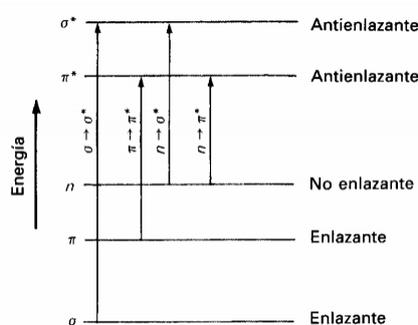


FIGURA 6: Esquema de los niveles energéticos de los orbitales moleculares π , σ y n con las transiciones electrónicas permitidas.

Como se puede ver las transiciones σ - σ^* son energéticamente muy elevados y no es posible que se lleven a cabo por excitación con luz visible al igual que n - σ^* , mientras

que las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ son de menor energía y pueden llevarse a cabo por excitación con luz visible [41].

En general, la diferencia de energética entre HOMO y LUMO está directamente relacionada con el sistema π conjugado y la presencia de heteroátomos. En la figura 7 se muestra como la brecha energética disminuye para un mayor número de anillos aromáticos (compuesto orgánico cíclico con enlaces π conjugados) siendo alrededor de 8 eV para un solo anillo de benceno y reduciéndose a 3 eV para un pentaceno (5 anillos fusionados). Por lo tanto, los niveles efectivos HOMO-LUMO así como el band gap pueden ser modificados mediante la adición, sustitución o eliminación de unidades moleculares del material orgánico. A su vez la reducción del band gap influye en que las propiedades de absorción o emisión de luz ocurran en el rango visible del espectro electromagnético ya que dependen en gran medida de las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ de los electrones entre el HOMO y el LUMO de la molécula [42].

En referencia al peso molecular existen dos tipos de materiales semiconductores orgánicos: polímeros y compuestos de bajo peso molecular. Las propiedades optoelectrónicas no suelen verse afectadas por la naturaleza de su peso molecular, sin embargo la principal diferencia entre ellos es en cuanto a su procesamiento para la formación de películas delgadas, los compuestos de bajo peso molecular por lo general son depositados por evaporación a un alto vacío mientras que los poliméricos se depositan por procesos como spin-coating o impresión (Doctor blade), estos últimos son métodos más fáciles de depósito porque se realizan en condiciones ambientales y son más económicos en comparación con un sistema de evaporación a alto vacío.

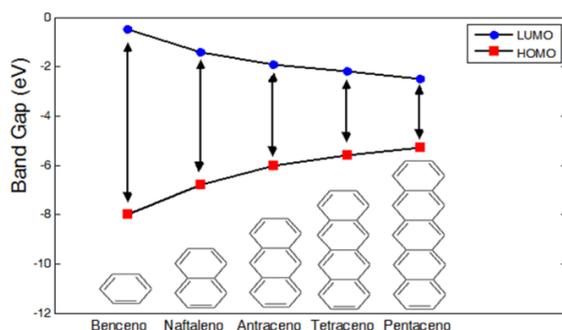


FIGURA 7: Dependencia del band gap de diferentes poliacenos con el aumento del número de anillos aromáticos, la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO disminuye al aumentar el número de anillos.

1.1.3 Fotoluminiscencia y electroluminiscencia en semiconductores orgánicos.

La fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) se debe a la absorción de radiación electromagnética en donde un electrón se excita pasando de su estado fundamental a un nivel energético superior, luego el electrón puede decaer radiativamente en dos posibles situaciones. Si la emisión ocurre únicamente mientras dura el estímulo que provoca la excitación de los electrones se denomina fluorescencia que es un proceso extremadamente rápido del orden de 1 a 10 ns, en cambio sí es un proceso más lento (mayor a 100 ns) donde la emisión ocurre aun en ausencia del estímulo es denominado fosforescencia.

La electroluminiscencia EL es un fenómeno ópticoeléctrico en el cual un material emite luz en respuesta a un campo eléctrico y una corriente eléctrica. En el caso de semiconductores orgánicos es el resultado de la recombinación radiativa de electrones y huecos en el material, los electrones excitados liberan energía en forma de fotones o calor dependiendo del estado excitado en que se encuentre [29].

Con respecto a la orientación del spin (\uparrow y \downarrow) de dos electrones, en general hay cuatro posibles estados que se representan con sus números cuánticos S y M_S y se simbolizan en la figura 8, si los números cuánticos $S=0$ y $M_S=0$ los electrones tienen el spin invertido y el estado excitado es llamado singulete, pero si el número cuántico S es igual a 1 el estado excitado es llamado triplete en este caso los electrones excitados tienen la misma orientación del spin que el electrón en el estado fundamental. Los electrones en estados tripletes no pueden decaer a su estado fundamental, deben pasar primero al estado singulete (giro del spin) siguiendo con el principio de exclusión de Pauli y así poder decaer al estado basal, este proceso es el responsable de que algunos materiales presentes fosforescencia, sin embargo es más probable que estos electrones se relajen en forma de calor y no en luz tanto en la excitación fotoluminiscente como electroluminiscente. Por otra parte los electrones en estado singulete pueden decaer a su estado fundamental directamente provocando la fluorescencia [22].

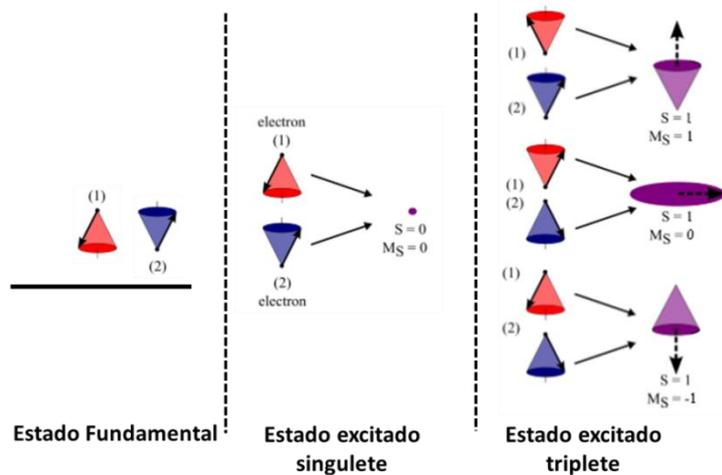


FIGURA 8: Representación de la orientación del spin a través de los números cuánticos S y M_S de los electrones en los estados: fundamental, singlete y triplete.

1.2. Dispositivos OLEDs.

Los Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs) son dispositivos de película delgada cuya capa emisora de luz está formada por un polímero o compuestos de bajo peso molecular que son capaces de convertir energía eléctrica en luz (electroluminiscencia) cuando se sitúan entre dos electrodos entre los cuales se aplica una diferencia de potencial. La primera observación de electroluminiscencia en materiales orgánicos ocurrió en los años 50 por Bernanose y sus colaboradores [43], posteriormente se logró la emisión de luz en cristales de antraceno en la década de los 70, sin embargo, como ya se mencionó se considera que el nacimiento de los OLEDs se dio en 1987 cuando Tang y VanSlyke reportaron un trabajo donde obtuvieron luminancias entre 100 a 1000 Cd/m^2 para un voltaje de operación inferior a 10 V [18].

Las capas del OLED son de grosores nanométricos lo que les da su apariencia delgada y la posibilidad de depositarse sobre sustratos flexibles, además emiten en toda su superficie lo que los diferencia de los LED que son fuentes puntuales de luz. Esta diferencia motiva la predicción de que los OLEDs no reemplazarán a los LEDs inorgánicos sino que encontrarán aplicaciones completamente nuevas como por ejemplo display de teléfonos o pantallas flexibles [17].

1.2.1 Funcionamiento de OLEDs

La más sencilla estructura que se puede construir de un dispositivo OLED se representa esquemáticamente en la figura 9, este consta de una capa activa (EML por sus siglas en inglés) intercalada entre dos electrodos: el cátodo tiene una función de trabajo Φ_w^c con valor cercano al nivel LUMO de la capa activa lo cual le otorga la propiedad de inyectar electrones al dispositivo mientras que el ánodo inyecta huecos al OLED y su valor de función de trabajo Φ_w^A es cercano al nivel HOMO de la capa emisora [44]. Los portadores de carga se inyectan desde ambos electrodos viajando a través del LUMO y HOMO de la capa orgánica impulsados por el campo eléctrico generado por los electrodos y se recombinan al encontrarse dentro de la capa emisora.

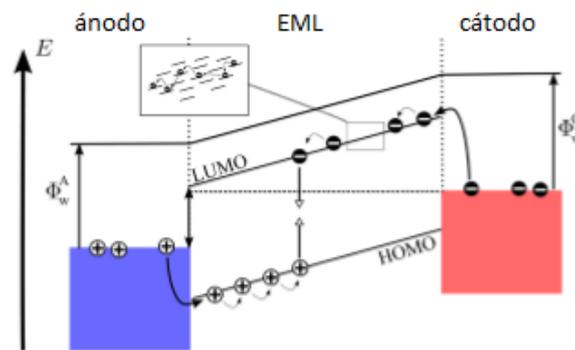


FIGURA 9: Diagrama de energía HOMO y LUMO de los materiales que conforman un OLED con estructura básica [22].

La recombinación consiste en la creación de un excitón (par electrón-hueco) el cual decae radiativamente liberando energía en forma de luz. La posición de la recombinación dentro de la capa activa depende de las movilidades de los dos tipos de cargas en el material orgánico.

Para mejorar la inyección de electrones y huecos desde los electrodos hasta la capa activa se usa una capa de transporte de huecos (HTL por sus siglas en inglés) y una capa de transporte de electrones (ETL por sus siglas en inglés), las capas mejoran el contacto con los electrodos y minimizan las pérdidas de portadores de carga. Tang demostró que utilizando la estructura ánodo/HTL/EML/ETL/cátodo ilustrado en la figura 10 se obtienen mejores resultados de eficiencia en comparación de una estructura básica [22].

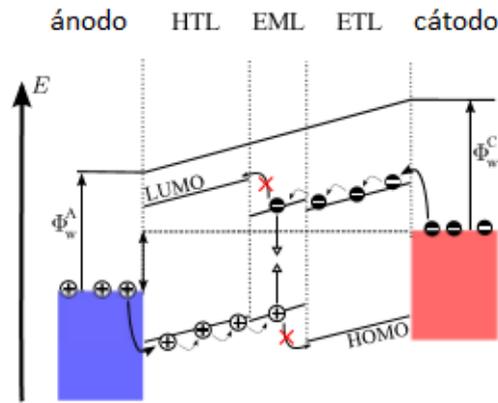


FIGURA 10: Estructura de un OLED con capas de transporte de huecos HTL y capa transportadora de electrones ETL. La recombinación ocurre en la capa activa EML [22].

Debido al alto valor de LUMO de la HTL, los electrones se enfrentan a una barrera de energía que evita su penetración en la HTL. Los huecos inyectados pueden fácilmente superar la baja barrera HOMO del EML pero no la barrera energética del HOMO de la ETL. Por consiguiente, tanto huecos como electrones quedan atrapados en la capa EML provocando que la zona de recombinación de este tipo de estructura puede limitarse eficazmente a la capa de emisión y de igual forma evitar procesos de recombinación en los electrodos [40].

1.2.2 Tipos de OLEDs.

Hoy día existen diferentes tecnologías OLEDs que dependen del tipo de componentes orgánicos utilizados. Los OLEDs se clasifican principalmente en los que su capa activa es un polímero (POLED) o SMOLED cuya capa activa es un compuesto de bajo peso molecular. En la tabla 3 se compara algunas de sus propiedades [30].

A su vez los OLEDs se dividen en otras categorías de acuerdo con su arquitectura y proceso de fabricación de las cuales se pueden mencionar; PMOLEDs (OLEDs de Matriz Pasiva) que tienen tiras de cátodo, capas orgánicas y tiras de ánodo. Las tiras del ánodo están en dirección perpendicular a una configuración de tiras de cátodo, las intersecciones del cátodo y el ánodo forman los píxeles donde la luz es emitida, son utilizados principalmente en pequeñas pantallas como las de teléfonos celulares [45]; AMOLEDs (OLEDs de Matriz Activa) tienen un circuito de conmutación basado en un

TFT (Transistor de Película Fina) entre el ánodo y la capa activa. La matriz TFT es en sí mismo el circuito que determina qué píxeles son encendidos para formar una imagen, estos OLEDs tienen aplicaciones en monitores de computadoras, televisores de pantalla grande y señales electrónicas o carteles [46]; TOLEDs son dispositivos que sólo tienen componentes transparentes (sustrato, cátodo y ánodo), lo que les da la ventaja de presentar una emisión “up and down” [47]; SOLED que utilizan una arquitectura de píxel novedosa que se basa en almacenar subpíxeles rojos, verdes y azules para mejorar la resolución de las pantallas y los WOLEDs dispositivos con emisión de color blanco [48].

TABLA 3: Comparación entre los OLEDs fabricados con polímeros y con compuestos de bajo peso molecular.

Tipo de OLED	SMOLED	POLED
Propiedades		
Preparación	Sublimación en alto vacío.	Spin coating (condiciones normales de laboratorio).
Ventajas	Control de pureza.	Procesos de fabricación económicos.
Desventajas	Se necesita sistema de vacío.	Impurezas e incompatibilidades de solubilidad.
Conductividad	Sin dopar < 10.8 S/cm	Similar.
Movilidad de carga (cm ² /Vs)	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	Mismo orden.
Voltaje umbral	4.5-6 V	2.5-3.5
Tiempo de vida	>10.000 h	Comparables excepto para el azul.

1.3. Diodos orgánicos emisores de luz blanca WOLEDs.

Los WOLEDs emiten luz blanca que es más brillante, más uniforme y más eficiente energéticamente que la emitida por las luces fluorescentes. El color blanco que emiten estos dispositivos se asemeja al color de la iluminación incandescente con coordenadas CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) cercanas al (0.33, 0.33). Además se pueden hacer en áreas grandes y podrían sustituir a las luces fluorescentes que se utilizan actualmente en los hogares y edificios (ver figura 11). Se espera además que con esta tecnología se puedan reducir potencialmente los costos de energía para el alumbrado [49].



FIGURA 11: Diferentes prototipos WOLEDs con aplicaciones para iluminación.

