



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN ÓPTICA, A.C.

# Desarrollo y Caracterización de Diodos Emisores de Luz Orgánicos y Orgánicos-Puntos Cuánticos



Maestría en Ciencias (Óptica)

*Estudiante: José Carlos Basilio Ortiz*

*Asesor: Dra. Tzarara López Luke*

*Abril de 2015*

*León, Guanajuato, México*

# Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi familia por todo el apoyo que me ha brindado todo este tiempo.

A mi mamá quien siempre me ha apoyado en todas las decisiones y proyectos que he realizado.

A mi hermana quien siempre me ha apoyado y animado para seguir siempre adelante.

A Yuriko quien siempre me ha dado su apoyo durante todo este tiempo.

A mis compañeros de Maestría, Rodrigo, Javier, y Jorge, por brindarme su apoyo y amistad.

A todo el grupo de NAFOMA por su brindarme su apoyo para el desarrollo de este proyecto de tesis.

# Agradecimientos

Quiero agradecer a la Dra. Tzarara López Luke por asesorarme en este proyecto de tesis, por brindarme su tiempo para trabajar en este proyecto y en la revisión de esta tesis. Al Dr. Elder de la Rosa por permitirme trabajar en su grupo GNAFOMA en este proyecto que tanto me gusta. Al Dr. Jorge Oliva por enseñarme a desarrollar los diodos emisores de luz.

Al Dr. Alejandro Torres Castro de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las imágenes de TEM de los puntos cuánticos, a Christian Albor Cortes por las imágenes de SEM de los puntos cuánticos, a Octavio Pompa Carrera y Carlos Juárez Lora por los depósitos de películas delgadas. Al proyecto de colaboración CIO-UGTO 2013-2014, a CONACYT por el apoyo de ciencia básica 134111, y soporte económico proporcionado durante los estudios de maestría. Al Centro de Investigaciones en Óptica por la gran oportunidad de realizar mis estudios en la mejor escuela de óptica del país.

Al Dr. Enrique Pérez Gutiérrez y al Dr. Gabriel Ramos Ortiz, por las revisiones y sugerencias para mejorar el trabajo de tesis.

# Resumen

Las aplicaciones de iluminación consumen casi una quinta parte de la energía eléctrica producida en la actualidad. En principio con fuentes de luz más eficientes que sustituyan a las lámparas incandescentes, el consumo de energía en iluminación se reduciría. Una mejora en la eficiencia de la iluminación es posible sustituyendo las lámparas incandescentes por diodos emisores de luz (LEDs por sus siglas en inglés), los LEDs generan fotones al pasar una corriente a través del diodo, a esto se le llama electroluminiscencia. El objetivo de este trabajo de tesis es el desarrollo de diodos emisores de luz a base de materiales orgánicos y puntos cuánticos, ya que los puntos cuánticos tienen propiedades únicas como longitud de onda de emisión sintonizable controlando el tamaño de la partícula, emisión altamente saturada, compatibles con sustratos flexibles y bajo costo. Con la combinación de varios tamaños de puntos cuánticos se pueden obtener diodos emisores de luz que emitan luz blanca.

En este trabajo de tesis se describe el procedimiento experimental para la realización de diodos emisores de luz orgánicos, y diodos emisores de luz a base de puntos cuánticos, mediante depósito de películas delgadas por spin coating dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, también se describe el procedimiento experimental de la síntesis de puntos cuánticos de seleniuro de cadmio (CdSe) por el método de inyección caliente.

Los diodos emisores de luz orgánicos que se desarrollaron son: ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM e ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM.

En los cuales las capas emisoras son la de PFO y MEH-PPV, en el primero de estos dispositivos se obtuvo un brillo máximo de 134 cd/m<sup>2</sup> a 14V, en el segundo dispositivo se obtuvo un brillo máximo de 170 cd/m<sup>2</sup> a 18V.

Los diodos emisores de luz a base de puntos cuánticos se desarrollaron son: ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/QDs(CdSe)/PFN/FM e ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/QDs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM.

En ambos dispositivos se observa la electroluminiscencia de los puntos cuánticos y la capa transportadora de electrones PFN, el brillo máximo para el primer dispositivo fue de 0.21 cd/m<sup>2</sup> a 10V, para el segundo dispositivo en el cual los puntos cuánticos tenían una configuración core/shell/shell se obtuvo un brillo máximo de 124 cd/m<sup>2</sup> a 13V.

# Índice

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	ii
Índice.....	iii
Capítulo 1.....	1
Introducción.....	1
1.1 Diodos Emisores de Luz.....	1
1.1.1 Diodos Semiconductores de Estado Sólido .....	3
1.1.2 Emisión de Luz en Semiconductores.....	3
1.2 Diodos Emisores de Luz Orgánicos .....	5
1.2.1 Materiales Electrónicos Orgánicos (Polímeros $\pi$ -Conjugados) .....	5
1.2.2 Diodos Emisores de Luz Orgánicos Basados en Polímeros $\pi$ -Conjugados.....	5
1.2.3 Fundamentos del Mecanismo de Transporte de Carga .....	8
1.2.4 Fundamentos del Mecanismo de Inyección de Carga .....	10
1.3 Diodos Emisores de Luz Basados en Puntos Cuánticos.....	12
1.3.1 Puntos Cuánticos.....	12
1.3.2 Puntos Cuánticos como Conversores Ópticos Hacia abajo.....	14
1.3.3 Diodos Basados Puntos Cuánticos.....	15
1.3.4 Tipos de PCs-LEDs .....	16
1.4 Conceptos Básicos de Iluminación.....	17
1.4.1 Brillo.....	17
1.4.2 Temperatura de Color Correlacionada e Índice de Rendición Color. 17	
1.4.3 Diagrama de Color CIE 1931.....	18
Referencias .....	19
Capítulo 2.....	22
Desarrollo Experimental y Resultados de Diodos Emisores de Luz Orgánicos	22
2.1 Procedimiento Experimental.....	22
2.1.1 Materiales Utilizados.....	22
2.1.2 Limpieza de Sustratos .....	22
2.1.3 Preparación de Soluciones .....	23

2.1.4 Deposito de Películas Delgadas Sobre ITO.....	23
2.1.5 Banda Prohibida de Energía de las Películas Orgánicas de los Dispositivos .....	24
2.2 Caracterización Óptica .....	25
2.2.1 Fotoluminiscencia .....	25
2.2.2 Espectrorradiometría .....	26
2.3 Resultados .....	27
2.3.1 Fotoluminiscencia .....	27
2.3.2 Electroluminiscencia .....	28
2.4 Conclusiones.....	33
Referencias .....	34
Capítulo 3.....	35
Estudio de Diodos Emisores de Luz Híbridos (Puntos Cuánticos-Orgánico) ...	35
3.1 Procedimiento Experimental.....	35
3.1.1 Materiales Utilizados.....	35
3.1.2 Síntesis de Puntos Cuánticos de CdSe .....	35
3.1.3 Limpieza de Sustratos .....	36
3.1.4 Preparación de Soluciones .....	36
3.1.5 Deposito de Películas Delgadas Sobre ITO.....	37
3.1.6 Banda Prohibida de Energía de las Películas de los Dispositivos ....	38
3.2 Caracterización Óptica .....	39
3.2.1 Fotoluminiscencia de los Puntos Cuánticos de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS .....	40
3.2.2 Electroluminiscencia de los Dispositivos.....	40
Conclusiones.....	58
Referencias .....	59
Capítulo 4.....	60
Conclusiones Generales .....	60

# Capítulo 1

## Introducción

La luz es un recurso físico de vital importancia para todos los seres vivos. Además de proporcionar la visión, la luz tiene conexión con toda forma de vida, lo cual se puede describir como fenómeno fotobiológico. Nuestro entendimiento de las propiedades de la luz comenzó alrededor de 1660, cuando el científico Isaac Newton inicio la teoría corpuscular de la luz, explicando que la luz estaba compuesta de pequeñas partículas o “corpúsculos”, y que cada una de esas partículas estaba compuesta de un espectro de colores discretos que se podían separar con un prisma. Casi al mismo tiempo Robert Hooke dedujo que la luz no tenía comportamiento de partícula sino que se comportaba como una onda, de lo cual partió Christian Huygens para desarrollar su teoría ondulatoria. Esta teoría fue demostrada por Thomas Young y Augustin Jean Fresnel, los cuales realizaron experimentos de interferencia que probaban que la luz tiene propiedades de onda.

Alrededor de 1860 James Clerk Maxwell estableció que las ondas de luz eran radiación electromagnética. A comienzos del siglo XX, Max Planck y Albert Einstein formularon la teoría en la cual la luz tenía ambas propiedades de onda y partícula.

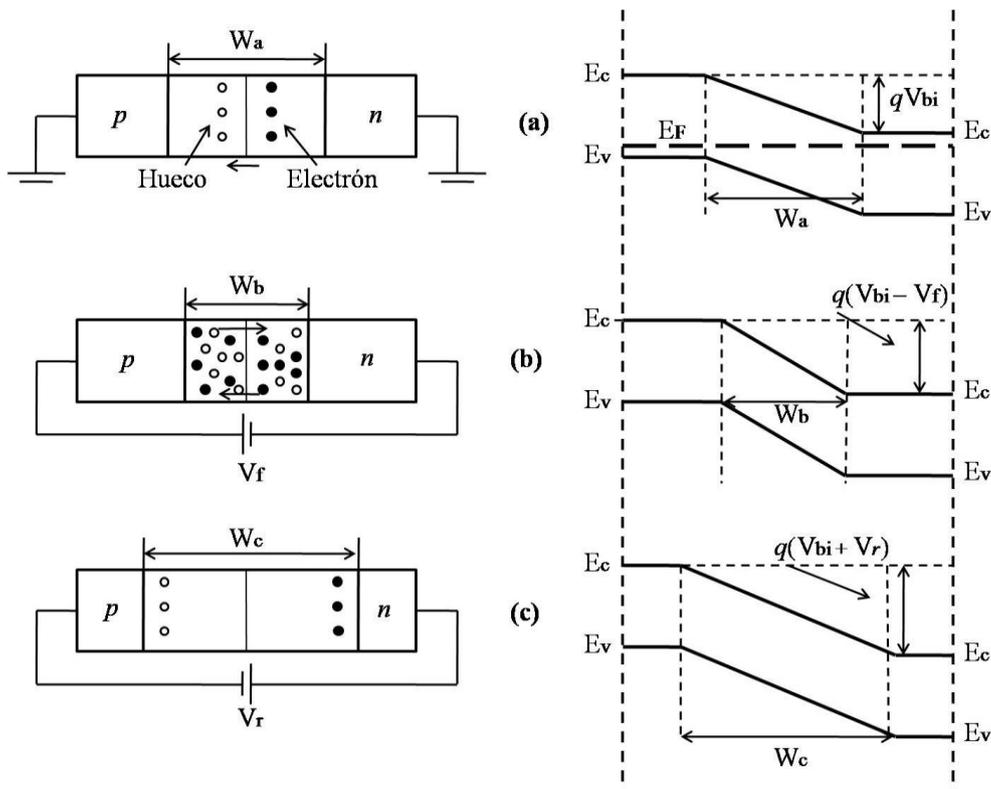
Desde entonces el entendimiento de la luz se ha desarrollado progresivamente en el campo de la óptica, lo cual ha permitido desarrollo de fuentes de luz para aplicaciones de iluminación, lo cual ha llevado a grandes desarrollos tecnológicos como el bulbo de luz incandescente, lámparas fluorescentes, lámparas de descarga de alta intensidad, y diodos emisores de luz, entre otros [1,2].

## 1.1 Diodos Emisores de Luz

Un diodo emisor de luz (LED por sus siglas en ingles), es un semiconductor que se forma al unir materiales tipo-p y tipo-n, que tienen grandes concentraciones de portadores de carga, huecos y electrones, respectivamente. En la interface de los materiales, se forma una unión, donde electrones y huecos se desplazan en la dirección de difusión opuesta, y el movimiento de electrones produce una corriente iniciada por vibración térmica del sistema. Tales movimientos crean una energía potencial integrada ( $V_{bi}$ ) cuya fuerza está determinada por la condición de equilibrio térmico, en tal estado, el movimiento total de los portadores debe parar.

En la Figura 4 se muestra del lado izquierdo una ilustración de la unión p-n y del lado derecho el diagrama de las bandas de energía para tres casos. La Figura 1.1(a), muestra la flexión de las bandas para la unión p-n en equilibrio térmico sin fuerza externa aplicada,  $W_a$  es el ancho de la unión p-n. Sin embargo, cuando se aplica un voltaje con polarización directa,  $V_f$ , y las corrientes de difusión exceden las corrientes de deriva, la difusión total comienza a fluir de la región-p a la región-n, y el ancho  $W_b$  de la unión p-n se reduce como se muestra en la Figura 1.1(b). Cuando se aplica un voltaje con polarización contraria,  $V_r$ , la flexión de las bandas incrementa al igual que el ancho  $W_c$  de la unión p-n, como se muestra en la Figura 1.1(c), y no hay corriente de difusión. En este caso, solo hay una pequeña cantidad de corriente de deriva en la dirección contraria, pero no en la dirección correcta.

Bajo polarización directa, la corriente de difusión conduce huecos del material tipo-p al lado-n, y conduce electrones del material tipo-n al lado-p en la región de la unión. Esta inyección bidireccional de la minoría de portadores permite que los electrones y huecos se recombinen en la unión. Tal proceso de recombinación electrón-hueco puede producir un fotón cuando el electrón libera energía por la transición a un nivel de menor energía.



**Figura 1.1.** Comportamiento de las bandas de valencia y de conducción para un semiconductor con distintas polarizaciones (a) en equilibrio, (b) polarización directa  $V_f$ , (c) con polarización contraria  $V_r$ .

### 1.1.1 Diodos Semiconductores de Estado Sólido

En 1955 Rubin Braunstein de Radio Corporation of America (RCA), reportó la observación de emisión infrarroja de diodos construidos de aleaciones de arseniuro de galio (GaAs), antimonio de galio (GaSb), fosfuro de indio (InP), y germanio de silicio (SiGe) a temperatura ambiente y a 77 K. El primer LED infrarrojo patentado en 1961 por Robert Biard y Gary Pittman de Texas Instruments por la demostración de emisión óptica debida a una corriente eléctrica aplicada a un diodo de GaAs [3].

En 1962 Nick Holonyak trabajó con materiales semiconductores que emitían luz en el espectro visible. Holonyak eligió fosfuro de arseniuro de galio (GaAsP), debido a que estaba seguro de producir diodos con una emisión roja en comparación con los que solo emitían en infrarrojo. El GaAsP tiene un gap mayor que el GaAs, por lo tanto este emite luz con mayor energía, reduciendo la longitud de onda de la luz emitida de infrarrojo a rojo. Por esta contribución Nick Holonyak es visto como “el padre del Diodo Emisor de Luz”.

En 1993 Shuji Nakamura de Nichia Chemical Corporation en Japón, mostro el primer LED azul de alto brillo usando AlInGaN, lo cual abrió las puertas para el desarrollo de LEDs blancos [4]. En la Figura 1.2 se muestran algunos LEDs de distintos colores.