Los métodos de generación de luz blanca en OLEDs se clasifican generalmente en dos categorías: (a) conversión de longitud de onda y (b) mezcla de colores. En la conversión de longitud de onda, la emisión de un OLED azul o ultravioleta es absorbida por una o más sustancias luminiscentes como por ejemplo fósforo. La emisión combinada del OLED azul y el fósforo crea un amplio espectro de emisión generando luz blanca. El método anterior también se presenta con los LED para generar luz blanca. Tanto para el OLED como LED el aspecto del color con esta técnica generalmente es un blanco azulado [16].

La mezcla de color es sin embargo el método más común para la generación de luz blanca en el diseño OLED. Hay una serie de técnicas de mezcla de color todas caracterizadas por tener múltiples emisores en un solo dispositivo y presentan coordenadas CIE cercanas a (0.33, 0.33). En la figura 12 se muestran ejemplos de algunas de las técnicas más comunes; la estructura correspondiente a la figura 12a es un WOLED tipo tándem basada en tres capas emisoras: verde, rojo y azul [24]; la figura 12b consiste en una mezcla de copolímeros, generalmente formado por un donador azul y un aceptor rojo/naranja [50]; La figura 12c es una estructura con EML dopada con diferentes colorantes [51]. Otra técnica no mostrada en la figura pero que se desarrolla más adelante consiste en emisores complejos bimoleculares que producen estados excíplex para ampliar el espectro de emisión [52].

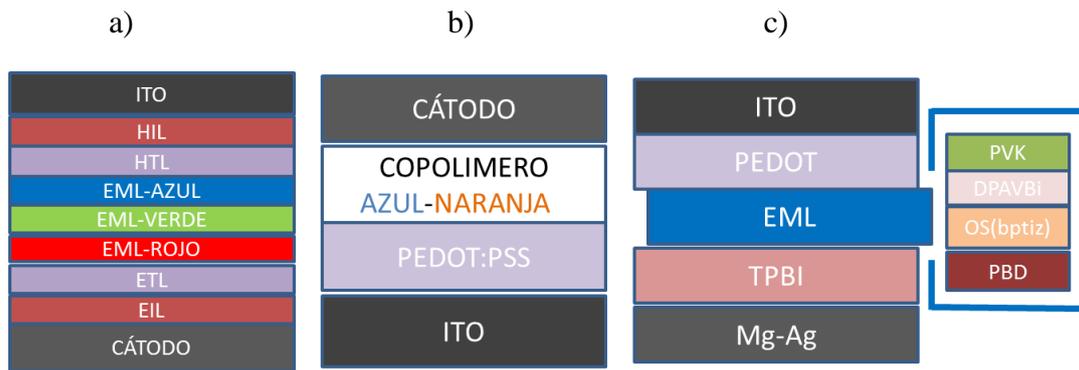


FIGURA 12: Diferentes estructuras WOLEDs: a) Estructura tándem, consta de capas inyectoras de electrones y huecos HIL y EIL además de capas trasportadoras de huecos y electrones HTL y ETL y los tres polímeros con emisión en rojo, verde y azul; b) Estructura de copolímeros con una mezcla de EML color azul y EML naranja; c) Estructura de WOLED con una EML dopada con diferentes colorantes.

1.3.1 Emisión de luz blanca por la técnica del exciplex.

Como se discutió anteriormente la emisión de luz en un OLED es debido a la recombinación de electrones y huecos en una capa emisora inyectados desde los electrodos. En este tipo de dispositivos los espectros de electroluminiscencia (EL) se acercan al espectro de fotoluminiscencia (PL) de la capa EML [53].

Existe un tipo de OLED en el que se usan dos materiales semiconductores para generar la emisión en vez de una sola capa EML, generalmente uno de los materiales semiconductor es electro-aceptor A y el otro electro-donador D, al menos uno de los dos materiales (mayormente el donador) funciona por si solo como EML. En este tipo de OLED la emisión se debe a la formación de un par electrón-hueco en la interfaz de los dos materiales usados donde el hueco se encuentra en el HOMO de uno de los semiconductores orgánicos y el electrón en el LUMO del otro semiconductor, este fenómeno es conocido como exciplex. La emisión en este tipo de arquitecturas hacen que los espectros de EL tiendan a incrementar su ancho de banda en comparación con los espectros por separado de cada uno de los semiconductores utilizados lo cual los hace una buena opción de arquitectura para obtener OLEDs blancos porque por lo general el ancho del espectro de emisión cubre longitudes de onda de todo el visible (condición necesaria para obtener luz blanca) [54].

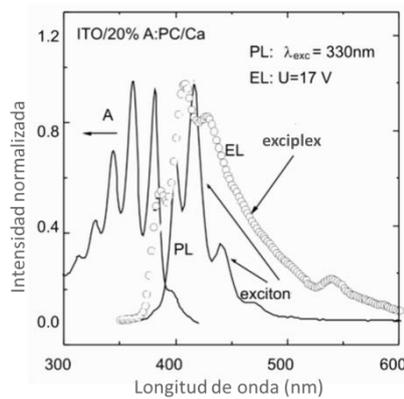


FIGURA 13: Espectros de: absorción (A), electroluminiscencia (EL) y fotoluminiscencia (PL) de un dispositivo OLED con la estructura ITO/20% Antraceno/Polycarbonato/Calcio [55].

En la figura 13 se presentan los espectros de absorción A, de PL y EL de un OLED por la técnica del exciplex realizado por Chao C et al, en este trabajo se muestra como el espectro de EL es mucho más ancho con respecto al espectro PL debido a la generación de estados exciplex en la interfaz de dos materiales orgánicos. En esta estructura el espectro PL comprende un rango entre los 400 a 480 nm debido a los excitones generados en las capas emisoras. Cuando se aplica una diferencia de potencial en los electrodos las cargas son inyectadas a las películas de antraceno y polycarbonato y en la interfaz se forman exciplex evidenciando un ensanchamiento del espectro de emisión y un desplazamiento hacia el infrarrojo, tal como se señala en el espectro EL [55].

La figura 14 representa una estructura real de WOLED y como tres diferentes estados de emisión en conjunto contribuyen a la generación de luz blanca en estos dispositivos incluyendo la transición exciplex. En la parte izquierda de la figura se señala como los electrones que viajan en el LUMO de la capa PtL2CL se recombinan con los huecos que viajan en el HOMO de la capa m-MTDATA provocando la generación del exciplex. En el centro de la figura se representa la formación de excitones en capa de PtL2Cl y en la parte de la derecha se muestra que en la interfaz PtL2CL-PtL2CL la emisión ocurre por la formación de un excimero (estado excitado se genera en la interfaz de dos moléculas del mismo material) [56].

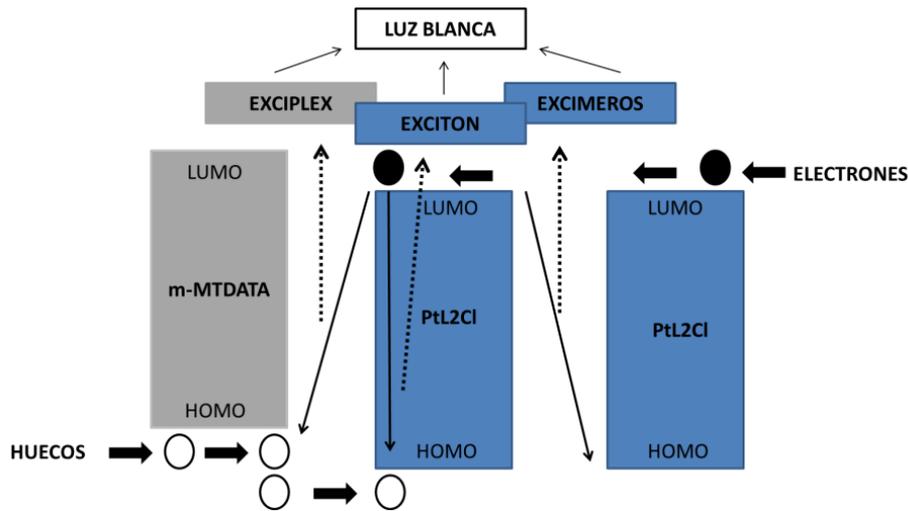


FIGURA 14: Posibles formas de emisión; 1) Emisión debido a la formación de un excitón (centro); 2) Emisión debido a la formación de un excímero (derecha); 3) Emisión debido al excíplex (izquierda) [56].

En la figura 15 se representa una de las condiciones necesarias para que puedan ocurrir las transiciones excíplex y tiene que ver con los niveles energéticos de las capas EML. En la estructura de la izquierda, los niveles LUMO de las moléculas M1 y M2 están al mismo nivel energético, del mismo modo ocurre con los niveles HOMO; cuando se genera un campo eléctrico entre los electrodos, los electrones en estados singlete (línea roja) y triplete (línea verde) que inicialmente están en el LUMO de M2 pasan al LUMO de M1 y se recombinan con los huecos que está en el HOMO de M2; en este caso las "transiciones excíplex" (indicadas con cruces en negrilla) tienen menor probabilidad de que ocurran porque la diferencia de energía que hay entre el electrón de la molécula M2 y el hueco de la molécula M1 es mayor en comparación con la brecha energética entre el LUMO y HUMO en M1.

Ahora, en la parte derecha de la figura 15 se muestra que los niveles HOMO y LUMO son diferentes para M1 y M2. En esta estructura pueden ocurrir las transiciones transversales (excíplex) porque el tiempo de recombinación es mucho mayor; tanto electrones como huecos deben pasar una barrera adicional (ΔE) dando la posibilidad para la acumulación de carga en la interfaz obligando a los electrones y huecos a saltar a niveles de energía de moléculas vecinas [57].

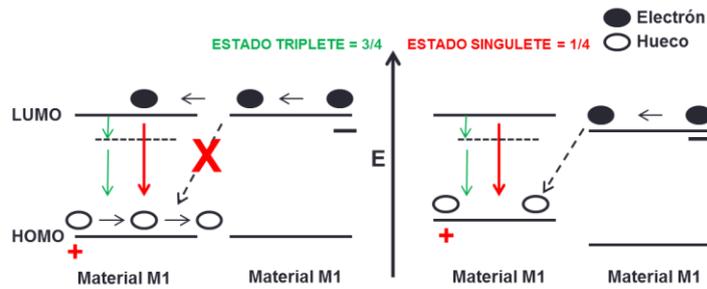


FIGURA 15: Diagrama de energía de dos materiales M1 y M2 de diferente material con niveles HOMO-LUMO similares (izquierda); dos moléculas de diferente material pero con niveles HOMO-LUMO diferentes, con mayor probabilidad de que ocurra el exciplex (derecha).

Además de los niveles HOMO y LUMO de las capas EML otros factores importantes influyen en la acumulación de carga tanto de huecos como electrones en la interfaz y por tanto en la formación del exciplex, estos factores son: espesor de las capas EML, voltaje aplicado y las propiedades de movilidad de carga de los materiales que conforman el OLED.

En la figura 16a se presenta un ejemplo de como el espesor de una de las capas EML tiene efecto en la formación del exciplex. Aquí se presentan los espectros de electroluminiscencia en función con el espesor de una capa de NPD que funciona como una de las capas EML, la estructura utilizada fue (ITO/PTA/NPD/Zn(TSA-BTZ)₂/Al:Ca), en esta estructura con el espesor más bajo de NPD(8nm) la emisión observada es de un solo pico de emisión alrededor de 600 nm correspondiente a la emisión del Zn(TSA-BTZ)₂ (línea 1), mientras que para valores mayores de espesor (15, 30 y 45 nm) aparecen otras bandas de emisión y el espectro es más ancho atribuido a la formación de exciplex en la interfaz NPD/Zn(TSA-BTZ)₂ [58]. Una capa muy gruesa o delgada hará que los portadores de carga deban recorrer una mayor o menor longitud dentro de los materiales y a su vez puedan encontrarse con los portadores de carga contraria en la interfaz.

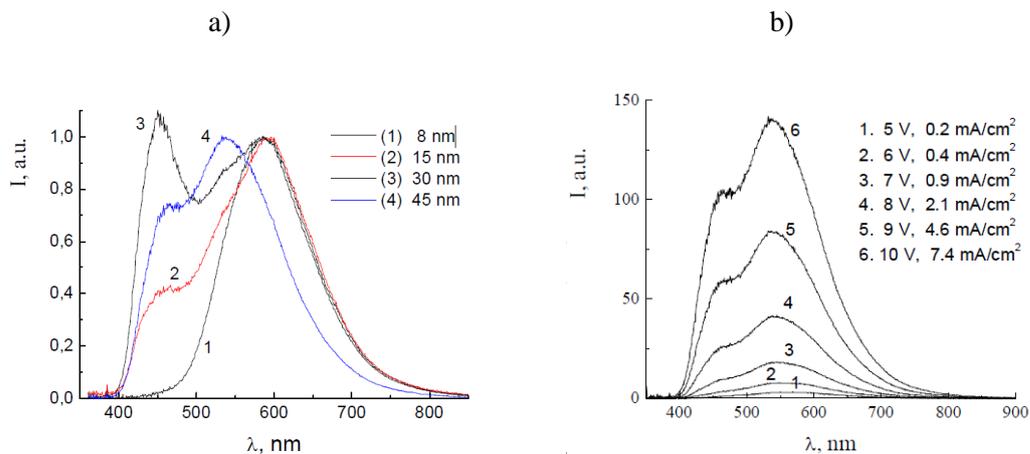


FIGURA 16: a) Espectros de emisión de las estructura ITO/PTA/NPD/Zn(TSA-BTZ)₂/Al:Ca variando el grosor de NPD. b) Espectro de emisión de la misma estructura variando el voltaje de operación [58].

Con la misma estructura (ITO/PTA/NPD/Zn(TSA-BTZ)₂/Al:Ca) y fijando el valor del NPD en 15 nm se comparan los espectros de emisión variando el voltaje aplicado, los espectros de emisión de este experimento se muestra en la figura 16b, aquí se observa que el espectro va aumentando su intensidad así como el ancho de banda a medida que aumenta el voltaje suministrado, esto se debe a que a un mayor voltaje hay mayor concentración de portadores de carga en la interfaz PTA/NPD y a su vez mayor probabilidad de que se generen estados exciplex.

1.4 Caracterización de WOLEDs.

En esta sección se presenta una descripción de las magnitudes físicas usadas para la caracterización de los WOLEDs. Dichas magnitudes se basan en los campos de la radiometría y fotometría.

1.4.1 Variables radiométricas y fotométricas.

William Herschel descubrió la porción infrarroja del espectro electromagnético y a J. W. Ritter se le atribuye el descubrimiento de la radiación ultravioleta a principios del siglo XIX [59]. Estos descubrimientos complicaron los métodos de medición de la luz ya que en algunos casos es necesario incluir todo tipo de radiación electromagnética en una medición física mientras que en otros sólo estamos interesados en aquella porción

de la radiación que el ojo puede observar. De manera que se estableció la radiometría para efectuar mediciones en todo el espectro electromagnético y la fotometría para medir sólo aquella porción del espectro visible a la cual responde el ojo humano (ver figura 17) [60].

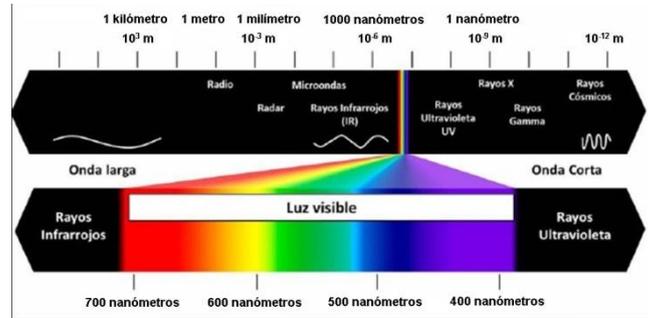


FIGURA 17: Espectro electromagnético.

La medida fundamental de radiometría es el flujo radiante ϕ_r , que es la energía Q_r que se transfiere a través de una superficie o región del espacio por unidad de tiempo. Todas las demás cantidades radiométricas se deducen del flujo radiante ϕ_r . Es decir, intensidad radiante I_r , se define como flujo radiante por unidad de ángulo sólido [$Wd\Omega$]. La irradiancia E_r es el flujo radiante por unidad de área y radiancia L_r es el flujo radiante por unidad de área por unidad de ángulo sólido. La figura 18 permite comprender mejor el significado de cada una de estas magnitudes y la relación que guarda con las variables fotométricas.

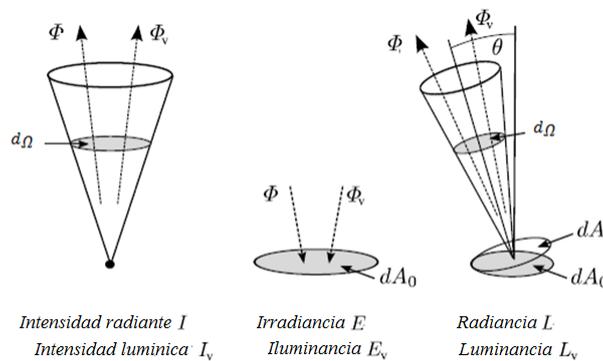


FIGURA 18: Ilustración esquemática de la definición de las magnitudes radiométricas y fotométricas, ϕ_r flujo radiante, ϕ_v flujo luminoso, elemento de ángulo sólido d , elemento de la zona en el plano dA_0 y el elemento del área proyectada dA .

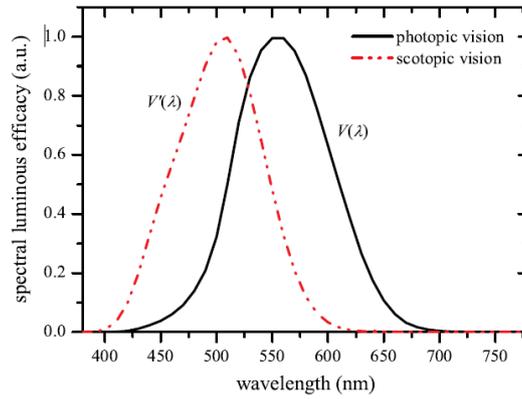


FIGURA 19: Función de eficacia luminosa para fotometría.

Las cantidades fotométricas pueden ser fácilmente derivadas de las radiométricas a partir de la función de eficacia luminosa que se muestra en la figura 19 y la ecuación (1).

$$X_v = k_m \int_{380}^{780} X_r V(\lambda) d(\lambda) \quad (1)$$

Donde $V(\lambda)$ es la función de luminosidad espectral dictada por la comisión internacional de iluminación CIE, X_v representa las variables fotométricas, X_r las cantidades radiométricas y k_m el factor de conversión entre magnitudes fotométricas y radiométricas, su valor estimado es 683 lmW^{-1} para una $\lambda = 555 \text{ nm}$.

En la tabla 4 se muestra la relación existente entre las variables radiométricas y fotométricas, se presenta sus unidades en el sistema internacional [61].

TABLA 4: Magnitudes fotométricas y su asociada variable radiométrica.

Magnitud fotométrica	Símbolo	Unidad S.I	Abreviatura	Magnitud radiométrica asociada
Energía lumínica	Q_v	Lumen•segundo	lm•s	Energía radiante Q_r Joules
Flujo luminoso	ϕ_v	Lumen=cd•sr	lm	Flujo radiante ϕ_r Watts
Intensidad luminosa	I_v	Candela=lumen/ángulo sólido	Cd	Intensidad radiante I_r Watts
Luminancia	L_v	Candela/metro ²	cd/m ²	Radiancia L_r Watts/m ²
Iluminancia	E_v	Lux=lumen/metro ²	Lx	Irradiancia E_r Watts/m ²

1.4.2 Patrón de emisión del OLED.

En la Figura 20 se muestra como la luz emitida de una fuente puede ser distribuida en el espacio en diferentes patrones. La figura 20a representa los emisores esféricos que tienen una emisión continua de flujo ϕ en todas las direcciones del espacio logrando que la intensidad radiante o luminosa sea constante. La figura 20b representa una emisión difusa ideal o emisión tipo lambertiano, en este patrón la intensidad radiante y luminosa es proporcional al coseno del ángulo θ . Se considera que es el tipo de emisión de los OLEDs. Los otros dos patrones figura 20c y d son el tipo de emisión que presentan los LEDs [62].

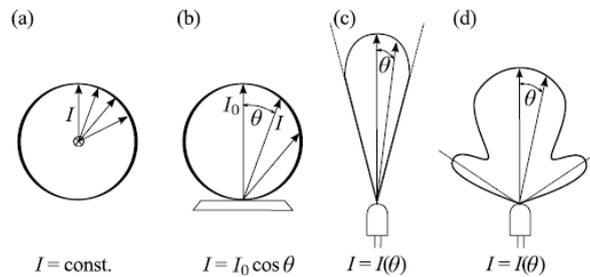


FIGURA 20: Diferentes patrones de emisión de las fuentes de luz: (a) Emisor esférico, (b) Emisor lambertiano (patrón de emisión de los OLEDs), (c) Emisor hacia adelante, y (d) Emisor con emisión patrón especial (patrón de emisión de los LED).

1.4.3 Cálculo de eficiencias de los OLEDs.

Asumiendo la aproximación de que los OLEDs tienen un patrón lambertiano se simplifican los cálculos de luminancia emitida por el dispositivo. Se puede calcular L_v por medio de las ecuaciones (2) y (3) (ver figura 21).

$$K_v = \frac{\phi_v}{\phi_r} = k_m \int_{380}^{780} \phi_v V(\lambda) d(\lambda) \quad (2)$$

$$P = \frac{l_v}{K_v} \iint \frac{\cos \theta_d \cos \theta_s}{h^2} dA_s dA_d \quad (3)$$

En la ecuación (2) K_v es la eficiencia luminosa que es una característica del espectro emitido de la fuente de luz donde los límites de integración corresponden al espectro visible. En la ecuación (3) A_s el área del sensor, A_d el área del OLED y P es la potencia detectada por un foto-detector a una distancia h . Asumiendo que $h \gg A_s, A_d$ entonces

$\cos \theta_d \approx \cos \theta_s \approx 1$. De manera que combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene [63]:

$$L_v \approx P \frac{K_v h^2}{A_s A_d} \approx \frac{K_v h^2 V_{out}}{R A_s A_d} \quad (4)$$

El valor V_{out} de la ecuación (4) es el voltaje de salida del sensor y R la responsividad reportada por fabricante. Una vez conocida la luminancia podemos hacer el cálculo de la eficiencia luminosa η_p de los dispositivos que viene dada por la razón entre el flujo luminoso emitido entre la potencia eléctrica consumida.

$$\eta_p = \frac{\Phi_v}{P} = \frac{L_v \pi}{J V} \quad (5)$$

La potencia eléctrica se mide a partir de la densidad de corriente J y el voltaje V aplicado al dispositivo. Otro parámetro importante para caracterizar los OLEDs es la eficiencia cuántica interna Φ que describe la tasa entre el número de electrones y huecos inyectados al dispositivo a razón del número de fotones generados:

$$\Phi = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{cargas inyectados}} \quad (6)$$

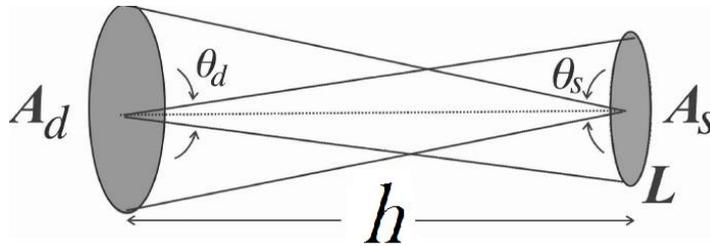


FIGURA 21: Esquema de la emisión del OLED y área de detección de un fotodetector [60].

Existe una variable en colorimetría que está asociada con el brillo de los colores llamada luminosidad también conocida como claridad del colores, es una propiedad de los colores que da una indicación sobre el aspecto luminoso del color estudiado: cuanto más oscuro es el color la luminosidad es más débil y viceversa. Esta variable está asociada con la luminancia tal como se muestra en la figura 22.

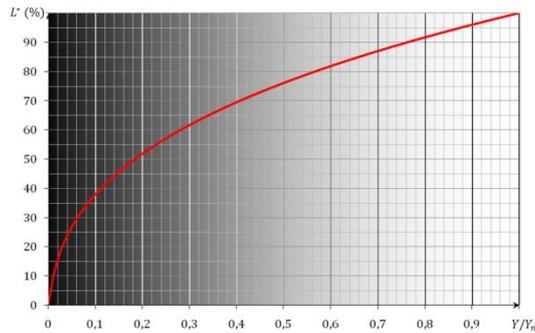


FIGURA 22: Curva de luminosidad CIE en función de la luminancia.

1.4.4 Coordenadas CIE 1931.

El color es un fenómeno psicofísico y la percepción de este es un juicio subjetivo, sin embargo se puede medir de varias formas por ejemplo: por igualación de color, medición por temperatura de color, colorimetría de triestímulos y medición espectrofotométrica, estas son las cuatro técnicas más usadas [64].

De las técnicas mencionadas anteriormente el más usado para determinar el color en el campo de la iluminación y en especial de los OLEDs es el método de colorimetría de triestímulos, específicamente mediante el cálculo de las coordenadas de cromaticidad CIE. La CIE que es la entidad superior en el campo de la iluminación y ha definido a lo largo de su historia diferentes sistemas para el cálculo del color, sin embargo para efectos de este trabajo se opta por utilizar el sistema CIE 1931. La razón para la preferencia del sistema CIE 1931 es que fácilmente es adaptable para aplicaciones de ingeniería debido a su análisis y naturaleza numérica y es la más usada a nivel mundial en investigación [65].

1.4.4.1 Funciones de armonización de Color CIE 1931 y coordenadas de cromaticidad.

En 1927, los físicos John Guild y David Wright juntaron casi un centenar de personas y realizaron un experimento para determinar cómo la persona promedio percibe el color con un ángulo de visión de 2 ° (similar a mirar una uña de la mano desde la distancia que abarca el brazo). En La figura 23 se muestra el resultado de dicho experimento, donde cada curva \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , son llamados funciones de armonización de color CIE

también son conocidos como funciones de igualación de color y representan los tres colores primarios de luz que las personas percibimos.

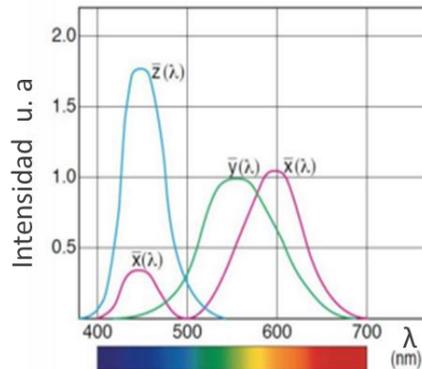


FIGURA 23: Funciones de amortización del color para un observador estándar 2 ° CIE 1931.

Cualquier color en el mapa de las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 (figura 24) se puede considerar como la mezcla de los tres colores primarios CIE, X, Y, Z, llamados valores triestímulos. El procedimiento CIE convierte la distribución de energía espectral de la luz de un objeto en un parámetro de brillo Y, y dos coordenadas de cromaticidad, x , y que mapean el color respecto al matiz y la saturación.

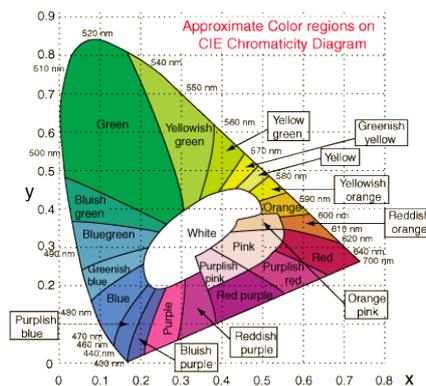


FIGURA 24: Mapa de cromaticidad CIE 1931.

El procedimiento para obtener las coordenadas de cromaticidad de un determinado objeto coloreado comprende lo siguiente [66]:

1. Medir su distribución de energía espectral $P(\lambda)$ en cada longitud de onda del visible.
2. Multiplicar $P(\lambda)$ por cada una de las tres funciones de armonización del color \bar{x} , \bar{y} y \bar{z} .
3. Hacer la sumatoria para obtener los tres valores triestímulos X, Y y Z en todo el espectro visible.