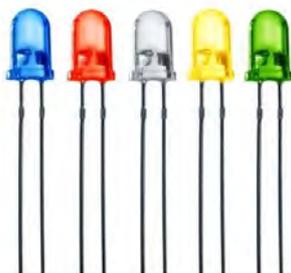
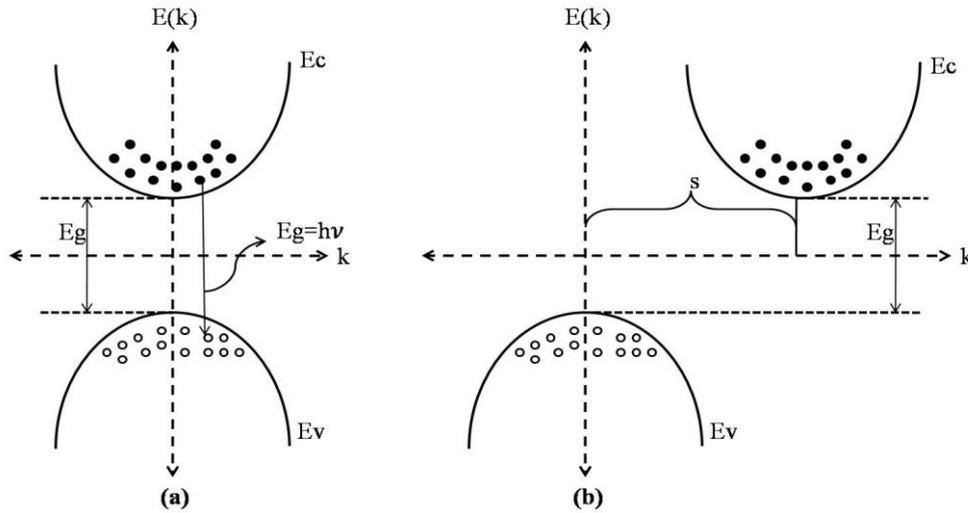


Figura 1.2. Diodos emisores de luz de distintos colores.

### 1.1.2 Emisión de Luz en Semiconductores

Los compuestos semiconductores tienen banda prohibida directa, esto es, sus crestas y valles de la banda de valencia ( $E_V$ ) y de conducción ( $E_C$ ) se alinean verticalmente como se muestra en la Figura 1.3(a), tal alineación permite que los electrones pasen de una a otra banda para crear fotones, los cuales tienen energía  $h\nu$  igual a la banda prohibida ( $E_g$ ). La Figura 1.3(b) muestra el diagrama de bandas para un semiconductor de banda prohibida indirecta, para el cual el proceso óptico es menos eficiente porque el electrón que va de una banda a otra banda comparte la transición de su energía entre un fotón y un fonón (S), produciendo menos emisión de luz. Además la energía del fonón (movimiento vibracional, en el cual un arreglo de átomos o moléculas oscilan a

una sola frecuencia) genera calor y por lo tanto degrada la estabilidad óptica del dispositivo fotónico [5].



**Figura 1.3.** (a) Banda prohibida directa de un semiconductor donde la energía del fotón emitido es igual a la energía de la banda prohibida, (b) banda prohibida indirecta de un semiconductor, donde la energía del fotón es igual a la energía de la banda prohibida menos la energía del fonón, donde s es el vector de onda del fonón.

En semiconductores de banda prohibida directa, el fotón emitido, tiene la misma energía liberada por el electrón, la cual también es la misma energía de la banda prohibida. Estas energías se relacionan por la expresión:

$$E_e = E_g = E_p = h\nu \quad 1$$

donde  $E_e, E_p$ , son las energías del electrón y fotón respectivamente,  $E_g$  es la energía de la banda prohibida,  $h$  es la constante de Planck, y  $\nu$  es la frecuencia del fotón, de la siguiente relación:

$$c = \lambda\nu \quad 2$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz, se puede escribir la longitud de onda del fotón como:

$$\lambda_p = \frac{hc}{E_g} \quad 3$$

por lo tanto, la longitud de onda del fotón está determinada por la energía de la banda prohibida.

## **1.2 Diodos Emisores de Luz Orgánicos**

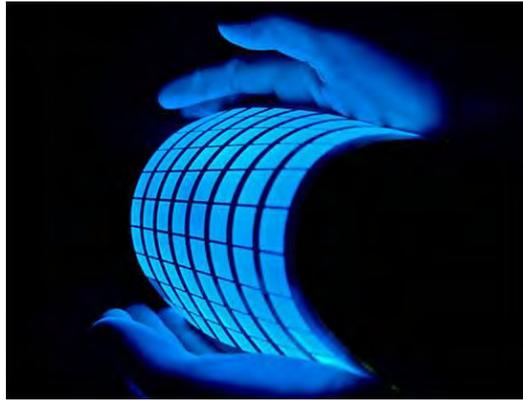
### **1.2.1 Materiales Electrónicos Orgánicos (Polímeros $\pi$ -Conjugados)**

Los materiales orgánicos son pequeñas moléculas o polímeros a base de carbono. Estos tienen bandas prohibidas de energía entre 1.5 y 3.5 eV. Generalmente los sólidos orgánicos pueden ser tratados como aislantes ya que tienen pocos portadores de carga a temperatura ambiente. Los estados electrónicos de moléculas orgánicas son derivados de orbitales-p de átomos de carbono a través de hibridación  $sp^2$ -p. En un orbital hibridizado  $sp^2$ , hay tres enlaces- $\sigma$  con grandes energías de enlace. Los electrones de enlace- $\sigma$  son llamados electrones- $\sigma$ , los cuales están localizados dentro de la molécula. Los orbitales-p de enlaces- $\pi$  son relativamente débiles con menor energía de enlace, por lo tanto, los electrones en los enlaces- $\pi$  son débilmente ligados. El más alto orbital de enlace- $\pi$  que es ocupado por electrones se llama orbital molecular más alto ocupado (HOMO) por sus siglas en inglés. El orbital más bajo de enlace- $\pi$ , el cual está desocupado, es llamado orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) por sus siglas en inglés. El HOMO y LUMO, son en algún sentido, análogos a la banda de conducción y banda de valencia en un semiconductor inorgánico.

### **1.2.2 Diodos Emisores de Luz Orgánicos Basados en Polímeros $\pi$ -Conjugados**

El desarrollo de polímeros  $\pi$ -conjugados es uno de los temas más desafiantes en química de polímeros. Estos materiales  $\pi$ -conjugados son adecuados para la preparación de las capas emisiva y transportadora de carga de los diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs por sus siglas en inglés). Los polímeros electroluminiscentes (EL)  $\pi$ -conjugados han sido muy atractivos debido a sus habilidades para formar películas mediante spin-coating y sus propiedades de luminiscencia sintonizable, lo cual los hace una excelente opción para OLEDs simples o multicapa.

Los OLEDs, tienen muchas ventajas, entre las cuales se encuentra bajo voltaje de operación, tiempo de encendido y apagado rápido, fácil fabricación a bajo costo, y potencial en pantallas de paneles planos y colores saturados, además pantallas flexibles (Figura 1.4) [6, 7]. La eficiencia de los OLEDs está determinada por la cantidad de inyección de portadores de carga, la probabilidad de la captura de carga, y el balance entre las razones de inyección de electrones y huecos de los contactos opuestos en el OLED [8, 9].



**Figura 1.4.** Diodo emisor de luz orgánico flexible.

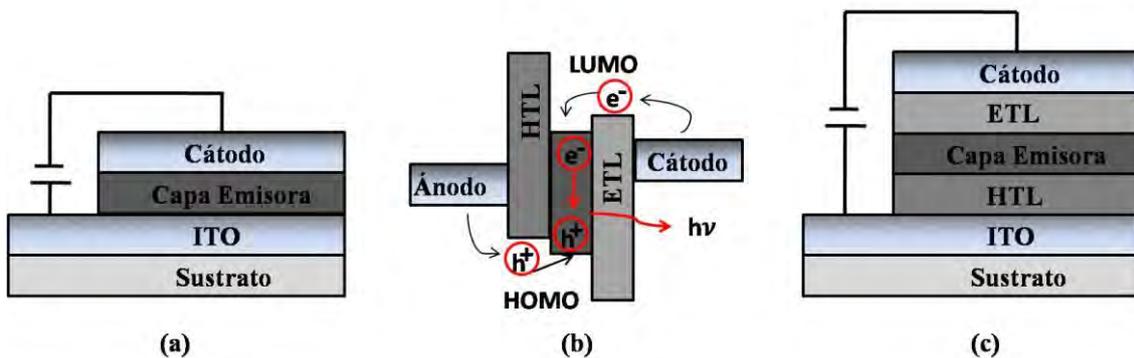
Los OLEDs simples, están compuestos de un sustrato con una película conductora (ánodo) y la capa emisora está entre los dos electrodos (Figura 1.5(a)). En el cátodo, los electrones son inyectados en el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), en el ánodo, los huecos son inyectados en el orbital molecular más alto ocupado (HOMO). Las dos cargas se mueven a través de la capa bajo la polarización aplicada, si se juntan en la misma molécula, pueden formar un excitón, el cual puede decaer emitiendo luz, el color de tal luz es dado por la banda prohibida de energía HOMO-LUMO del material, este proceso se muestra en la Figura 1.5(b).

Para tener OLEDs eficientes es necesario tener transporte e inyección de carga balanceados, lo cual permite capturar todas las cargas inyectadas formando excitones, y tener decaimiento radiativo de las recombinaciones de carga (electrón-hueco). Un balance de las razones en la inyección de electrones y huecos de los contactos opuestos en el OLED es crucial para lograr una eficiencia alta [10]. El uso de metales con baja función de trabajo como cátodo, por ejemplo calcio, magnesio, o litio, puede reducir la barrera de inyección de carga en el cátodo para mejorar la eficiencia luminosa, balanceando la inyección de electrones y huecos [11, 12]. Sin embargo, estos metales son altamente reactivos con el oxígeno y la humedad, lo cual limita su factibilidad para implementarse. Otra consecuencia de usar estos metales es el aumento de las cargas espaciales y tunelaje de huecos acumulados y subsecuentemente incrementaría el voltaje de encendido [13].

Para mejorar la eficiencia lumínica de los OLEDs se han usado materiales transportadores de electrones (ETL) y huecos (HTL) en la configuración, que se muestra en la Figura 1.5(c). Entre los varios tipos de polímeros  $\pi$ -conjugados reportados se encuentran, poli(p-fenileno vinileno) (PPV) [14,15], poli(alquil fluorenos) (PFs) [16], politiofenos (PThs) [17], exhiben lo más prometedor para aplicación en OLEDs. Varias técnicas han sido propuestas para mejorar el desarrollo de OLEDs modificando la estructura química del polímero con grupos fenilo, o PPV, alternando copolímeros que

contienen segmentos de fenilenvinileno conjugado y espaciadores no conjugados.

Uno de los polímeros más usados son los PFs por sus propiedades como son estabilidad térmica, química y alta fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés). Sin embargo, el principal inconveniente de estos es su tendencia a formar agregados con gran longitud de onda como resultado de calentamiento o aplicación de corriente durante la fabricación u operación del dispositivo [18].



**Figura 1.5.** (a) Estructura simple de un OLED con una capa emisora entre los electrodos, (b) proceso de transporte y recombinación de carga, (c) estructura más eficiente de un OLED integrando HTL y ETL.

Los enlaces moleculares orgánicos son unidos por fuerzas de van der Waals, los cuales forman estructuras policristalinas o amorfas. Estas moléculas tienen enlaces débiles de electrones- $\pi$  que son los responsables de la conducción eléctrica.

Los semiconductores orgánicos, son mecánicamente flexibles. Estos pueden depositarse sobre sustratos de plástico para realizar dispositivos electrónicos flexibles. Además debido a los enlaces débiles de fuerzas de van der Waals, las temperaturas de procesamiento en dispositivos orgánicos son usualmente mucho más bajas que la de los inorgánicos, típicamente la transición vítrea de los polímeros puede estar por debajo de  $100^{\circ}\text{C}$ . Por lo tanto debido a la versatilidad en la síntesis de los polímeros orgánicos, estos pueden ser sintetizados con un amplio rango en diferentes propiedades como, peso molecular, banda prohibida de energía, niveles de energía orbitales moleculares, y estructurales entre otras [18].

### 1.2.3 Fundamentos del Mecanismo de Transporte de Carga

Para conducción de carga, se necesita estudiar los estados electrónicos de la molécula. Sin embargo, agregar o remover un electrón, lleva a relajaciones estructurales significantes del entorno atómico y electrónico, resultando cambios en longitudes de enlace, de enlaces vecinos lo cual implica cambios energéticos. Un estado cargado negativamente, estructuralmente es llamado un polarón electrón. Cuando un electrón es removido, se forma un polarón hueco. Por simplicidad, estos estados son llamados electrón y hueco. El mecanismo fundamental de transporte de electrón y hueco en sólidos orgánicos amorfos no es bien entendido [19]. Generalmente, hay dos aproximaciones que describen el mecanismo de transporte en orgánicos. La primera aproximación es el transporte microscópico. Este puede describirse por el proceso de salto que fue propuesto por L.D. Landau en 1933 [20]. Como los portadores de carga se mueven en un semiconductor orgánico, estos pueden ser localizados por defectos, desorden o poso de potencial provocado por la polarización. La conducción de carga es un proceso intermolecular en el cual las cargas saltan entre dos moléculas adyacentes debido a las vibraciones termo-activadas. Este movimiento de salto puede ser visto como una transferencia de electrón no adiabática. La teoría de Marcus se puede usar para expresar la tasa de transferencia de electrones entre moléculas vecinas  $\kappa$ , en términos de la energía de reorganización  $\lambda$  y la transferencia de carga electrónica integral  $V_{ab}$  entre los saltos de  $a$  y  $b$ . En el caso más simple, donde la temperatura es suficientemente alta para que los modos vibracionales puedan ser tratados clásicamente [21], entonces:

$$\kappa = \frac{4\pi^2}{h} V_{ab}^2 \frac{\exp(-\lambda/4k_B T)}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \quad 4$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $h$  es la constante de Planck.

Para  $T$  fija, la razón de salto de carga  $\kappa$  depende de dos parámetros del material,  $V_{ab}$  y  $\lambda$ . La energía de reorganización  $\lambda$  se define usualmente como el cambio si el estado reactivo era para distorsionar la configuración de equilibrio del estado producido sin la transferencia de carga. Esto puede ser calculado directamente con técnicas de química cuántica. Por otro lado la transferencia de carga integral  $V_{ab}$  es el factor de acoplamiento electrónico. Este es más difícil de estimar del primer principio para materiales amorfos, debido a que este depende de cómo la frontera de los orbitales se traslapa en estado sólido. Si se conocen  $V_{ab}$  y  $\lambda$ , entonces el coeficiente de difusión para portadores de carga,  $D$ , se puede calcular con:

$$D = a^2 \kappa \quad 5$$

donde  $a$  es la distancia de los saltos promedio. Conociendo  $D$ , se puede estimar la movilidad de los portadores,  $\mu$ , de la relación de Einstein:

$$\mu = \frac{qD}{k_B T} \quad 6$$

donde  $q$  es la carga del electrón. Este conjunto de ecuaciones dan un marco teórico para el cálculo de la movilidad de portadores en semiconductores orgánicos [22].