Estos tres pasos se resumen en las ecuaciones (7),(8) y (9):

$$X = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{x}d\lambda \quad (7)$$

$$Y = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{y}d\lambda \quad (8)$$

$$Z = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{z}d\lambda \quad (9)$$

4. Por ultimo se deben normalizar los valores triestímulos y de este modo obtener los valores de las coordenadas CIE 1931 x , y y z .

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (10)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (11)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (12)$$

Para determinar el color basta con saber las coordenadas de cromaticidad x y y puesto que z se puede obtener a partir de las otras coordenadas. En la silueta del mapa de color CIE se encuentran todos los colores posibles, una coordenada que este por fuera del mapa implica que es un color no existente.

1.4.5 WOLED ideal.

Debido a las diferentes técnicas y arquitecturas para fabricar OLEDs blancos, diferentes tipos de blancos pueden obtenerse para diferentes campos de aplicación y están relacionados con la temperatura del color. En cuanto a la estandarización básicamente se distingue entre el blanco frío (muy similar al generado por un LED 6000 K), blanco neutral y blanco cálido (más cercano a una bombilla incandescente 3000 K), los espectros de estos blancos se muestran en la figura 25. No es posible determinar cuál es el mejor blanco porque depende de la aplicación requerida y el consumidor, por ejemplo

un blanco frío o también el blanco neutral se prefieren en el Lejano Oriente y Asia, mientras que consumidores occidentales entre ellos México prefieren luz cálida [22].

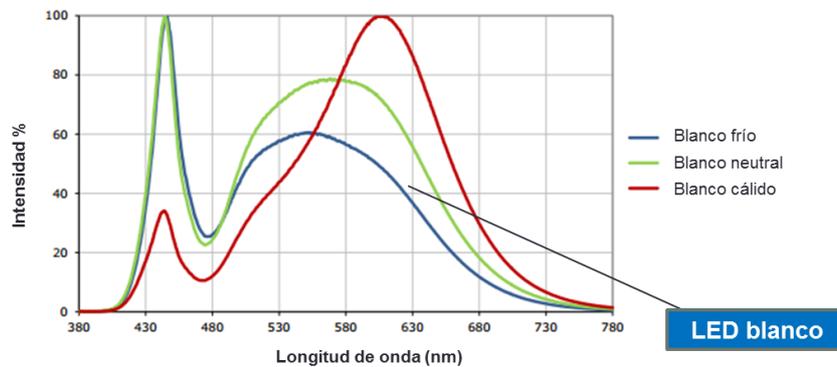


FIGURA 25: Espectros de emisión para diferentes tipos de blancos: neutral (verde), frío (azul) y cálido (rojo).

Sin embargo para aplicaciones en iluminación como alumbrado de los hogares y sitios de trabajo se recomienda un blanco cálido [67], el cual no es posible obtener con los LED de conversión de longitud de onda como ya se mostró en la figura 2 porque la contribución de longitudes de onda en el verde y rojo son mucho menores en comparación con las del color azul.

Con respecto al blanco que se obtiene con los OLEDs se encuentra que con los métodos de Tamden y polímeros dopados la emisión se asemeja al de un blanco frío y un blanco neutral, mientras con el exciplex se parece a un blanco cálido como se ilustra en la figura 26 lo cual lo hace interesante para las aplicaciones anteriormente descritas.

En terminos de iluminación se espera que una fuente de luz blanca tenga unas coordenadas alrededor de $x = 0.33$ y $y = 0.33$ o estar dentro de la zona de blancos ilustrado en el mapa deromaticidad CIE [66].

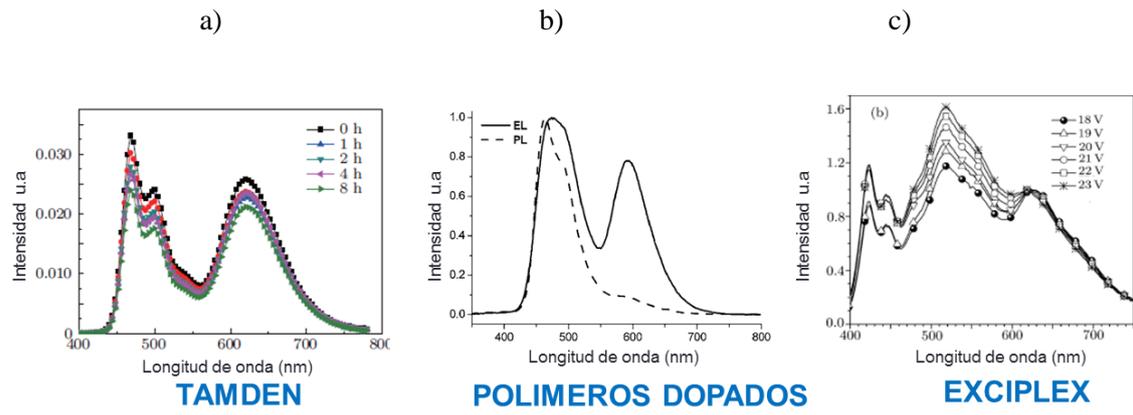


FIGURA 26: Espectros características de emisión de diferentes WOLEDs fabricados con diferentes técnicas, a) Tamden [25], b) Polímeros dopados [24] y c) Exciplex [26].

Capítulo II

2. Desarrollo experimental.

En el presente capítulo se presenta el proceso de fabricación y caracterización de un WOLED en los laboratorios de materiales y espectroscopia del GPOM. Para obtener la emisión blanca se propone dos estructuras tipo exciplex en las que la emisión se genera debido a la recombinación de electrones y huecos en la interfaz de dos diferentes materiales orgánicos. La capa de transporte de huecos HTL fue depositada por centrifugación (sping coating) los demás materiales fueron depositados por evaporación a alto vacío. Los dispositivos fabricados fueron caracterizados a través de sus espectros de emisión, curvas J-V y coordenadas de iluminación CIE.

2.1 Estructuras propuestas.

- Primera estructura sin capa inyectora de electrones:

En la figura 27 se presenta el diagrama de la primera estructura propuesta para obtener un WOLED, dicha estructura es ITO/PEDOT:PSS/MM/Ca-Ag. Aquí se utilizó el ITO como ánodo, el PEDOT:PSS como HTL, MM como ETM y Ca-Ag como cátodo.

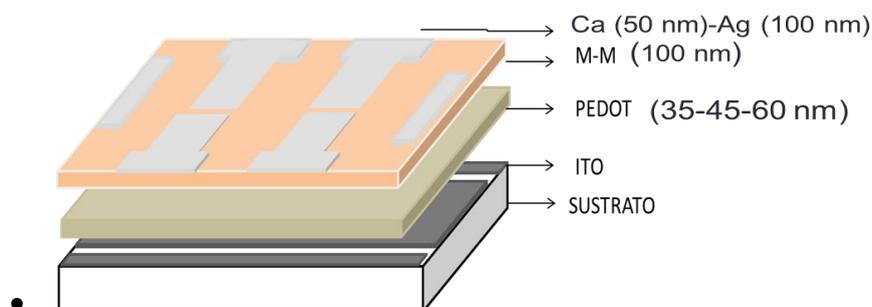


FIGURA 27: Estructura de WOLED 1 ITO/PEDOT:PSS/MM/Ca-Ag.

Para delimitar el área activa de los dispositivos se realizaron patrones sobre el ánodo tal como se muestra en la figura 28. La figura 28a corresponde al patrón del óxido de indio y estaño (ITO por sus siglas en inglés) cuya función de trabajo es alrededor de 4.7 eV, el material es transparente y ampliamente utilizado como electrodo debido a su alta eficiencia para la inyección de huecos [68]. La figura 28b corresponde al patrón del cátodo que se describe más adelante.

Previo al depósito de la capa transportadora de huecos HTL el sustrato (con ITO) recibe un proceso de limpieza con acetona o etanol en un baño de ultra sonido Cole-Parber 8892 con el fin de eliminar contaminantes y dejar el sustrato lo más limpio posible.

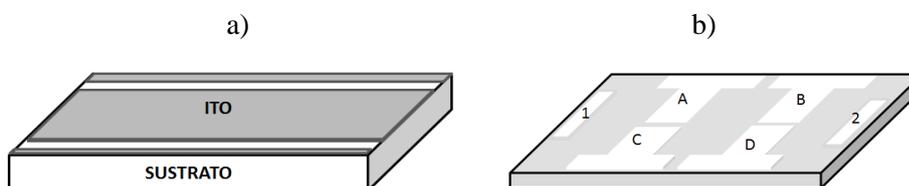


FIGURA 28: a) Oxido de indio y estaño (ITO) depositado sobre un sustrato altamente transparente, b) Patrón usado para evaporación del calcio y plata.

Una vez se da el baño ultra sónico el sustrato se deja en parrilla o horno alrededor de 5 h con una temperatura de 85 °C para evaporar los residuos de disolventes empleados en el proceso de limpieza. Posteriormente los sustratos pasan por un tratamiento de plasma UV (modelo DUO 1.3 marca PFEIFFER) por 10 min. Este último proceso permite que la capa de transporte de huecos pueda adherirse más fácilmente al sustrato.

Para la capa transportadora de huecos HTL que se emplea el polímero Poli (3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonado comúnmente llamado PEDOT:PSS (figura 29a) adquirido por la compañía Clevios, es un polímero con un nivel HOMO entre 4.9 y 5.2 eV además posee alta movilidad de carga arriba de 1000 S/cm [69]. El material se depositó por el método de spin coating a diferentes velocidades empleando una cantidad de 35 μ l por cada sustrato, previo al depósito el polímero es filtrado para eliminar algún grumo o aglomerado del material. La medición del grosor de las películas se hace por medio del microscopio de fuerza atómica AFM Nanosurf EasyScan.

Luego de la HTL se deposita una capa orgánica electro-donadora (que también cumple el papel de capa EML) de bajo peso molecular por medio de la técnica de evaporación a alto vacío. La evaporadora está dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada de N₂ de la compañía Angstrom Engineering. La capa orgánica es N-(4-Ethynylphenyl) carbazole-d4 (6-d4) que para este trabajo es denominada MM y es un nuevo material derivado del carbazol (figura 29b) sintetizado por un grupo colaborador del GPOM.

a)

b)

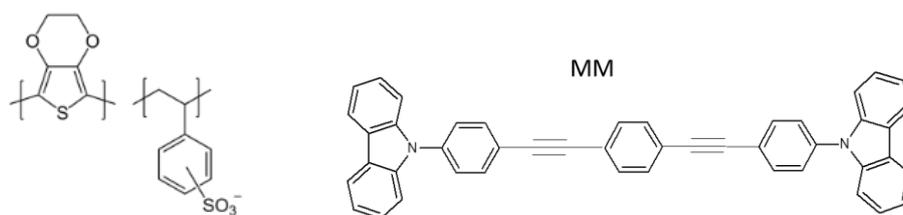


FIGURA 29: a) Estructura química del PEDOT:PSS usado como capa HTL, b) Nueva estructura química derivada de carbazol usada como capa activa EML.

El material MM muestra un ancho espectro de fluorescencia PL en estado sólido (indicado en el siguiente capítulo), el material tiene un mínimo rendimiento cuántico de 0.28, band gap de 3.06 eV con nivel LUMO en 2.54 eV y nivel HOMO en 5.6 eV. Vale la pena mencionar que el compuesto no se había probado en dispositivos OLEDs sin embargo se considera como un buen material para ser usado como capa activa en dispositivos opto-electrónicos.

Luego del depósito de la capa orgánica de MM se deposita también por evaporación el cátodo cuya función es inyectar electrones al dispositivo, este electrodo es una combinación de dos metales: calcio (Ca 50 nm) y plata (Ag 100 nm) con funciones de trabajo de 2.8 y 4.7 eV respectivamente. La Ag sólo cumple la función de cubrir al Ca, por lo que la función trabajo del cátodo corresponde al Ca el cual es muy próximo al nivel LUMO de MM por lo que se espera que la inyección de electrones sea de alta eficiencia. El cátodo se deposita usando el patrón que se señala en la figura 2.2b, donde A, B, C y D representan las áreas de emisión de los WOLEDs cuyo valor es de 0.09 cm², las zonas 1 y 2 son las áreas que contienen solo la capa de ITO para el contacto con el ánodo.

- Segunda estructura con capa inyectora de electrones:

La segunda estructura propuesta es similar a la estructura del WOLED-1 con la adición de una delgada capa de LiF que favorece la inyección de electrones desde el cátodo a la capa activa además funciona como una capa acopladora entre los niveles energéticos de la capa orgánica y el cátodo [70]. La estructura general será entonces ITO/PEDOT:PSS/MM/LiF/Ca-Ag como se ilustra en la figura 30, la capa de fluoruro de litio (LiF) se deposita por evaporación a alto vacío, el grosor de la capa de LiF es de 5 nm.

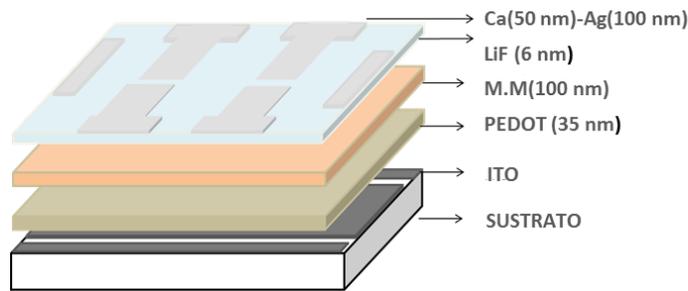


FIGURA 30: Estructura de WOLED 2 ITO/PEDOT:PSS/MM/LiF/Ca-Ag.

2.2 Caracterización de los WOLEDs

Todos los procesos aquí descritos se hacen dentro de atmosfera de N_2 debido a que los dispositivos contienen calcio y este reacciona con el oxígeno haciendo que los dispositivos se degraden en pocos minutos.

2.2.1 Graficas J-V

Para comprobar el funcionamiento de los dispositivos se conectan a la fuente medidor voltaje-corriente Keithley, la cual se configura como fuente de voltaje y éste se incrementa paulatinamente hasta que se logre visualizar la emisión.

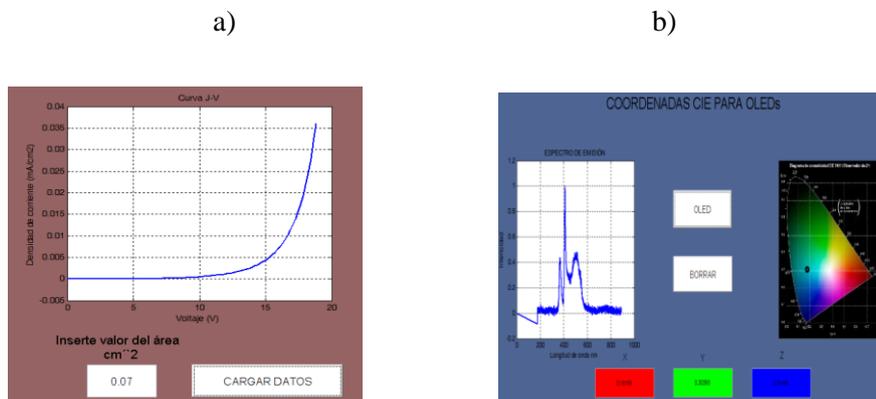


FIGURA 31: a) Imagen de interfaz en Matlab para el cálculo de curva J-V, b) Imagen de interfaz en Matlab para cálculo de coordenadas CIE.

Con la fuente Keithley 2450 se toman las curvas I-V (corriente-voltaje) de los dispositivos. Se hace un barrido de voltaje desde 0 hasta 20 V y se obtienen los valores de corriente para posteriormente graficar la curva J-V. Se creó una interfaz en Matlab donde el usuario elige la base de datos I-V y el área de emisión, el programa arroja

automáticamente la gráfica de curva J-V como se ilustra en la figura 31a. El código del programa se indica en el anexo A.

2.2.2 Espectros de emisión y coordenadas CIE

Los espectros de emisión de los OLEDs son medidos con el espectrofotómetro Oceans Optics USB4000, la emisión se mide variando el voltaje con el objetivo de tener una relación de intensidad y ancho de espectro de emisión en función del voltaje aplicado. Con los espectros de emisión y los valores de igualación de color \bar{x} , \bar{y} y \bar{z} se calculan las coordenadas CIE. Para optimizar este cálculo se diseñó en Matlab un programa con interfaz (Anexo B) donde el usuario selecciona la base de datos del espectro de emisión y el programa calcula automáticamente las coordenadas CIE señalando la zona en el mapa de cromaticidad el color de la emisión (figura 31b).

2.3 Espectros de fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia PL de la capa MM son medidos en película con el espectrofotómetro Oceans Optics USB4000, para excitar el material se usa el Laser UV Spectra Physics (3900S).

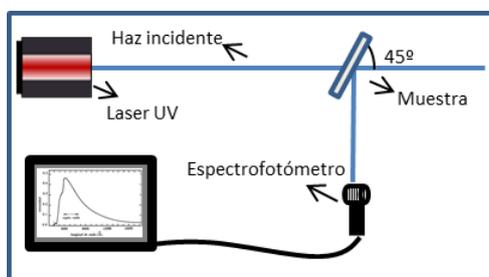


FIGURA 32: Esquema del montaje experimental de la medición del espectro de fotoluminiscencia.

En la figura 32 se señala el esquema del montaje experimental para medir el espectro PL, la película debe ponerse a un ángulo de 45 ° con respecto al haz incidente del láser de manera que la emisión del material orgánico sea perpendicular al plano del haz (esto evita ruido en la medición debido al haz del láser) y pueda ser medido en el fotodetector.

Capítulo III

3. Resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la fabricación del WOLED de las dos configuraciones presentadas en el capítulo anterior. En primer lugar se muestra y se discute el proceso físico que permite la emisión de luz blanca y en segundo lugar se presenta y discute las mejoras en la estructura del OLED que permitieron una reducción en el voltaje umbral (voltaje mínimo para que ocurra la

emisión). La caracterización se hizo a partir de los espectros de PL y EL además de las curvas J-V y las coordenadas CIE.

3.1 Resultados primera estructura sin LiF.

Los primeros OLEDs fabricados tienen la estructura que se mostró en la figura 27, el espesor de la capa activa MM se fijó en 100 nm. Como se mencionó en el primer capítulo la acumulación de carga en la interfaz de dos materiales depende de la variación del grosor de uno de los materiales o del voltaje suministrado en el dispositivo, de manera que el estudio para la formación de estados exciplex en este trabajo dependerá de las propiedades de movilidad de carga y grosor del PEDOT:PSS que es el material electro-donador. Por lo anterior, los primeros experimentos consistieron en variar el grosor del PEDOT:PSS el cual fue depositado a diferentes revoluciones por minuto (rpm) por el método de sping coating. Para la medición del espesor se usó el microscopio de fuerza atómica, las velocidades empleadas para el depósito de películas fueron: 2000 rpm (WOLED-1), 3000 rpm (WOLED-2) y 4000 rpm (WOLED-3).

Como se ilustra en la figura 33 electrones y huecos son inyectados desde sus respectivos electrodos (ITO y Ca-Ag), los huecos pasan del ITO al nivel HOMO del PEDOT: PSS debido a la diferencia de energía, en la literatura se reporta que estos materiales han sido utilizados ampliamente en celdas solares y OLEDs siendo la inyección de huecos de alta eficiencia entre estos dos materiales [72].

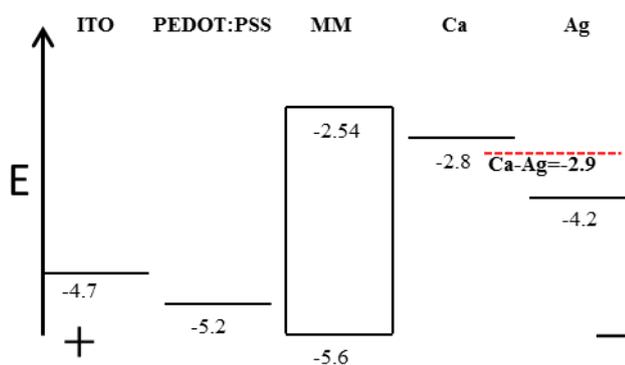


FIGURA 33: Diagrama de niveles energético de la primera estructura WOLED (ITO/PEDOT:PSS/MM/Ca-Ag).

Una vez los huecos viajan en el PEDOT:PSS se enfrentan a una barrera energética ΔE_h que les impide saltar rápidamente hacia el nivel HOMO de la MM, ese retraso permite una acumulación de carga en la interfaz. En el otro electrodo la transición de los electrones desde el Ca al LUMO del compuesto MM se ve favorecida debido al valor de la función de trabajo del electrodo (-2.9 eV) [73, 74]. Los huecos que logran inyectarse al HOMO de MM forman un excitón con los electrones que se encuentran en el LUMO de MM. Por otro lado si hay acumulación de huecos en el HOMO del PEDOT:PSS se pueden enlazar con los electrones en el LUMO de MM generando estados exciplex.

La figura 34 muestra el espectro de fotoluminiscencia (PL) de la capa activa MM, siendo los picos principales de emisión en 410, 440 y 490 nm. El band gap de 3.06 eV corresponde al primer pico de emisión atribuido a transiciones $\pi-\pi^*$, los restantes picos al ser de menor energía se atribuyen a transiciones $n-\pi^*$.

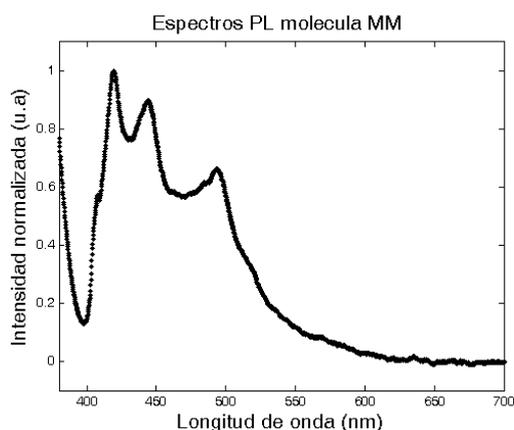


FIGURA 34: Espectro de fotoluminiscencia PL de molécula MM.

En la figura 35 se presentan los espectros de electroluminiscencia del WOLED-1 en función del voltaje aplicado así como el mecanismo de emisión propuesto. En este caso el espesor del PEDOT:PSS es de aproximadamente 60 nm (depositado a una velocidad de depósito de 2000 rpm). Este OLED presentó un voltaje de operación de 8 V aproximadamente y tiene una longitud de onda de máxima emisión de 490 nm. Se pudo observar emisión hasta un voltaje de 15 V y al incrementar un poco más el voltaje entra en corto circuito.

a)

b)

coordenadas CIE se van acercando a la zona de blanco, la coordenada en x se desplaza desde 0.19 a 0.24 y la coordenada en y de 0.22 a 0.31 que se traduce en que la emisión del dispositivo pasa de una emisión en azul oscuro a un azul más claro [53]. La claridad del color evidenciado en el cambio de las coordenadas CIE se atribuye al aumento de la intensidad de los picos en 400 y 440 nm debido al incremento del voltaje y la corriente dentro del dispositivo [75].

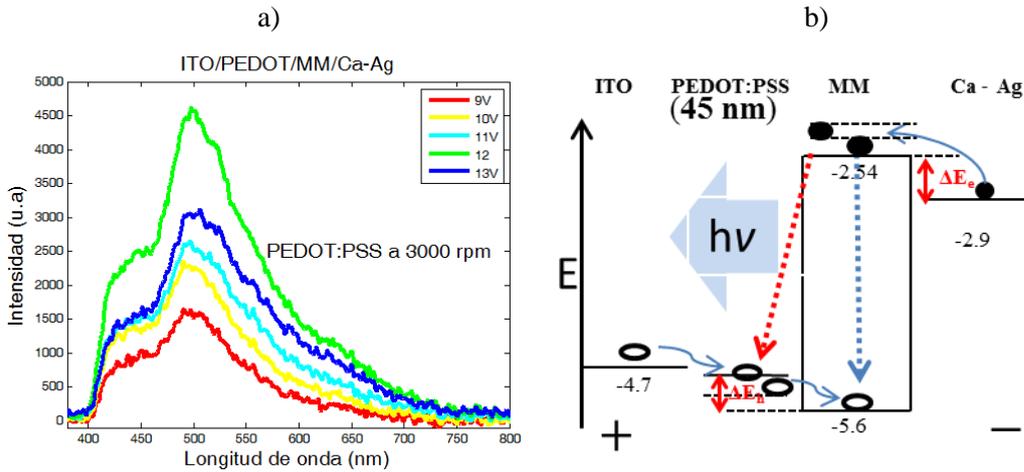


FIGURA 37: a) Gráfica del espectro EL del WOLED-2 con PEDOT:PSS depositado a 3000 rpm, b) Proceso de generación de luz dentro del WOLED-2, la emisión ocurre debido a la recombinación de excitones en la capa MM y posible formación de exciplex entre PEDOT:PSS y MM.

La figura 37a se presenta los espectros de emisión del WOLED-2, el cual tiene un espesor para la capa de PEDOT:PSS de aproximadamente 45 nm, igualmente se esquematiza en esta figura el mecanismo de recombinación propuesto. Este dispositivo a diferencia del WOLED-1 y el espectro de PL de MM presenta un espectro de EL más ancho debido a nuevas transiciones en longitudes de onda entre 650 y 750 nm para los diferentes voltajes suministrados. Estos resultados indican que la emisión se debe en mayor proporción a la recombinación de electrones y huecos en la capa MM, pero al ser de menor grosor el PEDOT:PSS permite una acumulación de carga en la interfaz con MM provocando a su vez un leve número de recombinaciones entre los electrones que están en el LUMO de MM y los huecos en el HOMO del PEDOT:PSS tal como se ilustra en la figura 37b, es decir la formación de exciplex.

Como el espesor de 45 nm del PEDOT:PSS en el WOLED-2 permite la acumulación de carga en la interfaz con MM, las transiciones exciplex para este dispositivo ocurren

desde el voltaje de a 8 V. Al igual que en WOLED-1 la luminosidad se incrementan al elevar el voltaje en el dispositivo, esto se evidencia porque la intensidad aumenta en cada longitud de onda pero la forma del espectro se conserva. Al igual que en dispositivo anterior existe un voltaje máximo de aplicación que provoca que el WOLED se vaya a corto circuito que para este dispositivo fue de 18 V.

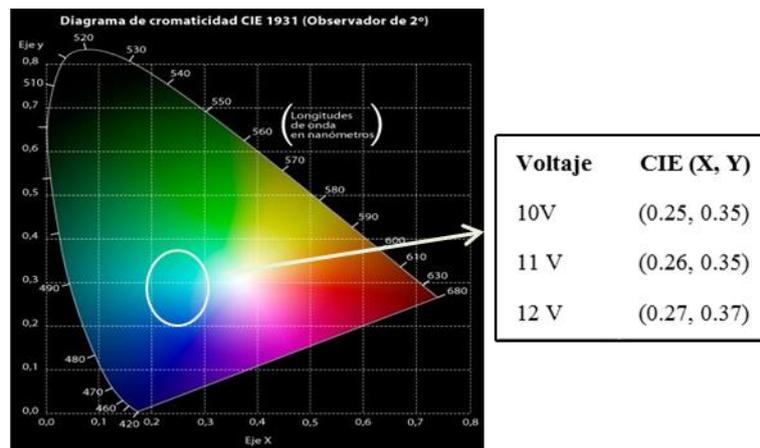


FIGURA 38: Mapa de cromaticidad CIE 1931 donde se señala la zona de emisión del OLED-2.

Otro efecto del exciplex es que el pico de mayor intensidad esta en 500 nm desplazándose levemente hacia el infrarrojo (IR) en comparación con el OLED-1 (490 nm) lo que permite explicar porque con esta estructura se logran coordenadas CIE más cercanas a la zona de blancos en donde el color de emisión es un azul mucho más claro que los que presenta el WOLED-1. En la figura 38 se ilustra la zona de emisión para este dispositivo, en el recuadro de la figura se denotan las coordenadas CIE (0.27, 0.37) para este WOLED el voltaje que permite una mayor intensidad de emisión fue 12 V.