La segunda aproximación con el transporte de carga microscópico. Un semiconductor orgánico amorfo puede ser tratado como un ensamble de sitios de saltos desordenados a través de los cuales inyecta portadores bajo la influencia de un campo externo aplicado. El modelo de Poole-Frenkel (PF) fue uno de los primeros modelos para explicar la dependencia del campo eléctrico de la movilidad de los portadores de carga [23]. La movilidad dependiente del campo puede escribirse como:

$$\mu = \mu_0 \exp(\beta_{PF} \sqrt{F}) \quad 7$$

$$\beta_{PF} = \left( \frac{q^3}{\pi \epsilon} \right)^{1/2} \quad 8$$

donde  $\mu_0$  es la movilidad a campo cero,  $F$  el campo eléctrico,  $q$  es la unidad de carga eléctrica,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica, y  $\beta_{PF}$  es la pendiente  $PF$ .

De acuerdo a la ecuación 8 el modelo  $PF$  tiene una seria deficiencia, este hace una predicción definitiva sobre el valor de  $\beta_{PF}$ . Lo cual hace que los resultados experimentales se desvíen significativamente del valor teórico de  $\beta_{PF}$ . Un modelo más satisfactorio del transporte de carga, se conoce como modelo Gaussiano de desorden (GDM), Propuesto por Bäessler y es usado para describir el movimiento de cargas dentro de un sólido orgánico amorfo [24]. El GDM se basa en el concepto de salto de carga en un sólido amorfo cuyo transporte de energías y separaciones tienen una distribución Gaussiana. Dentro del ensamble, el salto de cargas esta asistido por el campo y activado térmicamente. Entonces la movilidad de portadores es dependiente del campo eléctrico  $F$  y la temperatura  $T$ . El GDM se resume en las siguientes ecuaciones:

$$\mu(F, T) = \mu_\infty \exp \left[ - \left( \frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right] \exp(\beta \sqrt{F}) \quad 9$$

$$\beta = C \left[ \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right] \quad 10$$

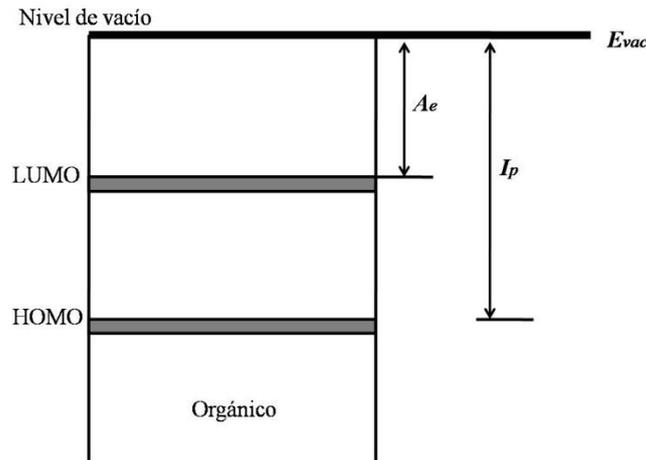
En las ecuaciones 9 y 10  $T$  es la temperatura absoluta,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\mu_\infty$  es el límite más alto de temperatura de la

movilidad, y  $C = 2.9 \times 10^{-4} (cm/Vs)^{1/2}$ . El desorden energético  $\sigma$  se puede entender como el ancho de la distribución Gaussiana de la densidad de estados de energía para los sitios de transporte, el desorden posicional  $\Sigma$  se puede tratar como la aleatoriedad geométrica derivada de defectos estructurales o químicos.

En esencia, solo dos parámetros del material, a saber,  $\sigma$  y  $\Sigma$ , los cuales son usados para describir la aleatoriedad del transportador de carga orgánico amorfo. La pendiente  $PF$ ,  $\beta_{PF}$  es remplazada con  $\beta$  en la ecuación 10 y en el contexto de GDM, está relacionada a los desordenes del material. De las ecuaciones 9 y 10 se puede determinar de la pendiente a partir de la grafica de  $\mu(0,T)$  vs  $1/T^2$ , mientras  $\Sigma$  puede ser determinada de la intersección  $x$  de  $\beta$  vs  $(\sigma/k_B T)^2$ .

#### 1.2.4 Fundamentos del Mecanismo de Inyección de Carga

En general hay tres aproximaciones teóricas para describir el mecanismo de inyección de carga: (1) campo asistido por inyección térmica, en el cual los portadores de los electrodos son térmicamente excitados, para vencer la barrera de potencial resultante de la superposición del potencial de carga y del campo externo, (2) el modelo de inyección por tunelamiento Fowler-Nordheim (FN), los portadores tunelan a través de la barrera de potencial del contacto metal-orgánico (MO) bajo un campo eléctrico alto, y (3) el modelo de inyección por salto termo-activo, se atribuye al salto de portadores del nivel de Fermi metálico a los estados localizados del semiconductor orgánico [12]. En todas las aproximaciones, el proceso de inyección de carga está dominado por la barrera de inyección de carga en las interfaces entre la capa activa y los electrodos metálicos, lo cual se define como la separación de energía entre el nivel de Fermi  $E_F$  del electrodo y HOMO (o LUMO) de la capa orgánica. Es necesario considerar propiedades electrónicas y alineación de banda de las interfaces metal-orgánico (MO). La Figura 1.6 muestra un esquema del diagrama de bandas de energía de un típico sólido molecular. La línea horizontal superior es el nivel de vacío ( $E_{vac}$ ). Se define como el nivel de energía mínima para que un electrón escape de un sólido. La energía de separación entre el HOMO y  $E_{vac}$  es el potencial de ionización ( $I_p$ ). La separación entre el LUMO y  $E_{vac}$  es la afinidad del electrón ( $A_e$ ).



**Figura 1.6.** Diagrama de energía de un sólido molecular intrínseco.  $I_p$  es el potencial de ionización y  $A_e$  es la afinidad del electrón.

Consideramos la alineación del nivel de energía cuando un metal y un sólido orgánico son puestos en contacto. Para semiconductores orgánicos, la superficie del sólido molecular no tiene enlaces libres. Por lo tanto, la alineación del nivel de energía molecular en interfaces MO, idealmente debe obedecer el modelo clásico de Mott-Schottky, en el cual no ocurren interacciones en las interfaces MO [25]. Entonces, se usa la alineación del nivel de vacío. La Figura 1.7(a) muestra el diagrama de energía de acuerdo a la regla Mott-Schottky de una interface MO. La interface de las alturas de barrera para hueco ( $\phi_h$ ) y electron ( $\phi_e$ ) se pueden expresar como:

$$\phi_h = I_p - \Phi_m \quad 11$$

$$\phi_e = \Phi_m - A_e \quad 12$$

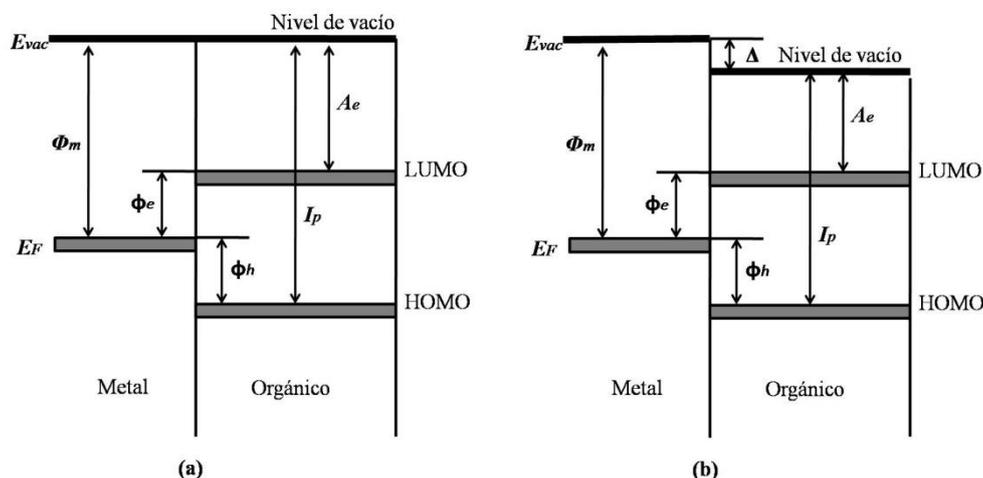
donde  $\Phi_m$  es la función de trabajo del metal,  $I_p$  el potencial de ionización, y  $A_e$  es la afinidad del electrón. Sin embargo, en la interface real MO, un nivel de vacío común no se logra en la mayoría de los casos. Una capa de interfaz dipolar, puede ser formada entre el metal y el orgánico. Como resultado de esto, el nivel de vacío es discontinuo en la interface. Entonces habrá un cambio abrupto ( $\Delta$ ) justo al otro lado de la interface, el cual se observa experimentalmente. Como se muestra en la Figura 1.7(b) las barreras de la interface se modifican por:

$$\phi_h = I_p - \Phi_m + \Delta \quad 11$$

$$\phi_e = \Phi_m - A_e - \Delta \quad 12$$

Existen distintas explicaciones para el origen de la interface dipolar, las cuales son: (1) transferencia electrónica entre el metal y el orgánico, (2) interacción química que produce nuevos enlaces, y (3) existencia de estados interfaciales. La técnica experimental más aceptada para observar el cambio

abrupto ( $\Delta$ ), es la de espectroscopia de fotoelectrón ultravioleta, donde se mide un espectro del fotoelectrón emitido por los materiales después de irradiarlos con luz ultravioleta monocromática [26].



**Figura 1.7.** Diagramas de energía de una interface MO (a) interface MO sin interface dipolar, (b) con interface dipolar.  $\Phi_m$  es la función de trabajo del metal,  $I_p$  es el potencial de ionización,  $A_e$  es la afinidad del electrón, y  $\Delta$  es el desfase del nivel de vacío debido a la interface dipolar.

### 1.3 Diodos Emisores de Luz Basados en Puntos Cuánticos

Los diodos emisores de luz de puntos cuánticos (PCs-LEDs), poseen propiedades únicas como longitud de onda de emisión sintonizable controlando el tamaño de la partícula, emisión altamente saturada, compatible con sustratos flexibles, bajo costo y mayor estabilidad en el dispositivo. Antes de explicar los diodos emisores de luz basados en puntos cuánticos (PCs-LEDs), se dará una explicación de la química y la física de los puntos cuánticos.

#### 1.3.1 Puntos Cuánticos

Los puntos cuánticos (PCs) por sus siglas en inglés han atraído el interés de los científicos e ingenieros por sus potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos, como diodos emisores de luz, celdas solares, biomedicina, entre otros [27, 28]. El confinamiento cuántico en PCs da lugar a estados discretos electrón y hueco que pueden sintonizarse variando el tamaño de la partícula del PC semiconductor [29]. Los PCs se pueden clasificar en familias de acuerdo a la composición química de estos, estas familias son: PCs de las familias II-VI, IV-VI, y III-V, en la Figura 1.8 se muestran los rangos espectrales de emisión para distintos puntos cuánticos de estas familias.

### 1.3.1.1 Puntos Cuánticos Semiconductores II-VI

Los PCs semiconductores de la familia II-VI, especialmente los basados en CdSe, tienen una emisión sintonizable que cubre el espectro visible de 480 a 650 nm (Figura 1.8). La exitosa síntesis de calcogenuro de cadmio con la cual se obtienen PCs de alta calidad (CdS, CdSe y CdTe), por el método de “inyección caliente” desarrollado en 1993 [30]. En este método, una solución fría de trioctylphosphine (TOP) la cual contiene un precursor organometálico de cadmio y calcogenuros, se inyecta rápidamente en tri-octylphosphine oxide (TOPO) a una temperatura de 240 ó 300°C teniendo como resultado nucleación y crecimiento de PCs.

### 1.3.1.2 Puntos Cuánticos Semiconductores IV-VI

PCs semiconductores de calcogenuro de plomo IV-VI se caracterizan por su emisión sintonizable en el infrarrojo cercano (NIR) de 600 a 2200 nm. Estos PCs tienen un confinamiento cuántico fuerte, y tienen aplicación en fotodetectores, LEDs, y celdas solares fotovoltaicas.

### 1.3.1.3 Puntos Cuánticos Semiconductores III-V

PCs semiconductores III-V, se enfocan en PCs de fosfuro de indio. El método para PCs de calcogenuro de cadmio fue adaptado para los de InP, pero con tiempos de reacción más grandes de tres a siete días, para obtener partículas con buena cristalización [31].

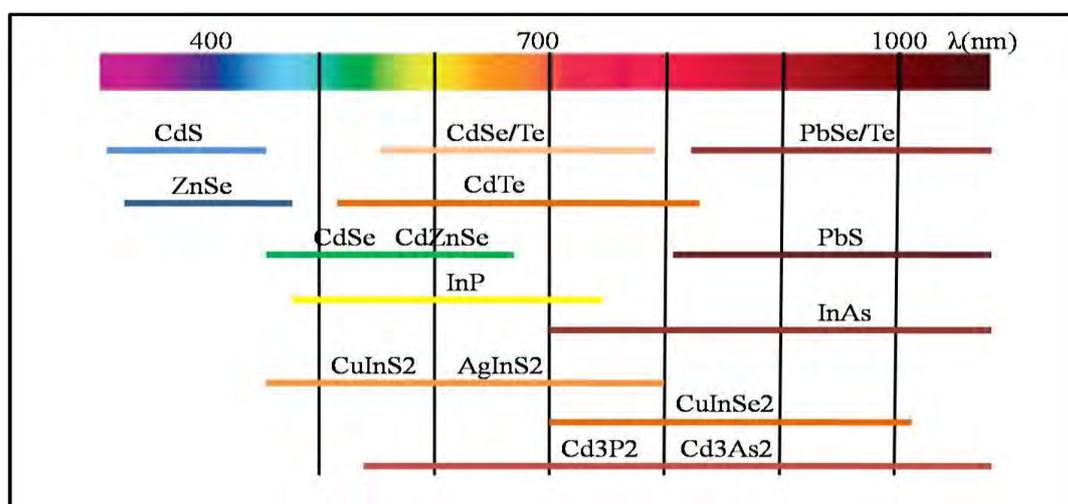


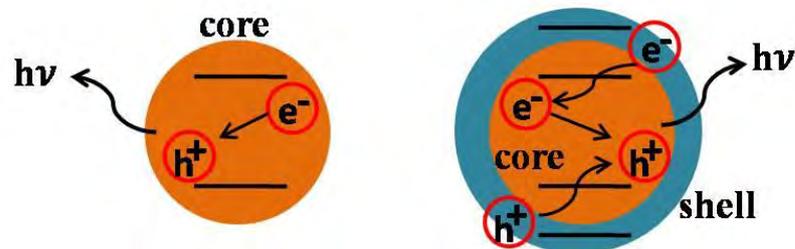
Figura 1.8. Rangos espectrales de emisión para diferentes PCs semiconductores.