En la figura 39a se muestran los espectros de emisión para el WOLED-3 donde se depositó el PEDOT:PSS a 4000 rpm y se tuvo un espesor aproximado de 35 nm, de igual forma se presenta el esquema emisión a base, mayormente, de exciplex. Este dispositivo presenta un espectro de EL más ancho con respecto a los OLEDs anteriormente descritos, aparecen nuevas transiciones cercanas al UV alrededor de 380 nm y contribución de longitudes de onda de color rojo (660-700 nm). Lo anterior se explica nuevamente porque el grosor del PEDOT:PSS es tal que los huecos deben atravesar una menor longitud provocando la acumulación de carga en la interfaz con la

capa MM, de manera que los estados exciplex (punteado rojo figura 39b) ocurren en mayor proporción que en el WOLED-2.

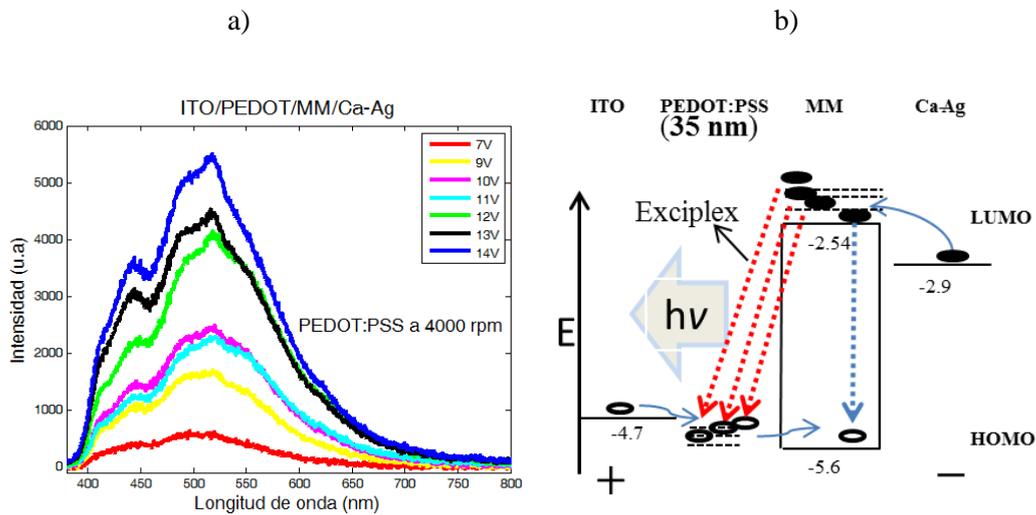


FIGURA 39: a) Gráfica de espectro EL de WOLED-3 con PEDOT:PSS depositado a 4000 rpm, b) Proceso de generación de luz dentro del WOLED-3, la emisión ocurre debido a la recombinación de excitones en la capa MM y la formación de exciplex entre PEDOT:PSS y MM.

El WOLED-3 emitió en blanco con coordenadas CIE (0.31, 0.33), con este dispositivo también se obtuvo otras coordenadas dentro de la zona de blancos señaladas en la figura 40. El hecho de que ocurriera mayor recombinación exciplex permitió una mayor contribución de longitudes de onda alrededor de 650 nm y un desplazamiento del máximo pico de emisión en dirección del IR, por lo tanto este dispositivo es el primer WOLED que se fabricó en este trabajo de investigación y se muestra en la figura 41.

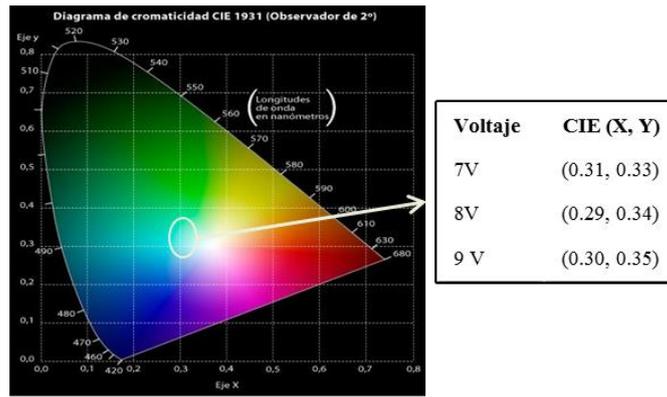


FIGURA 40: Mapa de cromaticidad CIE 1931 donde se señala la zona de emisión del WOLED-3, el primer WOLED fabricado por su emisión blanca con coordenadas CIE (0.31, 0.33).

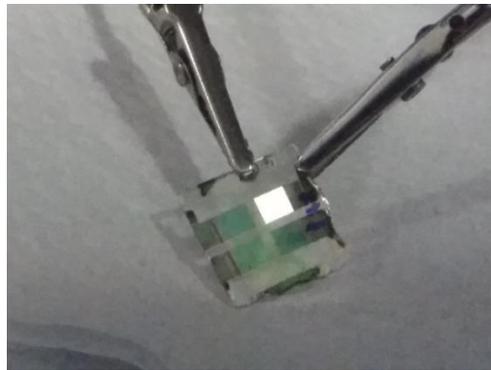


FIGURA 41: Emisión blanca de WOLED-3 para un potencial aplicado de 9 V y CIE (0.30, 0.35).

En la tabla 5 se muestra las coordenadas CIE para el OLED-3 (primer WOLED) en función del voltaje aplicado, como se puede observar el dispositivo en 8, 9 y 10 V sus coordenadas están dentro de la zona de blancos, esto se debe a que hay una mayor contribución de emisión en longitudes de onda de color rojo entre 650 y 750 nm a diferencia de los dispositivos fabricados previamente. Otro factor que influyó en la obtención de esta emisión fue que el pico de mayor emisión tuvo un mayor corrimiento en dirección del IR pasando de 490 nm en el WOLED-1 a 525 nm en el WOLED-3.

TABLA 5: Coordenadas CIE del WOLED-3 en función del voltaje aplicado.

Coordenadas CIE	7v	8v	9v	10v	11v	12v	13v	14v
x	0.31	0.29	0.30	0.30	0.18	0.21	0.21	0.21
y	0.33	0.34	0.35	0.36	0.42	0.41	0.38	0.38

Para voltajes superiores a 10 V se evidenció una emisión de azul claro hasta un verde claro, estos resultados muestran que al elevar demasiado el voltaje también se evita la acumulación de carga y los huecos se inyecten más rápidamente al HOMO de MM lo que a su vez permite mayor número de recombinaciones dentro de la capa MM, que alejan el color de emisión de la zona de blancos, además la emisión de luz verde se debe a que la proporción de intensidad en las longitudes de onda alrededor de 530 nm (verde) es mucho mayor que las longitudes de onda del azul (400 nm) y el rojo (630 nm).

En la figura 42 se muestran curvas J-V tipo diodo características de los OLEDs fabricados, donde se indica el voltaje umbral que permite el funcionamiento de cada dispositivo, este valor indica el voltaje a partir del cual la corriente empieza a incrementarse rápidamente para el WOLED-1 es de aproximadamente 8.5 y 8 V para el WOLED-2 y 7.5 V para el WOLED-3. La reducción del espesor del PEDOT:PSS también disminuye el voltaje para la obtención de electroluminiscencia, este resultado es debido a que la capa delgada aumenta el rendimiento de los dispositivos dando lugar a un aumento en la intensidad de la corriente y a su vez se reduce de la resistencia efectiva del dispositivo permitiendo una mayor eficiencia [76].

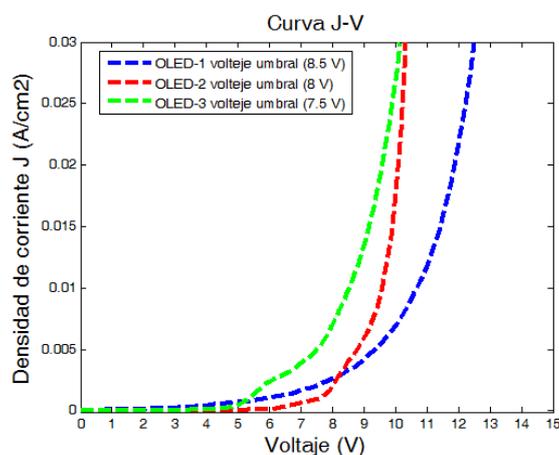


Figura 42: Curvas J-V de los diferentes WOLEDs fabricados.

En resumen se logró obtener transiciones exciplex que permitieron obtener una emisión en blanco, la mejor emisión se logró con el WOLED-3 donde el espesor de PEDOT:PSS fue de 35 nm y con coordenadas CIE (0.31, 0.33). La emisión en blanco se debe a las emisiones de excitones en MM y de estados exciplex en la interfaz PEDOT:PSS/MM lo

cual se evidencia por el ensanchamiento del espectro de EL a medida que disminuye el grosor del PEDOT:PSS.

La figura 43a muestra como a un mismo voltaje aplicado en todos los dispositivos (10 V) el espectro de emisión se ensancha y además sufre un corrimiento en dirección hacia el IR. La emisión del WOLED-1 es azul debido a que las mayores transiciones ocurren alrededor de 400 y 500 nm que coincide con la energía del band gap de MM (3.06 eV) y el espectro de PL de MM. La emisión del WOLED-2 es de un azul más claro debido a transiciones en MM más una leve transición exciplex entre el LUMO de MM y el HOMO del PEDOT:PSS. Por último con el WOLED-3 se alcanza la emisión en blanco porque la cantidad de transiciones exciplex es mayor que en WOLED-2.

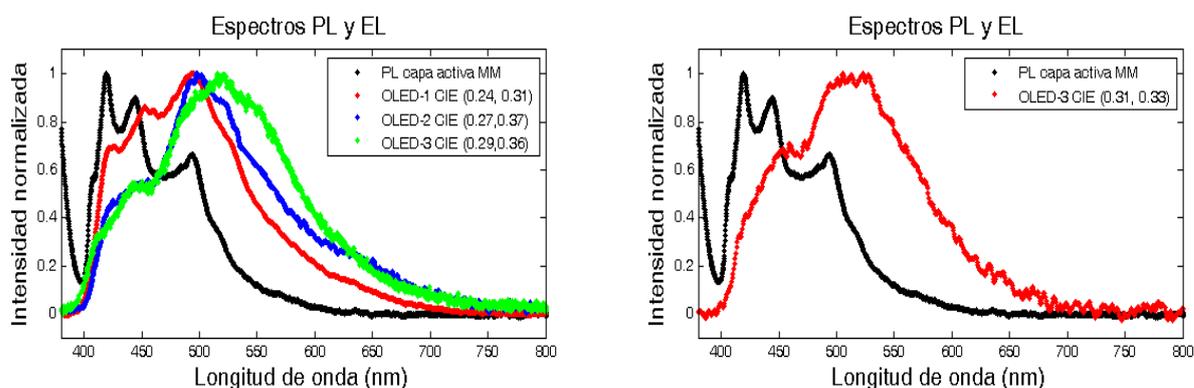


FIGURA 43: Espectros de PL del compuesto MM y EL de los diferentes OLEDs fabricados: a) Comparación de los espectros de emisión de los diferentes OLEDs fabricados a un mismo potencial aplicado, b) Comparación del espectro de PL de la capa MM y el espectro de EL emisión del mejor OLED blanco.

El espectro del WOLED-3 con las mejores coordenadas CIE se compara con el espectro de PL y se muestra en la figura 43b, vemos como el espectro de EL tiene un corrimiento hacia el IR y como la intensidad toma valores en casi todo el espectro visible por lo cual se obtuvo el color blanco. Otro aspecto importante de este WOLED es que su espectro EL toma la forma de un blanco cálido como se mostró en la sección 1.4.5 en donde para aplicaciones en iluminación de interiores se desea un blanco más cálido en comparación con los blancos fríos que se obtiene con los LEDs y también con los WOLEDs a partir de métodos de fabricación distintos al exciplex.

3.2 Resultados segunda estructura con LiF.

Luego de obtener la emisión en blanco se procedió a encontrar la manera de reducir el voltaje umbral de los dispositivos que presentaron mejores coordenadas CIE de manera que puedan ser comparables con los WOLEDs ya reportados por otros autores y fabricados con las diferentes técnicas incluyendo el exciplex. Se sabe que el voltaje de operación de los WOLEDs son más elevados (5-8 V) en comparación con los OLED de un solo color de emisión (2-3 V) y varían de acuerdo a la técnica empleada y materiales usados [77, 78].

Para reducir el voltaje de encendido se fabricó un OLED con la estructura ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/MM (100 nm)/LiF(6nm)/Ca-Ag (150 nm) en donde colocamos una capa de LiF entre el cátodo Ca-Ag y la capa de MM, este dispositivo se denominó con el nombre de WOLED-4 y es comparado con los dispositivos fabricados con la estructura del WOLED-3. La estructura y niveles de energía del WOLED-4 se presentan en la figura 44.

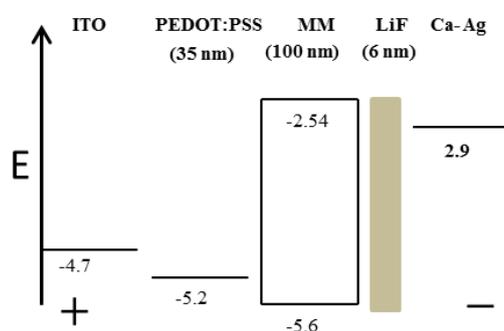


FIGURA 44: Diagrama de niveles energético de la segunda estructura WOLED.

En la figura 45 se presenta las curvas J-V para las dos estructuras WOLED en donde se aprecia claramente como el WOLED-4 redujo el voltaje de operación aproximadamente 2 V menos que el WOLED-3. En promedio los WOLEDs-3 encendían a 8 V y los WOLEDs-4 en 6 V, esta disminución del voltaje umbral se atribuye a varios factores que involucran al LiF; el primero es la disminución de la función de trabajo efectiva del Ca-Ag seguido por la formación de dipolos entre el cátodo y la capa MM que conduce a un tunelamiento de electrones hacia la capa activa

y por último la protección de la capa orgánica MM de la penetración de los átomos de Ca durante el depósito por evaporación [69].

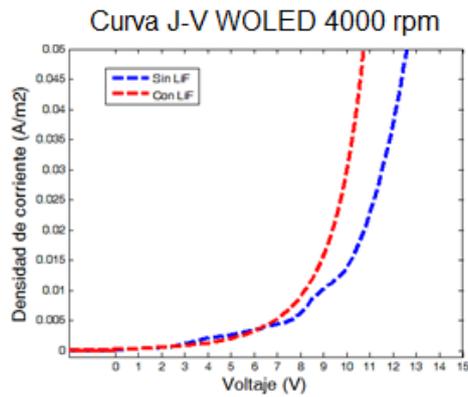


FIGURA 45: Curvas J-V del WOLED-3 (curva azul) y WOLED-4 (curva roja).

La figura 46a muestra los espectros de EL del WOLED-3 cuya estructura es igual a la los dispositivos con los que se obtuvo las coordenadas (0.31, 0.33) y en la figura 46b se presentan los espectros EL del WOLED-4. De los resultados se puede evidenciar como el WOLED con LiF permite obtener una mayor intensidad a un menor voltaje de operación, por ejemplo con un voltaje de 14 V se obtuvo una intensidad de 900 nm en el WOLED-3 mientras que con el LiF esa misma intensidad se pudo obtener con tan solo 10 V. Además el WOLED-4 presentó un mayor ancho espectral con respecto al WOLED-3.

a)

b)

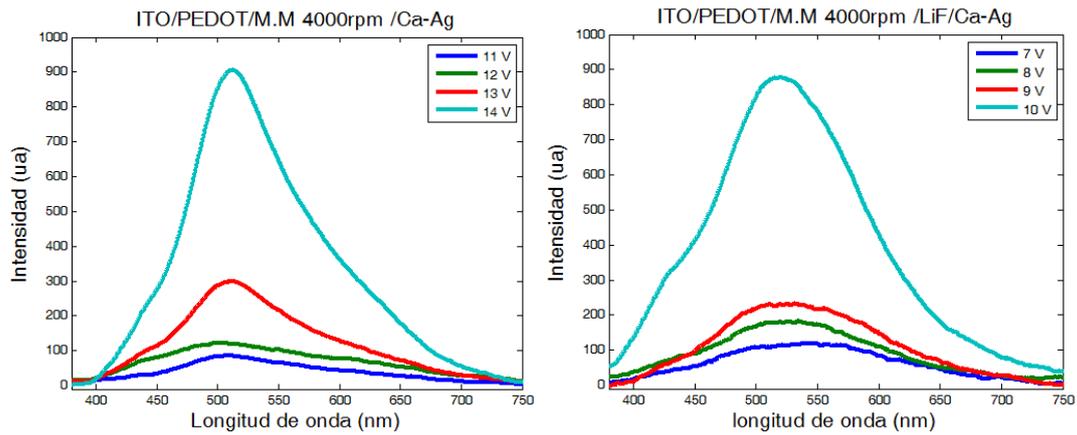


FIGURA 46: Espectros de emisión del WOLED-3 y WOLED-4, a) WOLED sin LiF, b) WOLED con LiF.

El hecho de que la misma intensidad se logre con un menor voltaje en el WOLED-4 se debe a que la película del LiF en conjunto con los factores señalados anteriormente permite una mejor inyección de los electrones desde el cátodo hasta la capa activa provocando el aumento de la eficiencia en los dispositivos [79]. Así mismo un mayor número de electrones inyectados permite tanto mayor número de recombinaciones en la capa EML y recombinaciones exciplex, por lo tanto aumentan el ancho del espectro EL hacia longitudes de onda tanto del azul como del rojo en este WOLED.

Tabla 6: Coordenadas CIE del WOLED-4 en función del voltaje aplicado

Coordenadas CIE	7V	8V	9V	10V	11V	12V
X	0.29	0.32	0.31	0.29	0.32	0.33
Y	0.34	0.37	0.41	0.41	0.42	0.42

Estos dispositivos también presentan coordenadas CIE similares a las del WOLED-4 donde se destacan las coordenadas (0.29, 0.34) y (0.32, 0.37) que también se encuentran en la zona de blancos (ver tabla 6).

Al igual que el WOLED-4 existe un voltaje en el que el número de recombinaciones exciplex no permiten la generación de luz blanca, por ejemplo para voltajes de 10 V en adelante las contribuciones de longitud de onda entre 500 y 550 nm son mucho mayores a las longitudes de onda del color azul (400 nm) y el rojo (630 nm) provocando que el color de emisión se aleje de la zona de blancos siendo la emisión un color verde que corresponde a las coordenadas CIE de (0.32, 0.42) para un voltaje de 10 V.

En resumen la adición de la capa del LiF para la estructura que se empleó inicialmente permitió una mejor inyección de electrones al dispositivo, conservando la formación de estados exciplex y la emisión en blanco. Adicionalmente el voltaje se redujo de .8.5 V con los WOLEDs-3 a 6 V aproximadamente con los WOLEDs-4.

Capítulo IV

4. Conclusiones

Fue posible obtener un dispositivo emisor de luz blanca orgánico con la estructura ITO/PEDOT:PSS/MM/Ca-Ag usando la técnica de estados exciplex; las coordenadas CIE son (0.31, 0.33). De acuerdo al mapa de cromaticidad CIE la coordenada ideal de luz blanca es (0.33,0.33). El voltaje de encendido fue de 8.5 V y con una capa de 6 nm de LiF se redujo a 6.5 V.

Por lo anterior reportamos que este derivado de carbazol, N-(4-Ethynylphenyl) carbazol-d4 (6-d4), es un material adecuado para material activo en dispositivos WOLEDs.

También se encontró que con una capa fija en espesor de 100 nm del material MM y con espesor de 60 nm del PEDOT:PSS la emisión del dispositivo correspondió a estados de excitón. Cuando la capa de PEDOT se redujo a 35 nm, concluimos que además de la emisión de estados de excitones se tenía emisión de estados exciplex.

Fue posible mejorar la inyección de electrones al dispositivo con la adición de una capa de fluoruro de litio LiF, evidenciado en la reducción del voltaje operación alrededor de 2V en comparación con los WOLED que no la tienen. Con la adición del LiF se observó un mayor ensanchamiento del espectro de EL atribuido a un mayor número de recombinaciones en el material emisor y en la interface con el PEDOT:PSS.

Trabajo futuro

Se espera en un futuro continuar con la fabricación de diodos emisores de luz en temas que aún quedan pendientes como lo son:

- Implementar una serie de experimentos en donde se varía ahora el grueso de la capa MM y mantener fija la capa de PEDOT:PSS y determinar una relación de espesores de ambas capas para obtener emisión de luz blanca.
- Determinar la caracterización de los dispositivos en términos de luminancia, eficacia lumínica y eficiencia cuántica.

- Encapsulación de los dispositivos: debido a que los dispositivos contienen Ca este reacciona con el oxígeno y degradan el WOLED.
- Incrementar el área de los WOLEDs para su implementación en un sistema de iluminación.

Referencias

- [1] *Fundacion para la Eficiencia Energética*. (2016). *F2e.es*. Recuperado 6 Marzo 2016, from <http://www.f2e.es/es/fundacion-eficiencia-energetica>.
- [2] European Commission,. (2009). *Commission adopts two regulations to progressively remove from the market non-efficient light bulbs*. Bruselas.
- [3] Enriquez Harper, G. (2003). *Manual práctico de alumbrado*. Noriega Editores.
- [4] Khan, M. (2013). *Understanding LED Illumination*. CRC Press.
- [5] U.S Department of Energy,. (2013). *Building Technologies Program Solid-State Lighting Technology Fact Sheet*.
- [6] U.S. Department of Energy (2009). *Building Technologies Program Solid-State Lifetime of White LEDs*.
- [7] Bergh, A., Craford, G., Duggal, A., & Haitz, R. (2001). The promise and challenge of solid-state lighting. *Phys. Today*, 54(12), 42-47. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1445547>
- [8] MacIsaac, D. (2014). Nobel Prize in Physics for blue LEDs. *The Physics Teacher*, 52(9), 573-573. <http://dx.doi.org/10.1119/1.4902217>
- [9] U.S. Department of Energy (2013). *Adoption of Light-Emitting Diodes in Common Lighting Applications*
- [10] Spivey, A. (2011). The Mixed Blessing of Phosphor-Based White LEDs. *Environ Health Perspect*, 119(11), a472-a473. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.119-a472>
- Muthu, S., Schuurmans, F., & Pashley, M. (2002). Red, green, and blue LEDs for white light illumination. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, 8(2), 333-338. <http://dx.doi.org/10.1109/2944.999188>
- [12] U.S. Department of Energy (2004). *Emerging Energy-Efficient Technologies in Buildings: Technology Characterizations for Energy Modeling*.
- [13] U.S. Department of Energy (2004). *Assessing Consumer Values and SupplyChain Relationships for Solid-State Lighting Technologies*.
- [14] Barreiro, L. (2016). *iluminet. iluminet*. Recuperado 6 June 2016, desde <http://iluminet.com/>
- [15] Pérez Gutiérrez, E. Maldonado, J.(2013). Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas. *Entre ciencias*. Vol.1, Núm.1
- [16] Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D., Olivier, Y., Silbey, R., & Brédas, J. (2007). Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4), 926-952.

- [17] Chamorro Posada, P. (2008). *Fundamentos de la tecnología OLED*. [Valladolid]: Universidad de Valladolid, Departamento de Teoría de la Señal e Ingeniería Telemática, Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal.
- [18] C. W Tang and S. A. VanSlyke. (1987). Organic electroluminescent diodes". *Applied Physics Letters* 51 (12), 913–915.
- [19] Gregor, D. (2007). *Novel Concepts for High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes* (Tesis Doctoral). Technischen Universität Dresden.
- [20] Aaron, J.(2008). *White-Light Generation and OLED Lifetime Issues* (Tesis Doctoral). University of Michigan.
- [21] Reineke, S., Lindner, F., Schwartz, G., Seidler, N., Walzer, K., Lüssem, B., & Leo, K. (2009). White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency. *MRS Proc.*, 1212.
- [22] Freitag, P. (2010). *White Top-Emitting OLEDs on Metal Substrates* (Tesis Doctoral). Institut für Angewandte Photophysik. Dresden.
- [23] Kanno, H., Sun, Y., & Forrest, S. (2006). White organic light-emitting device based on a compound fluorescent-phosphor-sensitized-fluorescent emission layer. *Appl. Phys. Lett.*, 89(14), 143516.
- [24] Bi, W., Wu, X., Hua, Y., Sun, J., Xiao, Z., Wang, L., & Yin, S. (2014). Tandem white organic light-emitting diodes adopting a C 60 :rubrene charge generation layer. *Chinese Physics B*, 23(1), 017803.
- [25]. Ping-I Shih and Ching-Fong Shu. (2006). Efficient white-light-emitting diodes based on poly,N-vinylcarbazole doped with blue fluorescent and orange phosphorescent materials. *Applied Physics Letters*, 88, 251110
- [26] Gebler, D., Wang, Y., Fu, D., Swager, T., & Epstein, A. (1998). Exciplex emission from bilayers of poly(vinyl carbazole) and pyridine based conjugated copolymers. *The Journal Of Chemical Physics*, 108(18), 7842.
- [27] Domercq, B., Grasso, C., Maldonado, J., Halik, M., Barlow, S., Marder, S., & Kippelen, B. (2004). Electron-Transport Properties and Use in Organic Light-Emitting Diodes of a Bis(dioxaborine)fluorene Derivative. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 108(25), 8647-8651.
- [28] Vazquez, S. Cordova, G. Ramos, G. Maldonado, J.L. Meneses, M, and Barbosa, O. (2008). Simple assembling of organic light-emitting diodes for teaching purposes in undergraduate labs. *Revista Mexicana de Física*, 54 (2) 146–152.
- [29]. Lozano Luis. (2014). *Fabricación y Caracterización de OLEDs de MEH PPV y PMC 300 por medio de solución y por depósito al vacío con atmósfera controlada* (Tesis Licenciatura). Universidad de Guanajuato – CIO.