A pesar de los avances en las síntesis de las familias de PCs mencionadas, estos no cumplen con los requisitos en las aplicaciones, para aumentar la eficiencia cuántica, estabilidad, y saturación de color se necesita recubrir los PCs con algún material semiconductor de banda prohibida más ancha, lo que lleva a PCs con estructura core-shell. Este concepto de estructura core-shell se introdujo en 1990 al recubrir PCs de CdSe con ZnS [32]. Otros ejemplos de PCs con estructura core-shell son: CdZnSe recubiertos con CdZnS los cuales tienen emisión alrededor de 520 nm, CdZnSeS recubierto con CdSZnS los cuales presentan un rango de emisión de 500 a 560 nm [33], y CdS con recubrimiento de ZnS los cuales tienen emisión en el azul y en el ultravioleta cercano.

### 1.3.2 Puntos Cuánticos como Conversores Ópticos Hacia abajo

Los puntos cuánticos producen luminiscencia por el proceso de conversión hacia abajo. Este proceso consiste en absorber de manera eficiente luz azul y convertirla en otra longitud de onda del espectro visible e infrarrojo. La eficiencia del proceso de conversión hacia abajo es aproximada al 100% en materiales core-shell. Un importante parámetro es la eficiencia de acoplamiento de la luz emitida fuera del dispositivo. Esto generalmente depende del índice de refracción del medio en el cual se encuentran dispersos los PCs [34].

Para lograr un brillo y luminiscencia estable en los PCs, es necesario reducir las formas de recombinación no radiativa, asociadas con la captura de electrones y huecos. Los enlaces en la superficie de los PCs son particularmente activos en el proceso de captura de carga, esto se puede eliminar creciendo eteroestructuras epitaxiales con morfología core-shell [35]. La banda prohibida ancha del shell ayuda a confinar las funciones de onda del electrón y del hueco al núcleo y elimina la captura de carga en o cerca de la superficie [36], en la Figura 1.9, se muestra el proceso de recombinación de carga de un punto cuántico y un punto cuántico core-shell.



**Figura 1.9.** Proceso de recombinación de carga en un punto cuántico y un punto cuántico core-shell.

### 1.3.3 Diodos Basados Puntos Cuánticos

Los diodos emisores de luz de puntos cuánticos (PCs-LEDs), han atraído mucha atención en los últimos años ya que poseen propiedades únicas como longitud de onda de emisión sintonizable controlando el tamaño de la partícula, emisión altamente saturada, es decir, cuasi-monocromática, y compatible con sustratos flexibles [37-39]. Especialmente se han desarrollado PC-LEDs blancos cálidos que se asimilan a la calidad de color de iluminación de las lámparas incandescentes, teniendo gran potencial para iluminación de estado sólido y pantallas [40].

La arquitectura de los LEDs integrando PCs, es típicamente depositar PCs con diferentes colores de emisión sobre un chip LED azul o UV-cercano. Una de las primeras ventajas de los PC-LEDs es la factibilidad de ser depositados sobre cualquier tipo de sustrato, incluyendo vidrio y plástico. Otro prototipo resulta de la electroluminiscencia (EL) directa del PC, integrando PCs rojo, verde y azul para producir un PC-LED blanco altamente eficiente [41].

Las ventajas de los PC-LEDs sobre la óptica de los PCs como conversores hacia abajo: (1) posibilidad de fabricación de dispositivos a partir de la solución de PCs, (2) la inyección directa de portadores de carga dentro de los PCs sin pérdidas de energía durante la conversión hacia abajo, lo cual permite una alta eficiencia. Colvin et al. reportaron el primer LED usando PCs coloidales de CdSe en 1994 [42].

En un PC-LED moderno, la capa de los PCs emisores de luz se encuentra entre una capa transportadora de huecos (HTL) y una capa transportadora de electrones (ETL). Usando PCs core-shell como emisores permite aumentar la eficiencia cuántica externa, debido al eficiente comportamiento de recombinación radiativa y la gran tolerancia de los PCs core-shell a las condiciones durante la fabricación del dispositivo [43]. Cuando se aplica una polarización directa al dispositivo PC-LED, los electrones y los huecos se inyectan dentro de las capas de nanocristales desde las capas ETL y HTL respectivamente. La excitación de los PCs ocurre mediante procesos paralelos: inyección directa de carga y transferencia de energía por recombinación de carga en las moléculas orgánicas. En la inyección directa de carga, los electrones pueden ser atrapados en los PCs como resultado de la alineación relativa de los niveles LUMO de las HTL, ETL y PCs. Después de la captura de los huecos desde la HTL, se forman excitones en los PCs y subsecuentemente de la recombinación radiativa, se obtiene el brillo y el color saturado de la electroluminiscencia. Alternativamente, los excitones pueden ser generados en las moléculas orgánicas cercanas a los PCs. Transferencia no radiativa de los excitones de las películas orgánicas dentro de los PCs resuelve el problema de balance de inyección de carga y ayuda a prevenir que se carguen los PCs [44].

En los PCs el material core, es mayormente responsable de definir el color de la emisión, el shell sirve para confinar y proteger la excitación electrónica, generada por la absorción de un fotón de mayor energía o por inyección de carga, de modo que domina un proceso de relajación radiativa.

#### **1.3.4 Tipos de PCs-LEDs**

Un PC-LED, tiene dos electrodos, los cuales inyectan cargas dentro de una serie de capas activas. Desde su desarrollo en 1994 por Colvin et al., estos han tenido algunos cambios. Esto envuelve nuevas arquitecturas para los dispositivos las cuales se muestran en la Figura 1.10.

Tipo I: PCs-LEDs con capas de polímero para transporte de carga.

La primera generación de PCs-LEDs, fue la sucesión natural de los LEDs de polímeros, los cuales contienen capas activas de PCs de CdSe y polímeros. La eficiencia de estos es baja debido a que los PCs estaban forzados a jugar un doble papel, el de conducción de carga y emisores de luz [45].

Tipo II: PCs-LEDs con capas de pequeñas moléculas orgánicas para el transporte de carga.

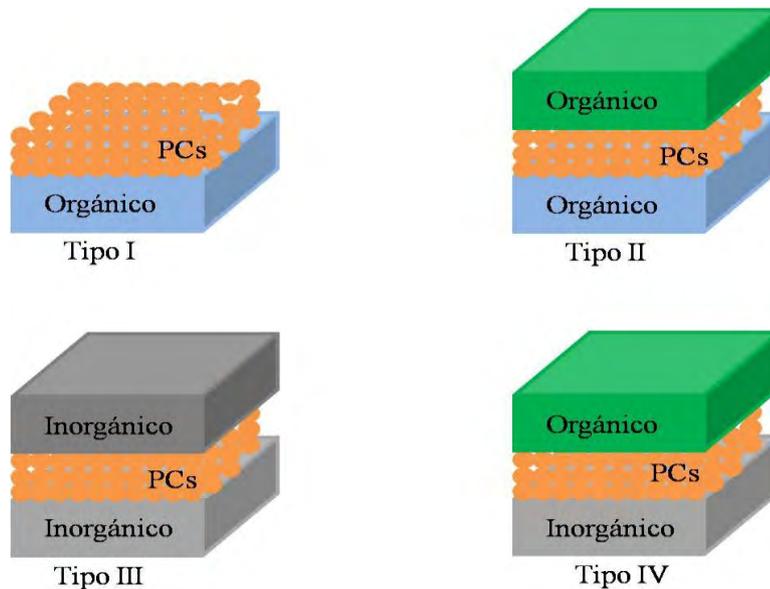
Una monocapa de PCs en la interface de un OLED bicapa. Estos dispositivos tienen una eficiencia cuántica externa de 0.5%. El desempeño se atribuye a la monocapa de PCs la cual se puede depositar por spin-coating, la monocapa desacopla el proceso de luminiscencia en los PCs del transporte de carga a través de las películas orgánicas [46].

Tipo III: PCs-LEDs con capas inorgánicas para el transporte de carga.

Los PCs-LEDs de este tipo, reemplazan las capas orgánicas transportadoras de carga, lo cual permite una mayor estabilidad del dispositivo en ambiente, y permiten el paso de mayores densidades de corriente y por lo tanto se obtiene emisiones más brillantes [47].

Tipo IV: PCs-LEDs con capas híbridas orgánicas-inorgánicas para el transporte de carga.

Estos dispositivos, a menudo comprenden una capa transportadora de electrones de algún óxido metálico inorgánico y una capa transportadora de huecos de alguna pequeña molécula orgánica [48].



**Figura 1.10.** Arquitecturas con diversas configuraciones de capas integrando las capas de los PCs semiconductores.

## 1.4 Conceptos Básicos de Iluminación

### 1.4.1 Brillo

El brillo es la potencia de la luz de una fuente censada por el ojo humano, expresada como el flujo luminoso  $\Phi_v$ . Un lumen (lm) es la emisión de una fuente de luz monocromática con un flujo radiante igual a 1/683 Watt a una longitud de onda de 555 nm. Para toda otra longitud de onda, el flujo luminoso puede calcularse multiplicando el flujo radiante por la función de eficiencia luminosa  $V(\lambda)$ , la cual describe la sensibilidad promedio del ojo a diferentes longitudes de onda.  $V(\lambda)$  es normalizada en el pico de 555 nm, donde el ojo humano tiene la máxima sensibilidad. La unidad de intensidad luminosa, es la candela (cd), la cual se define como un lumen emitido sobre un ángulo sólido de un estereorradián. La luminancia  $L_v$  se mide en  $\text{cd}/\text{m}^2$  y se define como:

$$L_v = \frac{d^2\Phi_v}{dA d\Omega \cos\theta} \quad 13$$

donde,  $\theta$  es el ángulo entre la normal de la superficie y una dirección específica de observación,  $A$  es el área de la superficie del dispositivo ( $\text{m}^2$ ) y  $\Omega$  es el ángulo sólido (sr) [49].

### 1.4.2 Temperatura de Color Correlacionada e Índice de Rendición Color

La calidad de la luz blanca se expresa en términos de la temperatura de color correlacionada (CCT) y el índice de rendición de color (CRI). La temperatura de

color de una fuente de luz visible, es la temperatura correlacionada de un radiador de cuerpo negro ideal, cuya radiación de emisión iguale el color de la fuente de luz. Esto se conoce como temperatura de color correlacionada (CCT), y tiene unidades de temperatura absoluta en Kelvin (K).

La iluminación con luz blanca permite ver objetos de varios colores cercanos a los colores inherentes del objeto. Esta propiedad de la luz se conoce como rendición de color. La luz blanca, como la luz del sol, contiene todas las longitudes de onda del espectro visible, la luz solar es capaz de reproducir todos los colores de un objeto. A esta cantidad se le llama índice de rendición de color (CRI), y se mide de 0 a 100, donde un CRI de 100 es para la luz solar [1].

### 1.4.3 Diagrama de Color CIE 1931

El color es una de las propiedades más importantes en los PC-LEDs, esta característica se puede medir mediante el diagrama de cromaticidad establecido por la Commission Internationale de l'Enclairage (CIE), haciendo referencia al espacio de color CIE 1931 (Figura 1.11). En este diagrama se mapea un rango de colores a los que el ojo humano es sensible, el contorno del diagrama es llamado locus espectral y representa las longitudes de onda monocromáticas, es decir, en esta región se encuentran los colores más puros. En el centro del diagrama se encuentra el color blanco con coordenadas de color (0.33,0.33).

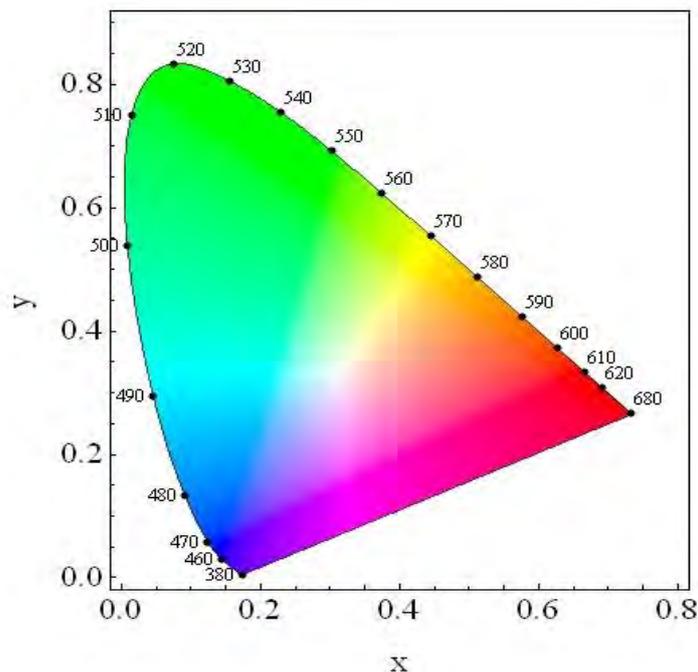


Figura 1.11. Diagrama de color CIE1931.

## Referencias

- [1] M.N. Khan, *Understanding LED Illumination*, CRC Press 2013.
- [2] D. Malacara, *Handbook of optical engineering*, CRC Press 2001.
- [3] V. Pylypchuk, *Spinning infrared emitter*, Google Patents 2008.
- [4] H. LT, L. PT, R. SI, S. TR, Durham, NC 27703 (US), *Phys. Lett.*, 64 (1993).
- [5] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons 2006.
- [6] W.A. MacDonald, *Engineered films for display technologies*, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 4-10.
- [7] Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A.J. Heeger, *Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers*, *Nature*, 397 (1999) 414-417.
- [8] Y.-Z. Lee, X. Chen, S.-A. Chen, P.-K. Wei, W.-S. Fann, *Soluble electroluminescent poly (phenylene vinylene) s with balanced electron-and hole injections*, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 2296-2307.
- [9] F. Garten, A. Hilberer, F. Cacialli, E. Esselink, Y. van Dam, B. Schlattmann, R.H. Friend, T.M. Klapwijk, G. Hadziioannou, *Efficient blue LEDs from a partially conjugated Si-containing PPV copolymer in a double-layer configuration*, *Advanced Materials*, 9 (1997) 127-131.
- [10] N. Greenham, S. Moratti, D. Bradley, R. Friend, A. Holmes, *Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities*, (1993).
- [11] D. Braun, A. Heeger, *Electroluminescence from light-emitting diodes fabricated from conducting polymers*, *Thin Solid Films*, 216 (1992) 96-98.
- [12] I.D. Parker, *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*, *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 1656-1666.
- [13] W. Brütting, S. Berleb, G. Egerer, M. Schwoerer, R. Wehrmann, A. Elschner, *Full colour electroluminescence using dye-dispersed polymer blends*, *Synthetic metals*, 91 (1997) 325-327.
- [14] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao, *Soluble PPVs with enhanced performance—a mechanistic approach*, *Advanced Materials*, 12 (2000) 42-48.
- [15] S.H. Lee, B.-B. Jang, T. Tsutsui, *Sterically hindered fluorenyl-substituted poly (p-phenylenevinylenes) for light-emitting diodes*, *Macromolecules*, 35 (2002) 1356-1364.
- [16] B.R. Hsieh, Y. Yu, E.W. Forsythe, G.M. Schaaf, W.A. Feld, *A new family of highly emissive soluble poly (p-phenylene vinylene) derivatives. A step toward fully conjugated blue-emitting poly (p-phenylene vinylenes)*, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 231-232.
- [17] D.M. Welsh, L.J. Kloeppner, L. Madrigal, M.R. Pinto, B.C. Thompson, K.S. Schanze, K.A. Abboud, D. Powell, J.R. Reynolds, *Regiosymmetric dibutyl-substituted poly (3, 4-propylenedioxythiophene) s as highly electron-rich electroactive and luminescent polymers*, *Macromolecules*, 35 (2002) 6517-6525.
- [18] A.P. Kulkarni, X. Kong, S.A. Jenekhe, *Fluorenone-containing polyfluorenes and oligofluorenes: photophysics, origin of the green emission and efficient green electroluminescence*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 8689-8701.
- [19] H. Klauk, *Organic electronics: materials, manufacturing, and applications*, John Wiley & Sons 2006.
- [20] E.A. SILINSH, V. CÁPEK, *Organic molecular crystals: interaction, localization and transport phenomena*, *Acta Cryst.*, 53 (1997) 855.
- [21] R.A. Marcus, *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment*, *Reviews of Modern Physics*, 65 (1993) 599-610.
- [22] C. Risko, G. Kushto, Z. Kafati, J. Brédas, *Electronic properties of silole-based organic semiconductors*, *Journal of Chemical Physics*, 121 (2004) 9031-9038.
- [23] J. Frenkel, *On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors*, *Physical Review*, 54 (1938) 647.
- [24] H. Bäessler, *Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study*, *physica status solidi (b)*, 175 (1993) 15-56.

- [25] W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, J.-J. Pireaux, *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Application*, CRC Press 2001.
- [26] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and  $\pi$ -conjugated molecular films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 2529-2548.
- [27] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, 281 (1998) 2013-2016.
- [28] D.V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 18826-18831.
- [29] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 2555-2560.
- [30] C. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 8706-8715.
- [31] O.I. Micic, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.R. Sprague, A.J. Nozik, Synthesis and characterization of InP quantum dots, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 4966-4969.
- [32] A. Kortan, R. Hull, R. Opila, M. Bawendi, M. Steigerwald, P. Carroll, L.E. Brus, Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media, *Journal of the American Chemical Society*, 112 (1990) 1327-1332.
- [33] S. Jun, E. Jang, Bright and stable alloy core/multishell quantum dots, *Angewandte Chemie*, 125 (2013) 707-710.
- [34] S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Sari, H. Demir, White light generation using CdSe/ZnS core-shell nanocrystals hybridized with InGaN/GaN light emitting diodes, *Nanotechnology*, 18 (2007) 065709.
- [35] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, A. Mews, Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/ZnO. 5Cd0. 5S/ZnS multishell nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7480-7488.
- [36] O. Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D.K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R.K. Jain, Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking, *Nature materials*, 12 (2013) 445-451.
- [37] T.-H. Kim, K.-S. Cho, E.K. Lee, S.J. Lee, J. Chae, J.W. Kim, D.H. Kim, J.-Y. Kwon, G. Amaratunga, S.Y. Lee, Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing, *Nature Photonics*, 5 (2011) 176-182.
- [38] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, P.H. Holloway, Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures, *Nature photonics*, 5 (2011) 543-548.
- [39] M.S. White, M. Kaltenbrunner, E.D. Glowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D.A. Egbe, M.C. Miron, Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs, *Nature Photonics*, 7 (2013) 811-816.
- [40] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, White-Light-Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights, *Advanced Materials*, 22 (2010) 3076-3080.
- [41] P.O. Anikeeva, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulovic, Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer, *Nano Letters*, 7 (2007) 2196-2200.
- [42] V. Colvin, M. Schlamp, A. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*, 370 (1994) 354-357.
- [43] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 468-471.
- [44] M. Protiere, P. Reiss, Facile synthesis of monodisperse ZnS capped CdS nanocrystals exhibiting efficient blue emission, *Nanoscale Research Letters*, 1 (2006) 62-67.

- [45] D.V. Talapin, J.H. Nelson, E.V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadler, A.P. Alivisatos, Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies, *Nano letters*, 7 (2007) 2951-2959.
- [46] S. Jun, J. Lee, E. Jang, Highly Luminescent and Photostable Quantum Dot–Silica Monolith and Its Application to Light-Emitting Diodes, *ACS nano*, 7 (2013) 1472-1477.
- [47] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, D. Bradley, D. Dos Santos, J. Bredas, M. Lögdlund, Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*, 397 (1999) 121-128.
- [48] J.W. Stouwdam, R.A. Janssen, Red, green, and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 1889-1894.
- [49] R.W. Boyd, *Radiometry and the detection of optical radiation*, (1983).

# Capítulo 2

## Desarrollo Experimental y Resultados de Diodos Emisores de Luz Orgánicos

En este capítulo se explica el procedimiento experimental desarrollado para la obtención de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs por sus siglas en inglés), y su caracterización óptica, estos diodos se realizaron para aprender la ingeniería de los OLEDs.

Se realizaron dos tipos de diodos emisores de luz orgánicos, uno que emite en la región azul y otro en la región naranja, basados en las siguientes configuraciones: ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, e ITO/PEDOT:PSS/-MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, respectivamente. La construcción de estos dispositivos se basó en [1,2].

### 2.1 Procedimiento Experimental

#### 2.1.1 Materiales Utilizados

Sustrato con una película conductora de óxido de indio estaño (ITO, 15 Ohms), paño libre de polvo marca Contec, tolueno, metanol, acetona, alcohol isopropílico, solventes adquiridos de Karal, tolueno anhidro, metanol anhidro, 2-Metoxietanol Anhidro, adquiridos de Sigma-Aldrich, Poli(3, 4-etilendioxitiofeno) Poliestireno Sulfonato (PEDOT:PSS) de Heraeus, poli(9,9-dioctil fluorenil-2,7-diyl) (PFO) de Lumtec, Poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV) de Lumtec, poli[(9,9-bis(3'-((*N,N*-dimetil)propil)-2,7-fluoreno)-2,7-(9,9-dioctil-fluoreno)] (PFN) de 1-Materials, y Carbonato de Cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) de Sigma-Aldrich, filtro Whatman, con poro de 0.45 µm, Field's Metal (FM) de Alfa Aesar.

#### 2.1.2 Limpieza de Sustratos

Los sustratos con ITO, se limpiaron primero con un paño libre de polvo y acetona, después de esto los sustratos se sumergieron en distintos solventes y se pusieron en un baño de ultrasonido por 40 min, los solventes que se usaron para esto fueron: tolueno, metanol, acetona y alcohol isopropílico. Después del lavado de los sustratos, estos se secaron con aire comprimido y se colocaron en una caja de Petri de manera que la película delgada conductora de ITO quedara en la parte superior.

### 2.1.3 Preparación de Soluciones

Se prepararon 5 soluciones para la construcción de los dispositivos.

- (a) 3 ml de PEDOT:PSS, se filtraron y se mezclaron con 4 ml de alcohol isopropílico en un baño de ultrasonido por 45 min.
- (b) 8 mg PFO se diluyeron en 1 ml de tolueno anhidro en agitación durante 12 hrs.
- (c) 8mg MEH-PPV se diluyeron en 1 ml de tolueno anhidro en agitación durante 12 hrs.
- (d) 8mg PFN se diluyeron en 3 ml de metanol anhidro con una pequeña cantidad de ácido acético (7  $\mu$ l) con agitación durante 12 hrs.
- (e) 6mg  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  se diluyeron en 4 ml 2-Metoxietanol con agitación durante 12 hrs.

En los dispositivos, cada material tiene una función específica para el buen funcionamiento de los dispositivos, el óxido de indio estaño (ITO) tiene la función de ánodo, el PEDOT:PSS funciona como capa inyectora de huecos (HIL), el PFO y MEH-PPV se usaron como materiales activos para cada dispositivo respectivamente, el PFN tiene la función de capa transportadora de electrones (ETL),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  como capa inyectora de electrones (EIL), y el Field's Metal (FM) como cátodo.

### 2.1.4 Deposito de Películas Delgadas Sobre ITO

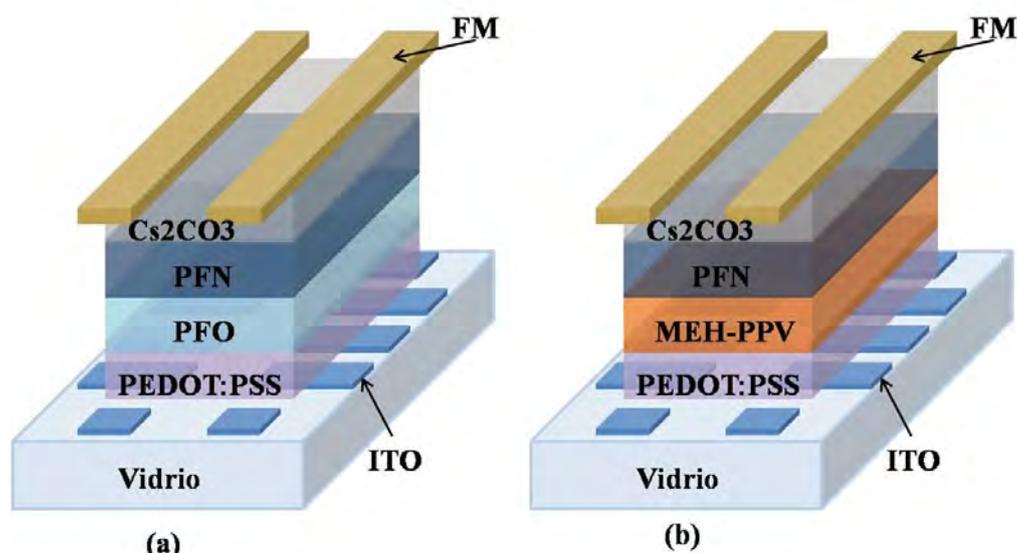
Las soluciones preparadas de los materiales orgánicos, se usaron para el depósito de películas delgadas mediante spin-coating y se secaron a diferentes temperaturas en una parrilla magnética, todo dentro de una atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes, el área efectiva de cada pixel de los dispositivos fue de  $0.25\text{cm}^2$ .

- (a) ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /FM

La película delgada de PEDOT:PSS (40 nm) (HIL) se depositó a 6000 rpm sobre el sustrato con ITO (ánodo) y se seco a  $155^\circ\text{C}$  por 17 min. Luego de esta se depositó una película delgada de PFO (60 nm) a 2000 rpm y se seco a  $80^\circ\text{C}$  durante 8 min. Después se depositó una película delgada de PFN (70 nm) (ETL) a 1000 rpm y se seco a  $80^\circ\text{C}$  por 8 min. Luego se depositó una película delgada de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (EIL) a 1000 rpm y se seco a  $80^\circ\text{C}$ . Finalmente se hizo un depósito de una lamina de Field's Metal (FM) (cátodo) a  $64^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno, en la Figura 2.1(a) se muestra una ilustración de la estructura del OLED con las películas delgadas que lo conforman.

(b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM

Las películas delgadas de PEDOT:PSS, PFN, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Field's Metal se depositaron con el mismo método del dispositivo anterior. La película delgada de MEH-PPV (65 nm) fue obtenida al agregar la solución de este material a 2000 rpm siendo secada a 80°C durante 8 min. En la Figura 2.1(b) se muestra una ilustración de la estructura del OLED con las películas delgadas que lo conforman.



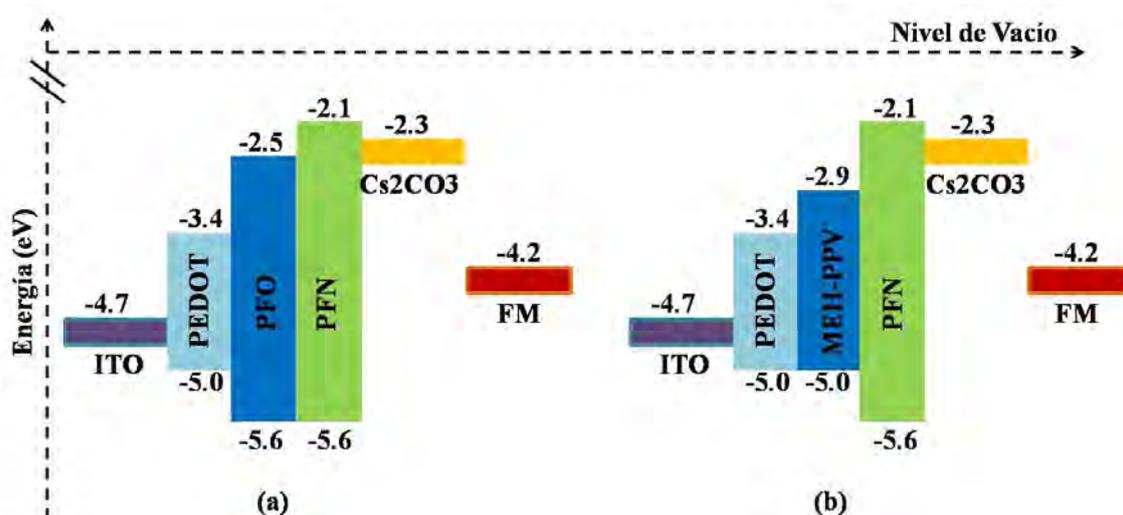
**Figura 2.1.** Ilustración de la estructura de las capas que conforman los dispositivos (a) ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, siendo el PFO la capa activa, (b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, siendo el MEH-PPV la capa activa.

### 2.1.5 Banda Prohibida de Energía de las Películas Orgánicas de los Dispositivos

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama de los valores de HOMO y LUMO de los dispositivos basados en ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM e ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, los valores HOMO y LUMO fueron obtenidos de la literatura [1-6].

En la Figura 2.2(a) se puede observar que el HOMO del PEDOT:PSS (-5.0 eV) permite el transporte de huecos hacia la película delgada de PFO la cual tiene un valor de HOMO de -5.6 eV, también se puede observar que la película delgada de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (-2.3 eV) tiene un valor muy cercano al LUMO del PFN (-2.1 eV), lo cual permite inyectar electrones, y a su vez transportarlos a la película de PFO la cual tiene un valor de LUMO de -2.5 eV, al recombinarse las cargas en la capa activa de PFO, se obtiene la electroluminiscencia de este material.

En la Figura 2.2(b) se puede observar de manera similar que el PEDOT:PSS permite el transporte de huecos hacia la capa de MEH-PPV la cual tiene un valor de HOMO de -5.0 eV, también se observa que el PFN transporta electrones al MEH-PPV ya que los valores de LUMO de estos materiales son cercanos, de esta manera se da la recombinación de carga en la película de MEH-PPV, permitiendo la electroluminiscencia de esta.



**Figura 2.2.** Diagrama de bandas prohibidas de energía (a) dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, (b) dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM.