- [30] Aguilar-Granda, A. Et al.(2016). Synthesis of a Carbazole-[pi]-carbazole Molecular Rotor with Fast Solid State Intramolecular Dynamics and Crystallization-Induced Emission. *Crystal Growth & Design*,16(6), 3435-3442.
- [31] Kittel, C. (1966). *Introduction to solid state physics, Cap 16*. New York: Wiley.
- [32] Choy, W. (2013). *Organic solar cells*. London: Springer.
- [33] Saleh, B. & Teich, M. (1991). *Fundamentals of photonics, Cap 15*. New York: Wiley.
- [34] Bergman, L. & McHale, J. (2012). *Handbook of luminescent semiconductor materials*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [35] Gago, A. & Fraile, J. (2012). *Iluminación con tecnología LED*. [Madrid]: Paraninfo.
- [36] So, F. (2010). *Organic electronics*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [37] Olga Malinkiewicz.(2011). *Solution processable white light emitting diodes* (Tesis de Maestria). ICFO-Institut de Ciencies Fotoniques, Barcelona.
- [38] Stella, M. (2009). *Study of organic semiconductors for device applications*(Tesis Doctoral). Universidad de Barcelona.
- [39] Brütting, W., Adachi, C., & Holmes, R. (2012). *Physics of organic semiconductors*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [40] M. Pfeiffer and S. R. Forrest. (2005). *Organic light emitting devices, cap 38*. Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edition.
- [41] Pickering, W. (1976). *Química analítica moderna*. Barcelona: Reverte.
- [42] M. Pope and C. Swenberg. (1999). *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Science Publications, Oxford, 2nd ed.
- [43] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, A. (1953). New Method of Emission of Light by Certain Organic Compounds. *J. Chim. Phys.* 50, 64
- [44] *Light is OSRAM / OSRAM*. (2016). *Osram-oled.com*. Retrieved 7 June 2016, from <http://www.osram-oled.com>
- [45] Lüssem, B., Riede, M., & Leo, K. (2012). Doping of organic semiconductors. *Phys. Status Solidi A*,210(1), 9-43.
- [46] Nakamura, Y., Ikeda, H., Ohara, H., Ishitani, T., Hirakata, Y., Yamazaki, S., Ishii, A., Ohshima, T., Kodaira, T., Kawashima, H., Sato, K . 2004. Dual Emission AMOLED Display having Transparent Cathode Electrode. *SID04 Digest*. Vol. 04, p. 1403.
- [47]Gu, G., Bulovic, V., Burrows, P. E., Forrest, S. R., Thompson, M. E. (1996). Transparent organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 2606,

- [48] Brian. W. (2004). White organic light –emitting devices. *Adv. Mater.*
- [49] KONICA MINOLTA,. (2010). *Taking on New Challenges in the Environment and Energy Businesses*
http://www.konicaminolta.com/about/csr/csr/download/2010/pdf/2010_en_09-12.pdf).
- [50] B,W.D' Andrade. R, J . (2004). Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer. *Adv. Mater.*,16,624.
- [51] S, Tokito. T,Lijima. T, Tsuzuki. F, Sato. (2003). High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers. *Appl. Phys. Letters* ,83,2459.
- [52]C,W. K, Y. T, Tao. (2001). Bright white organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 4234.
- [53] . Kalinowski ,J.(2009). Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Materials Science*, Poland, Vol. 27, No. 3.
- [54] Jai Singh. *Organic Light Emitting Devices*. (2012) (pp. 177-196). InTech.
- [55] Chao C-I, Chen S-A. (1998). White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers. *Appl Phys Lett*; 73(4) 426-428.
- [56] Kalinowski J., Cocchi M., Virgili D., Fattori V., Williams J.A.G. (2007). Mixing of Excimer and Exciplex Emission:A New Way to Improve White Light Emitting Organic ElectrophosphorescentDiodes. *Adv. Mater.*, 19 ,4000.
- [57] Buckley, A. (2013). *Organic light-emitting diodes (OLEDs)*. Chapter 7.
- [58] Kalinowski J. (2008). Optical materials for organic light-emitting devices. *Opt. Mater*, 30 792.
- [59] Parr. (2005). *Optical Radiometry*, 1st Edition.
- [60] D. Malacara H. (1989). *Óptica Básica*. Fondo de Cultura Económica.
- [61] Gomez E. (2006). *Concepto de radiometría y fotometría*. Universidad de Sevilla.
- [62] Esteban Sanchi.(2008). *El diodo de emisión de luz (LED)*. Universidad de Valencia. (2008).
- [63] S. Vázquez-Córdova, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, M.A. Meneses-Nava, and O. Barbosa-García. (2008). Simple assembling of organic light-emitting diodes for teaching purposes in undergraduate labs. *Revista Mexicana de Física*, E 54 (2) 146–152
- [64] R.M. Evans. (1974). *The Perception of Color*. John Wiley & Sons, Inc.
- [65] [20] Bujdud Juan. 1999. *Medición Práctica del Color*. Tesis de Maestra. Universidad de Guanajuato- CIO.

- [66] CIE 15. (2004). Technical report, colorimetry. Commission Internationale de L'Eclairage.
- [67] Iluminacion. (2012). In *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*.
- [68] Yongfang Li. (2015). *Organic Optoelectronics Materials*. Springer.
- [69] Zachary A. King,^a Charles M. Shaw,^b Sarah A. Spanninga. 2012. Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments. *US National Library of Medicine National Institutes of Health*.
- [70] Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen and Christoph Winder. . (2002). Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters* 80, 1288.
- [71] He, Y., Kanicki, J. (2000). High-efficiency organic polymer light-emitting heterostructure devices on flexible plastic substrates. *App. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 661.
- [72] Wang, X., Yu, C., & Wu, J. (2013). Enhanced photovoltaic properties of solar cell based on ITO/PEDOT:PSS/ZnO:P3HT/Ag by an annealing treatment. *Microelectronics International*, 30(1), 10-13.
- [73] Rauch, T. (2014). *Spectral Enhancement of Organic Photodetectors*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing.
- [74] Steim, R. (2010). *The impact of interfaces on the performance of organic photovoltaic cells*. Karlsruhe: KIT Scientific Publ.
- [75] Wallace.Choy. (2007). Effects of carrier barrier on voltage controllable color tunable OLEDs. *Applied Physics A*.
- [76] Mendez. H, Pardo. D. (2010). Analysis of the current-voltage characteristics of polymer-based organic light-emitting diodes (OLEDs) deposited by spin coating. *Univ. Sci. vol.15 no.1*.
- [77] Buckley, A. (2013). *Organic light-emitting diodes (OLEDs)*. Chapter 10.
- [78] Zhao, B., Zhang, T., Chu, B., Li, W., Su, Z., & Wu, H. et al. (2015). Highly efficient red OLEDs using DCJTb as the dopant and delayed fluorescent exciplex as the host. *Sci. Rep.*, 5, 10697.
- [79] Zhang, Y., Liu, R., Lee, S., & Sun, B. (2014). The role of a LiF layer on the performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/Si organic-inorganic hybrid solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 104(8), 083514.

ANEXOS

Anexo A: Código Matlab curvas J-V

```
% plantilla de interface

function varargout = CURVASJV(varargin)
function CURVASJV_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
handles.output = hObject;
guidata(hObject, handles);
function varargout = CURVASJV_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;
% --- Executes on button press in pushbutton1.
function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)

%Programación para cargar datos y graficar curvas en la interface

[Nombre Direccion] =uigetfile({'*.doc;*.txt'}, 'abrir documento');
if Nombre==0
    return
end
E=load(fullfile(Nombre));
A=get(handles.edit1, 'string');
A=str2double(A);
    corriente=E(:,1);
    densidadcorriente=corriente./A ;
    voltaje=E(:,2);
% suavizado de curva
for h=1:10
for n=2: length(voltaje)-1
    S(n)=(densidadcorriente(n-
1)+densidadcorriente(n)+densidadcorriente(n+1))/3;
    V(n)=voltaje(n);
end
    densidadcorriente(2:length(voltaje))=S;
end
axes(handles.axes1);
plot (V,S, 'linewidth',2)

ylabel('Densidad de corriente (mA/cm2)')
xlabel('Voltaje (V) ')
title('Curva J-V')
grid
f=imread('cualquier base de dato de que contenga la
cooriente y voltaje del OLED');
axes(handles.axes2);
imshow(f)
function edit1_Callback(hObject, eventdata, handles)
function edit1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

Anexo B: Código Matlab cálculo de coordenadas CIE.

```

function varargout = programaoleds(varargin)
% PROGRAMAOLEDS M-file for programaoleds.fig

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
                  'gui_Singleton',   gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn',  @programaoleds_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn',   @programaoleds_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn',   [], ...
                  'gui_Callback',    []);

if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before programaoleds is made visible.
function programaoleds_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles,
varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to programaoleds (see VARARGIN)

% Choose default command line output for programaoleds
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

function varargout = programaoleds_OutputFcn(hObject, eventdata,
handles)
% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

% --- Executes on button press in pushbutton1.
function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
[Nombre Direccion] =uigetfile({'*.doc;*.txt'},'abrir documento');
if Nombre==0
    return
end
E=load(fullfile(Nombre));

```

```

a=E(:,1);
% b=(E(:,2)-min(E(:,2)))/(max(E(:,2))-min(E(:,2)));
b=(E(:,2))-1400;

% plot(a,b)
I1=find(a==380.06);
I2=find(a==779.92);

% suavizado de todo el espectro
for h=1:1
for n=2: length(a)-1
    S(n)=(b(n-1)+b(n)+b(n+1))/3;
    ejex(n)=a(n);
end
    b(2:length(a))=S;
end

axes(handles.axes1);
plot(ejex,S./max(S),'b','linewidth',2)
axis([380 800 0 1]);
hold on
ylabel('Intensidad')
xlabel('Longitud de onda nm ')
title('ESPECTRO DE EMISIÓN')
grid

s=S(I1:I2);
% s=s./max(s);
s=s;
Ejex=ejex(I1:I2);

%Interpolación

I=load('VALORES DE TRIESTUMILO EN CUALQUER FORMATO');
L=I(1:4:321); rojo=I(2:4:322); verde=I(3:4:323); azul=I(4:4:324);
Rojo= interp1(L,rojo,Ejex); Azul= interp1(L,azul,Ejex); Verde=
interp1(L,verde,Ejex);

axes(handles.axes1);

% plot(Ejex,Rojo,Ejex,Azul,Ejex,Verde)

% calculo coordenadas cie

X=s*Rojo';
Y=s*Verde';
Z=s*Azul';
x1=X/(X+Y+Z);
y1=Y/(X+Y+Z);
z1=Z/(X+Y+Z);

% % % calculo de la silueta Cie
Datos=load('3.txt');
pmaxy=42; pmaxx=34; pminy=452; pminx=393;
e=(pminx-pmaxx)/(max(Datos(:,1))-min(Datos(:,1)));
c=pmaxx-(min(Datos(:,1))*e);
r=Datos(:,1).*e+c;
f=(pminy-pmaxy)/(min(Datos(:,2))-max(Datos(:,2)));
h=pmaxy-(max(Datos(:,2))*f);

```

```

g=Datos(:,2).*f+h;

x=x1*e+c;
y=y1*f+h;
%%% subir y imprimir imagen
l=imread('Copy_of_19312.jpg');
axes(handles.axes2);
imshow(l)

hold on
% %ubicacion del color en mapa CIE
%% plot(r,g)
plot(x,y,'ko','linewidth',3)

%mostrar coordenadas CIE
xcie=num2str(x1);
set(handles.edit1, 'String', xcie)
ycie=num2str(y1);
set(handles.edit2, 'String', ycie)
zcie=num2str(z1);
set(handles.edit3, 'String', zcie)

% hObject    handle to pushbutton1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles     structure with handles and user data (see GUIDATA)

% --- Executes on button press in pushbutton2.
function pushbutton2_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles     structure with handles and user data (see GUIDATA)
axes(handles.axes1);
cla reset;
axes(handles.axes2);
cla reset;
set(handles.edit1,'string',' ')
set(handles.edit2,'string',' ')
set(handles.edit3,'string',' ')
% --- Executes on button press in pushbutton3.
function pushbutton3_Callback(hObject, eventdata, handles)
% --- Executes on button press in pushbutton4.
function pushbutton4_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton4 (see GCBO)

function edit1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit1 (see GCBO)
function edit1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit1 (see GCBO)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
function edit2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit2 (see GCBO)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
function edit3_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject    handle to edit3 (see GCBO)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
% --- Executes on button press in pushbutton5.
function pushbutton5_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton5 (see GCBO)
E=load(fullfile(Nombre));
    a=E(:,1);
b=E(:,2)./max(E(:,2));
% plot(a,b)
I1=find(a==380.06);
I2=find(a==779.92);
A=a(I1:I2);
B=b(I1:I2);

% suavizado de todo el espectro
for n=2: length(a)-1
    S(n)=(b(n-1)+b(n)+b(n+1))/3;
ejex(n)=a(n);
end
plot (ejex(2:end),S(2:end),'b')
axes(handles.axes2);

```

Anexo C: Valores de triestimulo

λ	\bar{x}_i	\bar{y}	\bar{z}	580	0.9163	0.87	0.0017
380	0.0014	0	0.0065	585	0.9786	0.8163	0.0014
385	0.0022	0.0001	0.0105	590	1.0263	0.757	0.0011
390	0.0042	0.0001	0.0201	595	1.0567	0.6949	0.001
395	0.0076	0.0002	0.0362	600	1.0622	0.631	0.0008
400	0.0143	0.0004	0.0679	605	1.0456	0.5668	0.0006
405	0.0232	0.0006	0.1102	610	1.0026	0.503	0.0003
410	0.0435	0.0012	0.2074	615	0.9384	0.4412	0.0002
415	0.0776	0.0022	0.3713	620	0.8544	0.381	0.0002
420	0.1344	0.004	0.6456	625	0.7514	0.321	0.0001
425	0.2148	0.0073	1.0369	630	0.6424	0.265	0
430	0.2839	0.0116	1.3856	635	0.5419	0.217	0
435	0.3285	0.0168	1.623	640	0.4479	0.175	0
440	0.3483	0.023	1.7471	645	0.3608	0.1382	0
445	0.3481	0.0298	1.7826	650	0.2835	0.107	0
450	0.3362	0.038	1.7721	655	0.2187	0.0816	0
455	0.3187	0.048	1.7441	660	0.1649	0.061	0
460	0.2908	0.06	1.6692	665	0.1212	0.0446	0
465	0.2511	0.0739	1.5281	670	0.0874	0.032	0
470	0.1954	0.091	1.2876	675	0.0636	0.0232	0
475	0.1421	0.1126	1.0419	680	0.0468	0.017	0

480	0.0956	0.139	0.813	685	0.0329	0.0119	0
485	0.058	0.1693	0.6162	690	0.0227	0.0082	0
490	0.032	0.208	0.4652	695	0.0158	0.0057	0
495	0.0147	0.2586	0.3533	700	0.0114	0.0041	0
500	0.0049	0.323	0.272	705	0.0081	0.0029	0
505	0.0024	0.4073	0.2123	710	0.0058	0.0021	0
510	0.0093	0.503	0.1582	715	0.0041	0.0015	0
515	0.0291	0.6082	0.1117	720	0.0029	0.001	0
520	0.0633	0.71	0.0782	725	0.002	0.0007	0
525	0.1096	0.7932	0.0537	730	0.0014	0.0005	0
530	0.1655	0.862	0.0422	735	0.001	0.0004	0
535	0.2257	0.9149	0.0298	740	0.0007	0.0003	0
540	0.2904	0.954	0.0203	745	0.0005	0.0002	0
545	0.3597	0.9803	0.0134	750	0.0003	0.0001	0
550	0.4334	0.995	0.0087	755	0.0002	0.0001	0
555	0.5121	1	0.0057	760	0.0002	0.0001	0
560	0.5945	0.995	0.0039	765	0.0001	0	0
565	0.6784	0.9786	0.0027	770	0.0001	0	0
570	0.7621	0.952	0.0021	775	0	0	0
575	0.8425	0.9154	0.0018	780	0	0	0