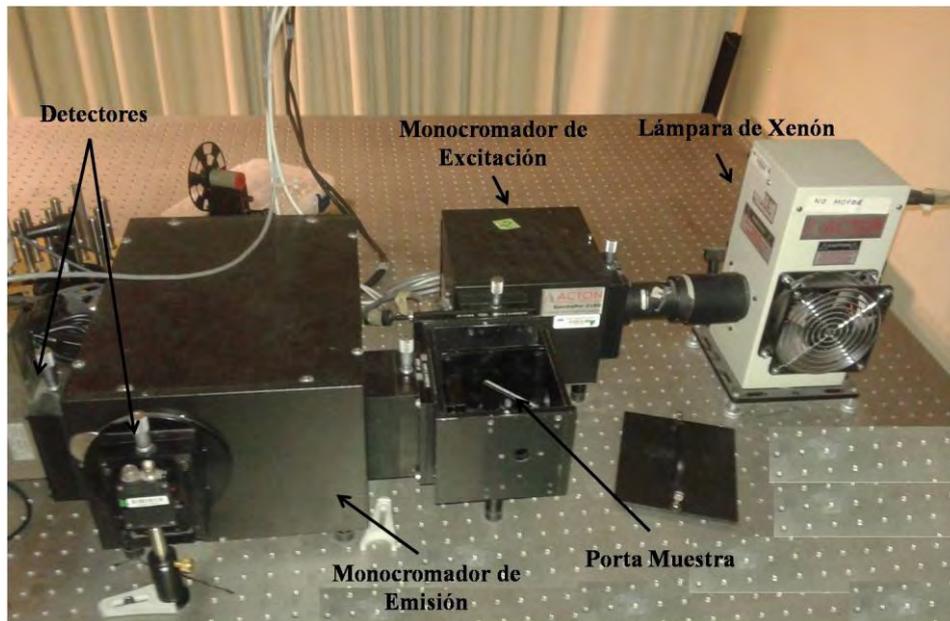
## 2.2 Caracterización Óptica

Se hizo un estudio de fotoluminiscencia y electroluminiscencia con un fluorómetro y un espectroradiómetro respectivamente.

### 2.2.1 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) se midió por medio de un fluorómetro, el cual se muestra en la Figura 2.3. El fluorómetro (Acton Research modular 2300), básicamente consiste en una fuente de luz blanca de 75W (Lámpara de Xenón), dos monocromadores, un fotomultiplicador (R955 Hamamatsu), y detectores (visible e infrarrojo). El software con el que se opera el equipo es Spectra-Sense.

La fotoluminiscencia se midió para los polímeros PFO y MEH-PPV diluidos en tolueno anhidro.



**Figura 2.3.** Componentes básicas de un fluorómetro: Lámpara de Xenón, monocromador de excitación, monocromador de emisión, detectores (visible e infrarrojo).

### 2.2.2 Espectrorradiometría

La espectrorradiometría de los dispositivos se realizó con un espectrorradiómetro CS-2000. Esta técnica consiste en medir el espectro de radiación emitido por una muestra.

Un espectrorradiómetro (Figura 2.4) consiste en cuatro elementos básicos:

- a) Óptica de entrada, la cual recibe la radiación de una fuente y la conduce a un monocromador.
- b) Monocromador, el cual separa la radiación en sus longitudes de onda.
- c) Detector, mide la radiación en cada longitud de onda.
- d) Sistema de control y registro de datos (Computadora)

La espectrorradiometría se hizo a los dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, e ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM.

Para encender los dispositivos se usó un Keithley 2000 el cual se muestra en la Figura 2.4.

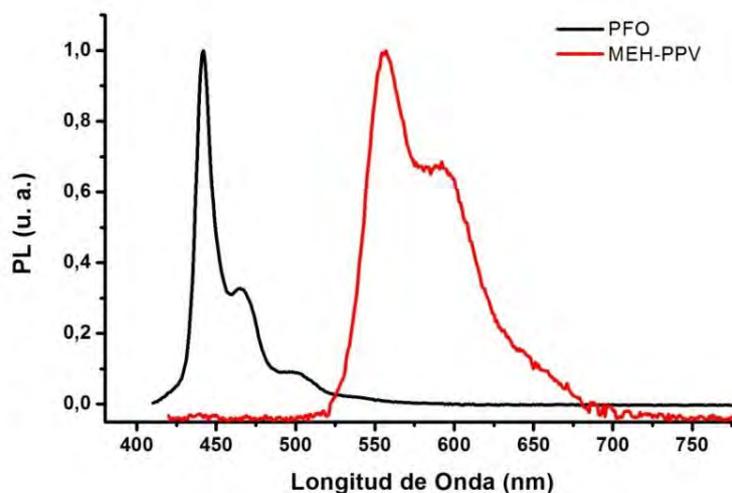


**Figura 2.4.** Espectrorradiómetro con el cual se midió el espectro de electroluminiscencia de los dispositivos, Keithley para encender los dispositivos a distintos voltajes.

## 2.3 Resultados

### 2.3.1 Fotoluminiscencia

A las soluciones de los polímeros (PFO y MEH-PPV) diluidos en tolueno anhidro, se les midió su fotoluminiscencia con un fluorómetro con una longitud de onda de excitación de 380 nm, para después compararlo con la electroluminiscencia, el espectro se muestra en la Figura 2.5, el PFO tiene su máxima emisión en 440 nm y el MEH-PPV tiene su máxima emisión en 557 nm.

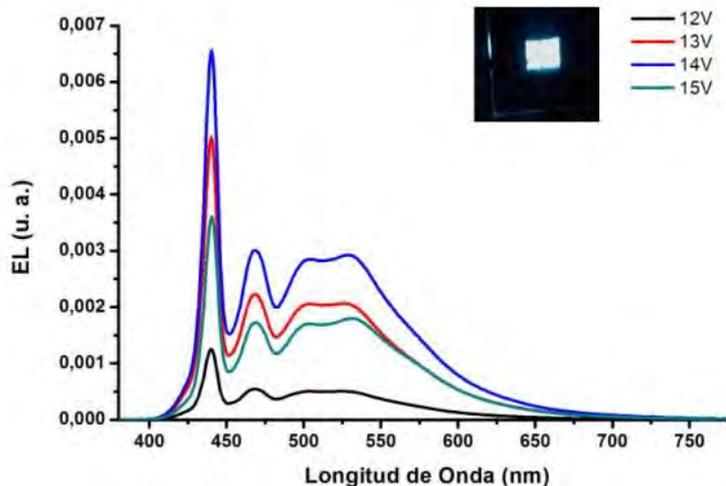


**Figura 2.5.** Espectros de fotoluminiscencia (PL): PFO diluido en tolueno anhidro (línea negra) y MEH-PPV diluido en tolueno anhidro (línea roja).

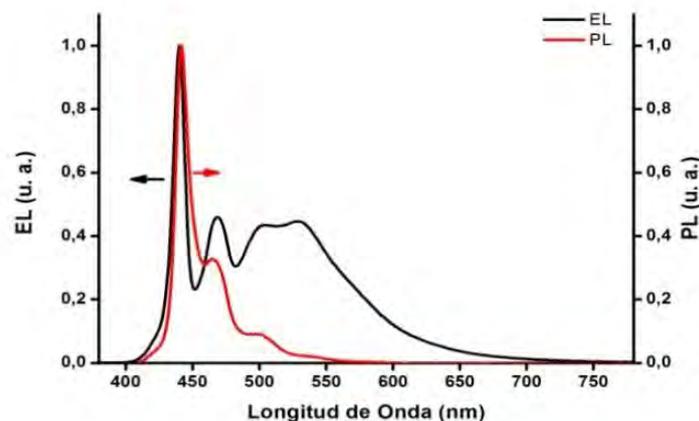
### 2.3.2 Electroluminiscencia

#### (a) ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM

En la Figura 2.6 se muestra la electroluminiscencia (EL) del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, variando el voltaje de 12 a 15V, dentro de esta figura se muestra una imagen del dispositivo encendido a 14V. El rango de emisión del dispositivo va de los 425 nm a los 600 nm. Se observó la máxima emisión del dispositivo al aplicar 14V, después la emisión disminuyó, debido a que se comienza a degradar el cátodo por el gran consumo de corriente. En la Figura 2.7, se muestra la comparación entre el espectro de fotoluminiscencia (PL) del PFO diluido en tolueno anhidro y el espectro EL del dispositivo encendido, observando que el pico principal en 440 nm coincide para ambos espectros EL y PL, también se puede observar que el espectro EL se ensancha hasta 550 nm, debido a que el campo eléctrico aplicado excita directamente los estados emisores del material [7].

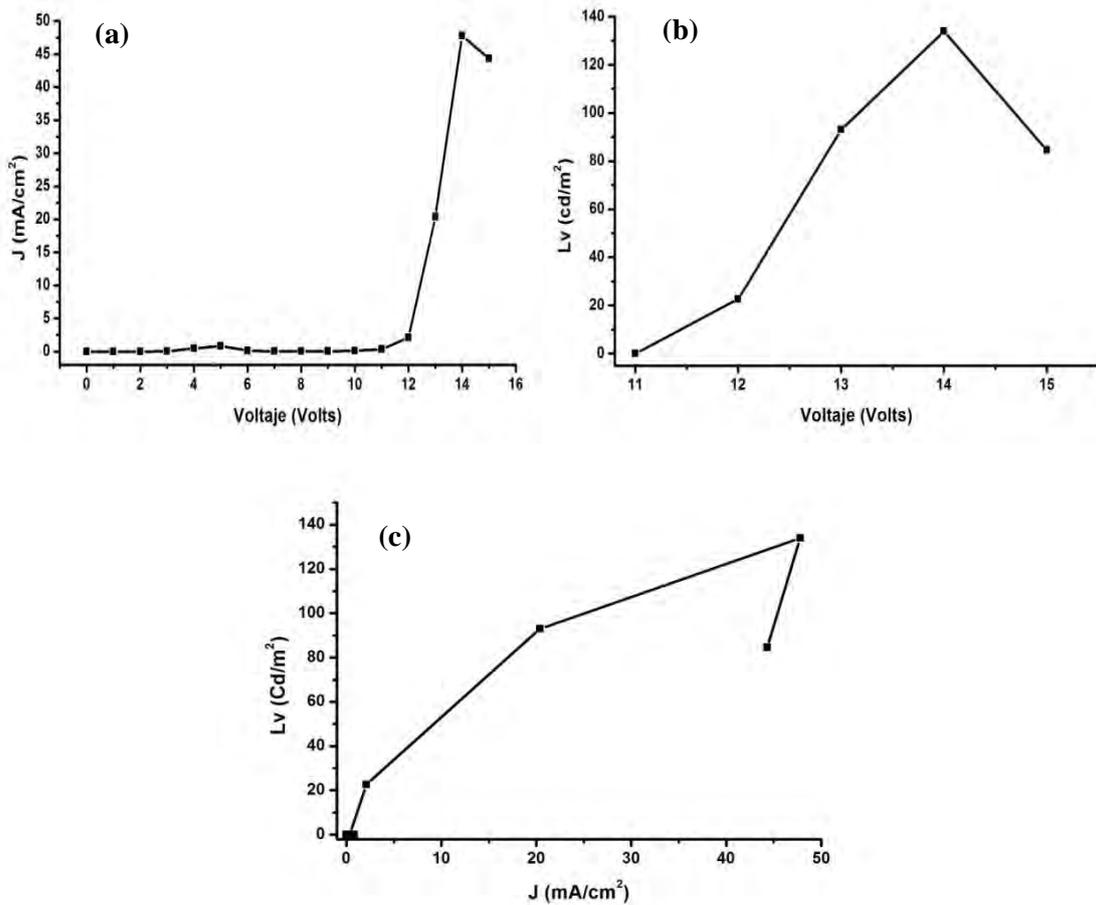


**Figura 2.6.** Espectro de electroluminiscencia (EL) del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, e imagen del dispositivo encendido.



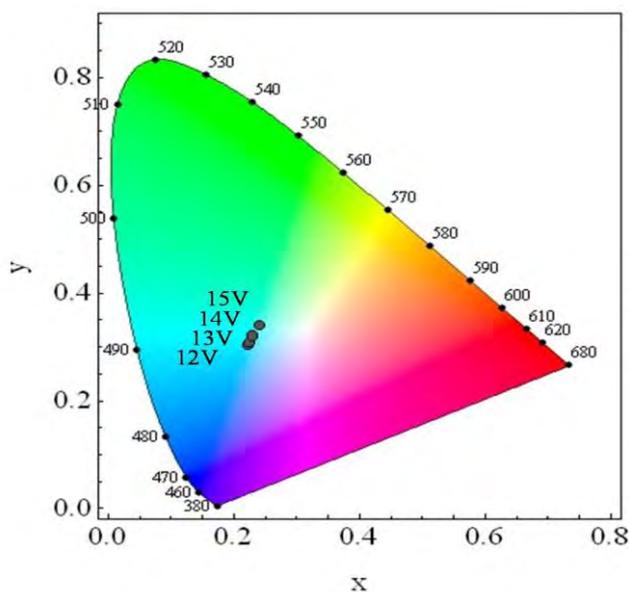
**Figura 2.7.** Espectro de electroluminiscencia EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM y espectro PL del PFO disperso en tolueno anhidro.

En la Figura 2.8(a) se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje del dispositivo, se puede observar que el dispositivo tiene una curva característica de un diodo, de esta misma se observa que el dispositivo comienza a aumentar la densidad de corriente a 12V. En la Figura 2.8(b) se muestra la gráfica de luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, en esta podemos observar que el dispositivo tiene una luminancia de 20  $\text{cd/m}^2$  a 12V, que es cuando el dispositivo comienza a emitir, el brillo máximo del dispositivo 134  $\text{cd/m}^2$  se observo a 14V, la densidad de corriente a esta luminancia máxima es de 47.8  $\text{mA/cm}^2$ , véase Figura 2.8(c).



**Figura 2.8.** (a) Gráfica de densidad de corriente contra voltaje, (b) luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /FM.

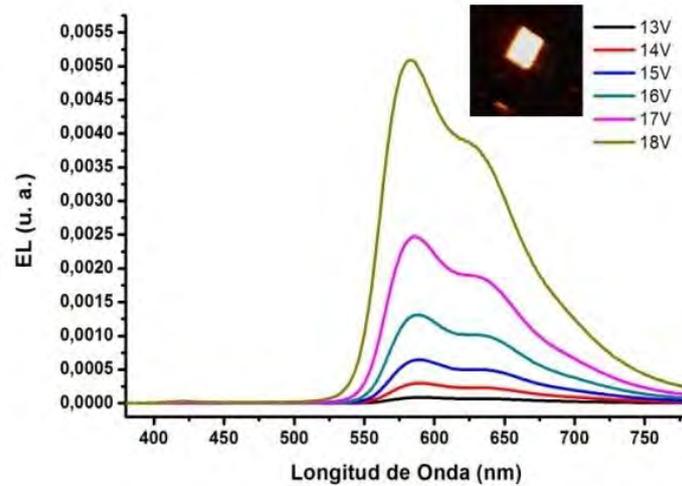
En la Figura 2.9 se muestra el diagrama de color CIE en el cual se muestran las coordenadas de color del dispositivo a distintos voltajes, a 12V el dispositivo tuvo coordenadas de color (0.2220,0.3035), 13V (0.2233,0.3076), 14V (0.2293,0.3205), y 15V (0.2394,0.3382), se puede observar que al incrementar el voltaje la coordenada de color se corre hacia el verde debido a que la banda en 550 nm se hace más intensa.



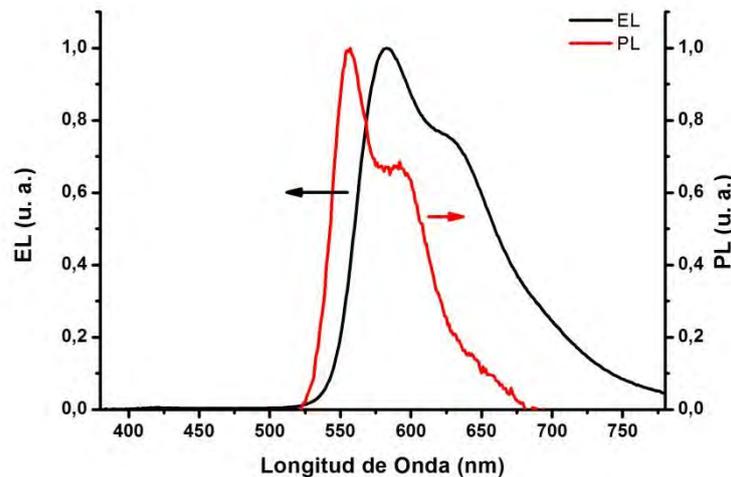
**Figura 2.9.** Coordenadas de color CIE del dispositivo de 12 a 14V.

(b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM

En la Figura 2.10 se muestra el espectro de EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM para distintos voltajes de 13 a 18V, dentro de esta figura se muestra una imagen del dispositivo encendido a 16V, en la figura podemos observar que el rango de emisión es de 555 nm a 700 nm, se observó un incremento en la intensidad al aplicar mas voltaje. En la Figura 2.11 se muestran los espectros EL y PL del dispositivo y de la solución del MEH-PPV diluido en tolueno anhidro, respectivamente, en esta figura podemos observar que el espectro es prácticamente el mismo solo desplazado, esto puede ser debido a la longitud de onda de excitación (380 nm) en la PL, el pico máximo en el espectro de EL se encuentra en 584 nm.

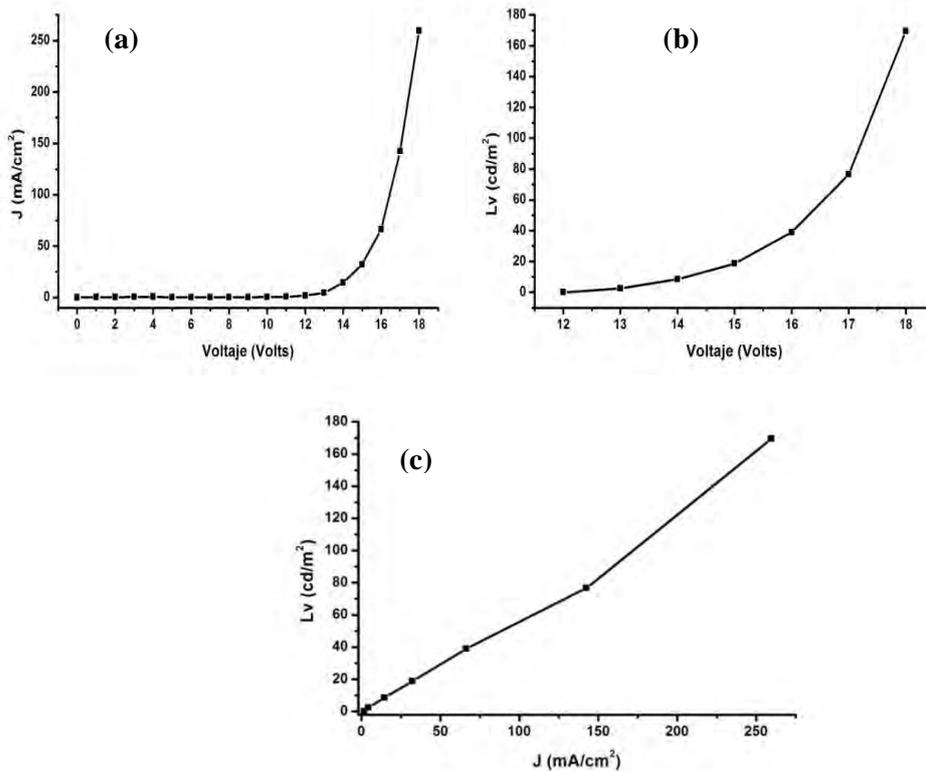


**Figura 2.10.** Espectro de electroluminiscencia (EL) del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, e imagen del dispositivo encendido.



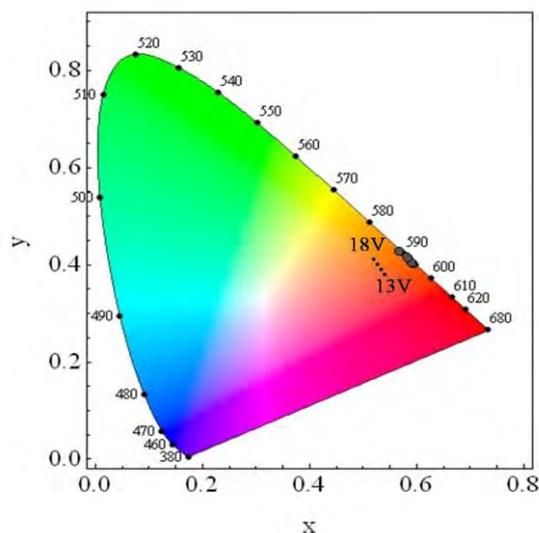
**Figura 2.11.** Espectro de electroluminiscencia EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM y espectro PL del MEH-PPV disperso en tolueno.

En la Figura 2.12(a) se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje del dispositivo, se puede observar que el dispositivo tiene una curva de un diodo, de esta misma podemos ver que el dispositivo comienza a encender a 13V. En la Figura 2.12(b) se muestra la gráfica de luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, en esta podemos observar que el dispositivo tiene una luminancia de 2.5 cd/m<sup>2</sup> a 13V, que es cuando el dispositivo comienza a emitir, el brillo máximo del dispositivo 170 cd/m<sup>2</sup> se observó a 18V, cuando este dispositivo tiene su máxima luminancia su densidad de corriente es de 256mA/cm<sup>2</sup>, la cual se muestra en la Figura 2.12(c).



**Figura 2.12.** (a) Gráfica de densidad de corriente contra voltaje, (b) luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM.

En la Figura 2.13 se muestra el diagrama de color CIE en el cual se muestran las coordenadas de color del dispositivo a distintos voltajes, a 13V el dispositivo tuvo coordenadas de color (0.5947,0.4036), 14V (0.5928,0.4035), 15V (0.5905,0.4046), 16V (0.5867,0.4081), 17V (0.5798,0.4164), y 18V (0.5671,0.4285), en este dispositivo se observa que su emisión se encuentra alrededor de 592 nm sobre la línea de colores espectrales puros.



**Figura 2.13.** Coordenadas de color CIE del dispositivo de 13 a 18V.

## 2.4 Conclusiones

Se realizaron dos dispositivos OLEDs, bajo las configuraciones:

ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, e

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM

Con espectros de electroluminiscencia en el azul y el naranja.

En los cuales las películas delgadas de PFO, y MEH-PPV, son las películas emisoras en los dispositivos, estos se caracterizaron a distintos voltajes para obtener sus luminancias máximas siendo estas de 134 cd/m<sup>2</sup> y 170 cd/m<sup>2</sup>, respectivamente para cada dispositivo. A los dispositivos se les colocó una lamina de Field's Metal como una alternativa de cátodo, siendo más fácil y económico su depósito ya que este material se deposita a bajas temperaturas 64°C, siendo una alternativa al depósito de metales por medio de evaporación al alto vacío. Los dispositivos se realizaron completamente dentro de una atmósfera de nitrógeno, y se probaron en aire sin encapsulación.

Yingdong Xia et al. reportaron un diodo emisor de luz donde usan la capa emisora de PFO para combinarla con (YAG:Ce) y obtener luz blanca, el dispositivo base de este reporte es ITO/P(VDF-TrFE)/p-TPD:F4TCNQ/PFO/TmPyPB/LiF/Al, con el cual obtienen un espectro similar al mostrado en la Figura 2.6, coordenadas de color de (0.28, 0.30), y una luminancia máxima de 2250 Cd/m<sup>2</sup> [1].

Chia-Shing Wu et al. desarrollaron un dispositivo el cual tiene como estructura ITO/PEDOT:PSS/cured-FTV/MEH-PPV/Ca/Al, con el cual obtienen 4640 Cd/m<sup>2</sup> a 7V, coordenadas de color (0.54, 0.46), el espectro EL con picos en 575 y 625 nm es básicamente el mismo que se muestra en la Figura 2.11, en este dispositivo usan cured-FTV para facilitar el transporte de huecos al MEH-PPV [2].

## Referencias

- [1] Y. Xia, Y. Chen, G.M. Smith, H. Sun, D. Yang, W. Nie, Y. Li, W. Huang, D. Ma, D.L. Carroll, High-performance alternating current field-induced chromatic-stable white polymer electroluminescent devices employing a down-conversion layer, *Journal of Luminescence*, 161 (2015) 82-86.
- [2] C.S. Wu, Y.J. Yang, S.W. Fang, Y. Chen, Solution-processable and thermally cross-linkable fluorene-cored triple-triphenylamines with terminal vinyl groups to enhance electroluminescence of MEH-PPV: Synthesis, curing, and optoelectronic properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50 (2012) 3875-3884.
- [3] J. Chen, D. Zhao, C. Li, F. Xu, W. Lei, L. Sun, A. Nathan, X.W. Sun, All solution-processed stable white quantum dot light-emitting diodes with hybrid ZnO@ TiO<sub>2</sub> as blue emitters, *Scientific reports*, 4 (2014).
- [4] L. Ying, Y. Xu, W. Yang, L. Wang, H. Wu, Y. Cao, Efficient red-light-emitting diodes based on novel amino-alkyl containing electrophosphorescent polyfluorenes with Al or Au as cathode, *Organic Electronics*, 10 (2009) 42-47.
- [5] J. Oliva, E. De la Rosa, L. Diaz-Torres, A. Zakhidov, White light emission from a blue polymer light emitting diode combined with YAG: Ce<sup>3+</sup> nanoparticles, *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 651-655.
- [6] E. Pérez-Gutiérrez, J.-L. Maldonado, J. Nolasco, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez, U. Mendoza-De la Torre, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, H. García-Ortega, N. Farfán, Titanium oxide: fullerene composite films as electron collector layer in organic solar cells and the use of an easy-deposition cathode, *Optical Materials*, 36 (2014) 1336-1341.
- [7] Z.H. Kafafi, *Organic electroluminescence*, CRC Press 2005.

# Capítulo 3

## Estudio de Diodos Emisores de Luz Híbridos (Puntos Cuánticos- Orgánico)

En este capítulo se dará una explicación del procedimiento experimental de la síntesis de puntos cuánticos (PCs) de CdSe, así como el procedimiento experimental del desarrollo de LEDs híbridos (PCs-Orgánico), y la caracterización de los dispositivos.

### 3.1 Procedimiento Experimental

#### 3.1.1 Materiales Utilizados

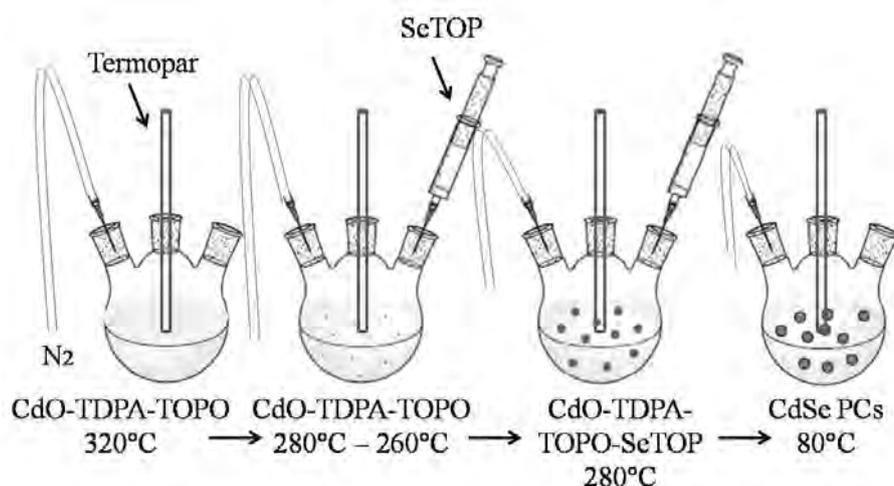
Síntesis de puntos cuánticos: Óxido de Cadmio (CdO), selenio (Se), ácido tetradecil fosfónico (TDPA), óxido de trioctilfosfina (TOPO), y trioctilfosfina (TOP) adquiridos de Sigma Aldrich. Puntos cuánticos con estructura CdZnSe/ZnSe/ZnS core/shell/shell obtenidos del laboratorio del Prof. Jin Z. Zhang de la Universidad de California en Santa Cruz [1].

Dispositivos: sustrato con película conductora de óxido de indio estaño (ITO, 15 Ohms), paño libre de polvo marca Contec, tolueno, metanol, acetona, alcohol isopropílico, solventes adquiridos de Karal, tolueno anhidro, metanol anhidro, 2-Metoxietanol Anhidro, adquiridos de Sigma-Aldrich, Poli(3, 4-etilendioxitiofeno) Poliestireno Sulfonato (PEDOT:PSS) de Heraeus, 1, 2-etanoditiol de Sigma Aldrich, poli[(9,9-bis(3'-((N,N-dimetil)propil)-2,7-fluoreno)-2,7-(9,9-dioctil-fluoreno)] (PFN) de 1-Materials, y Carbonato de Cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) de Sigma-Aldrich, Field's Metal de Alfa Aesar.

#### 3.1.2 Síntesis de Puntos Cuánticos de CdSe

Los PCs de CdSe se sintetizaron de acuerdo a la síntesis reportada por López Luke et al. [2], se utilizaron CdO (óxido de cadmio) como precursor de Cd (cadmio) y Se (selenio), TDPA (ácido tetradecil fosfónico), TOPO (óxido de trioctilfosfina) y TOP (trioctilfosfina) se usaron como surfactantes (dispersores de PCs). La síntesis de PCs se realizó mediante el siguiente procedimiento: 0.05gr de CdO, 0.3gr de TDPA, y 4gr de TOPO fueron colocados en un matraz de tres bocas, luego se calentó hasta 320°C bajo flujo de nitrógeno (N<sub>2</sub>). Una vez que la solución de CdO-TDPA-TOPO alcanza los 320°C esta se deja enfriar a 280°C a esta temperatura se le inyecta la solución de SeTOP, preparada con 0.026gr de Se con 4.25mL de TOP dentro de una caja de

guantes con atmosfera de nitrógeno, con agitación por una hora. Una vez inyectada la solución de SeTOP la temperatura desciende a 260°C, luego esta se incrementa a 280°C para facilitar el crecimiento de las nanopartículas, finalmente la solución se deja enfriar a 80°C y se dispersa en tolueno, en la Figura 3.1 se muestra un esquema de este procedimiento. Luego los PCs finales son lavados, dispersándolos en tolueno y precipitándolos con metanol en una centrifugadora, luego se redispersan en tolueno.



**Figura 3.1.** Diagrama de la síntesis de PCs de CdSe.

### 3.1.3 Limpieza de Sustratos

Los sustratos con ITO, se limpiaron primero con un paño libre de polvo y acetona, después de esto se sumergieron en distintos solventes y se pusieron en un baño de ultrasonido por 40 min, los solventes que se usaron para esto fueron: tolueno, metanol, acetona y alcohol isopropílico. Después del lavado de los sustratos, estos se secaron con aire comprimido y se colocaron en una caja de Petri de manera que la película delgada conductora de ITO quedara en la parte superior, con un área activa de 0.25cm<sup>2</sup>.

### 3.1.4 Preparación de Soluciones

Cuatro soluciones se prepararon para hacer el depósito de películas delgadas sobre los sustratos fueron las siguientes:

- (a) 3 ml de PEDOT:PSS, el cual se filtro con un filtro whatman de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , y se mezcló con 4ml de alcohol isopropílico en un baño de ultrasonido por 45 min.
- (b) Puntos cuánticos de CdSe, y CdZnSe/ZnSe/ZnS Core/Shell/Shell diluidos en 2 ml de tolueno anhidro.

- (c) 8mg de PFN se diluyeron en 1 ml de metanol anhidro con una pequeña cantidad de ácido acético (7  $\mu$ l) con agitación durante 12 hrs.
- (d) 6mg de Carbonato de Cesio se diluyeron en 4 ml de 2-Metoxietanol con agitación durante 12 hrs.

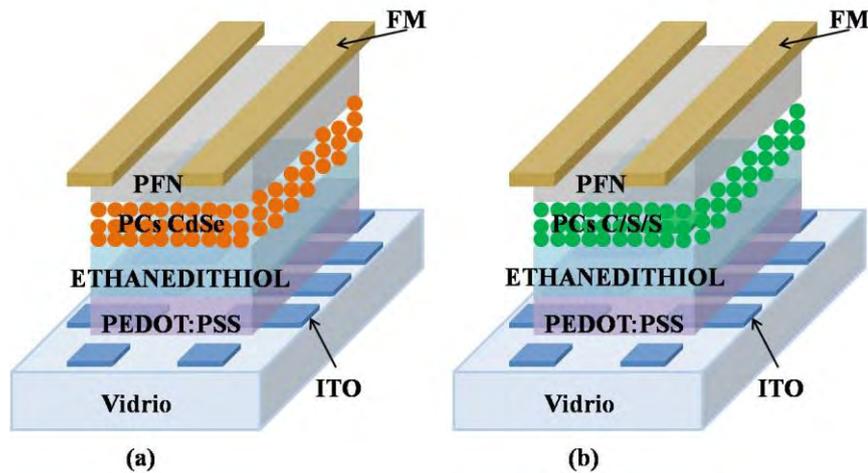
### 3.1.5 Deposito de Películas Delgadas Sobre ITO

Los dispositivos realizados basados en puntos cuánticos fueron los siguientes:

- (0) ITO/PEDOT:PSS/PFN/FM
- (1) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM
- (2) ITO/PEDOT:PSS/ ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/FM
- (3) ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM
- (4) ITO/PEDOT:PSS/ ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM
- (5) ITO/PEDOT:PSS/ ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)  
2capas/PFN/FM
- (6) ITO/PEDOT:PSS/ ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM
- (7) ITO/PEDOT:PSS/ ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/Al

Para los dispositivos se hicieron depósitos de películas delgadas de los distintos materiales mediante Spin-Coating, y se secaron en una parrilla magnética a temperatura dentro de una caja de guantes con atmosfera de nitrógeno. Para todos los dispositivos se depositó PEDOT:PSS (40 nm) (HIL) a 6000 rpm sobre la película de ITO (ánodo) y se seco a 155°C por 17 min. Para los dispositivos que tienen ETANODITIOL, se depositó a 500 rpm y se seco a 70°C por tres horas. Las mono-capas de PCs de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS Core/Shell/Shell (capa activa) se depositaron a 300 rpm y se secaron a 70°C por 8 min. La película de PFN (70 nm) (ETL) se depositó a 1000 rpm y se seco a 70°C por 8 min. La película de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (HIL) se depositó a 1000 rpm y se seco a 70°C por 8 min. Finalmente se colocó una lamina de Field's Metal (FM) en seis de los dispositivos a 64°C en una parrilla magnética, y en el dispositivo (7) se depositó aluminio (Al) (100 nm) por medio de evaporación al alto vacío ( $1.8 \times 10^{-6}$  torr), el área activa de los pixeles de ITO del dispositivo fue de 0.25cm<sup>2</sup>.

Para los dispositivos (1 y 4), se muestran en la Figura 3.2 como una ilustración de la estructura de los PC-LEDs con las películas delgadas que los conforman, en la Figura 3.2(a) se muestra el dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM, y en la Figura 3.2(b) se muestra ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM.



**Figura 3.2.** Ilustración de las estructuras de las capas que conforman los dispositivos  
 (a) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM,  
 (b) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM.

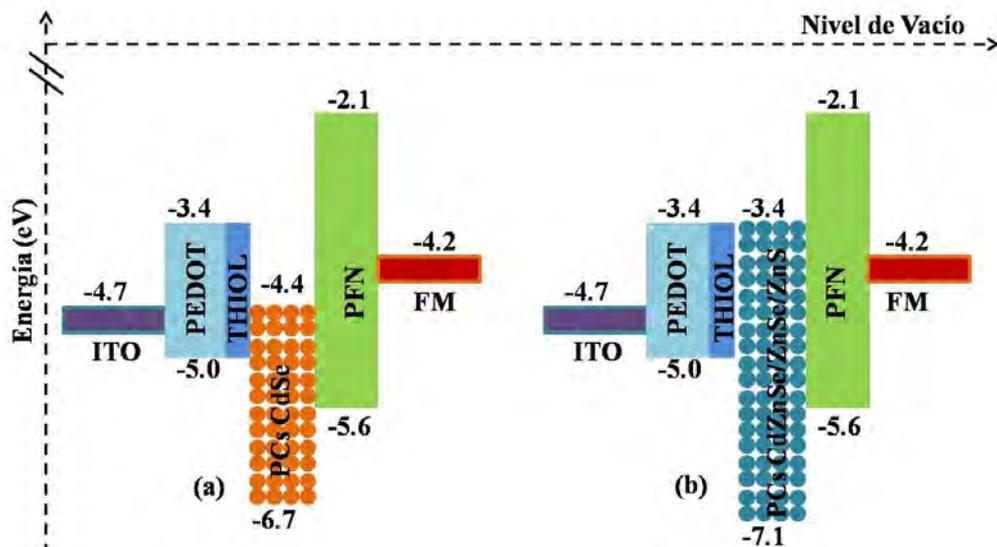
### 3.1.6 Banda Prohibida de Energía de las Películas de los Dispositivos

En la Figura 3.3 se muestra un diagrama con los valores HOMO y LUMO de los polímeros usados en los dispositivos mencionados arriba, así como las bandas de conducción y de valencia de los puntos cuánticos usados, estos valores fueron obtenidos de la literatura [1, 3-9].

En la Figura 3.3(a) se observa que el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del PEDOT:PSS (-5.0 eV), se dificulta la inyección de huecos hacia los puntos cuánticos de CdSe ya que su banda de valencia tiene un valor de -6.7eV, también se puede observar que el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) del PFN (-2.2 eV) permite el transporte de electrones a la banda de conducción de los puntos cuánticos (-4.4 eV).

De manera similar se observa en la Figura 3.3(b) que el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del PEDOT:PSS de -5.0 eV, en este caso la inyección de huecos a la banda de valencia de los puntos cuánticos core/shell/shell de -7.1 eV se dificulta mas ya que la separación de las bandas es mayor, y el valor del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) del PFN de -2.1 eV permite el transporte de electrones a la banda de conducción de los puntos cuánticos core/shell/shell de -3.4 eV.

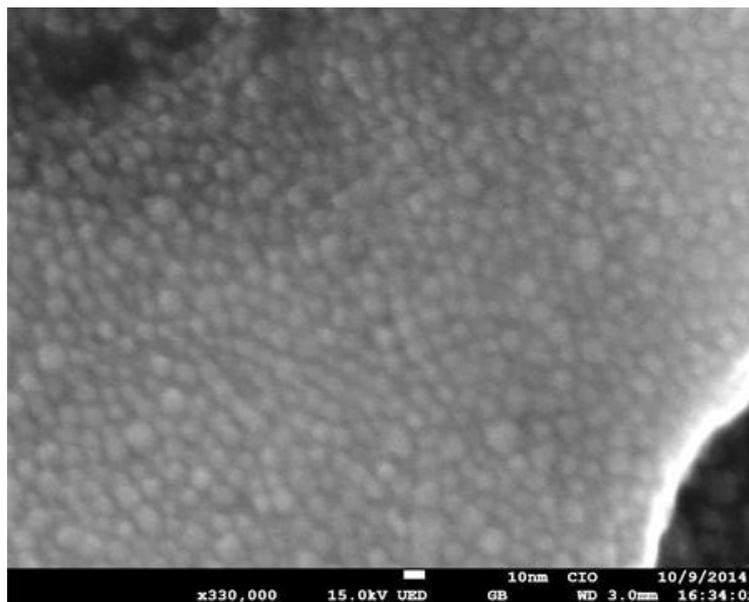
Al tener estas configuraciones conectadas con polarización directa, los huecos y electrones se desplazan hasta llegar a la zona de recombinación la cual se encuentra en los puntos cuánticos, al aumentar el voltaje los huecos pueden tunelar los puntos cuánticos, y los electrones se pueden acumular debido al grosor de la película delgada y se puede observar emisión por recombinación de carga en la película de PFN.



**Figura 3.3.** Diagrama de bandas prohibidas de energía (a) dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM, (b) dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM.

### 3.2 Caracterización Óptica

Se obtuvo una micrografía de los PCs con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En la Figura 3.4, podemos observar que la morfología de los PCs de CdSe que se usaron para realizar el dispositivo, tienen forma de esferas, con una distribución de tamaños de partículas menor a 10nm. Para poder obtener las imágenes de SEM de los PCs, estos se lavaron con tolueno y metanol seis veces en una centrifugadora a 3500 rpm.

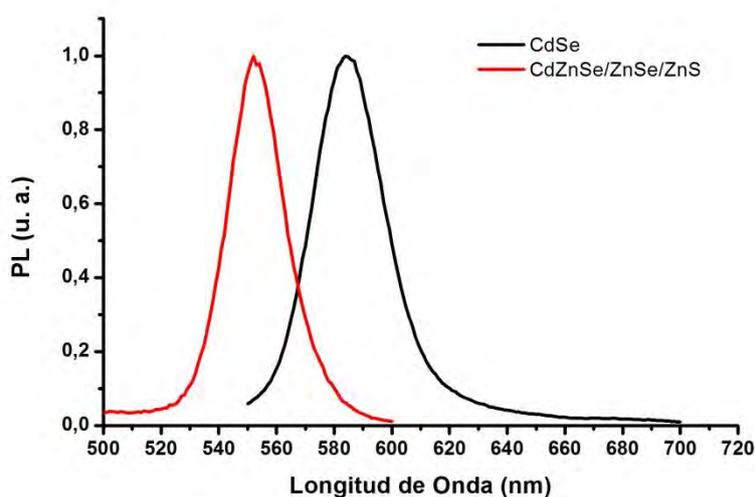


**Figura 3.4.** Micrografía SEM de puntos cuánticos de CdSe.

### 3.2.1 Fotoluminiscencia de los Puntos Cuánticos de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS

Los PCs de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS se caracterizaron en un espectrofluorímetro

En la Figura 3.5 se muestra el espectro de fotoluminiscencia PL de los PCs de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS que se usaron para realizar los PC-LEDs, se usó una longitud de onda de excitación de 390 nm. En este el espectro podemos observar que el máximo de la emisión de los PCs de CdSe se ubica en 584nm, también se observa que la anchura a media altura (FWHM) es de 30nm. También se observa que el máximo de la emisión de los puntos cuánticos CdZnSe/ZnSe/ZnS se ubica en 552 nm, y tiene una anchura a media altura de 25 nm.



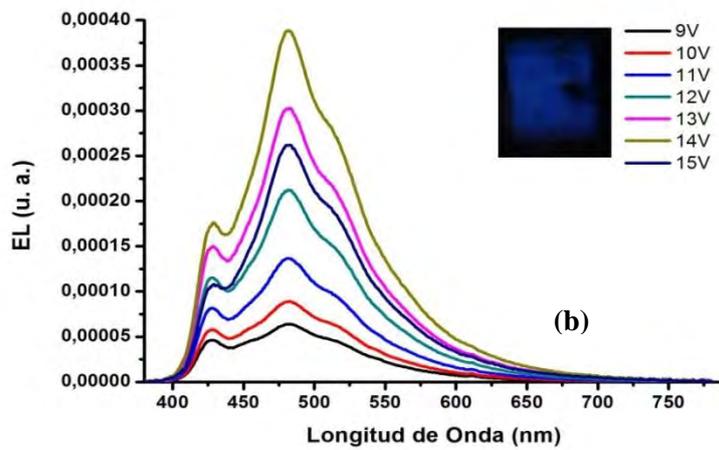
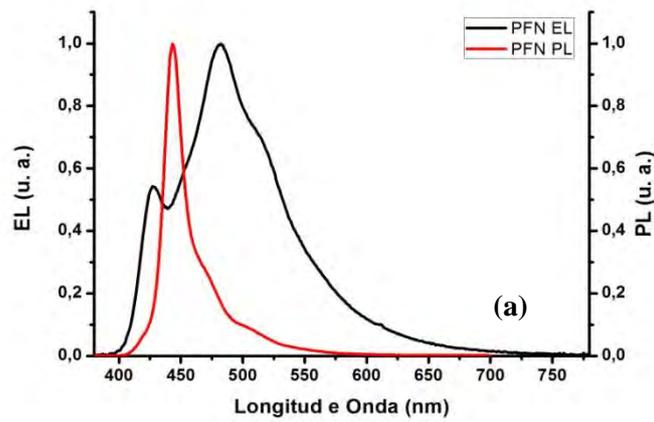
**Figura 3.5.** Espectro PL de puntos cuánticos de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS.

### 3.2.2 Electroluminiscencia de los Dispositivos

Para la caracterización de la electroluminiscencia de los dispositivos basados en los PCs de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS se usó un espectrorradiómetro cs-2000, y un kithley 2400.

(0) ITO/PEDOT:PSS/PFN/FM

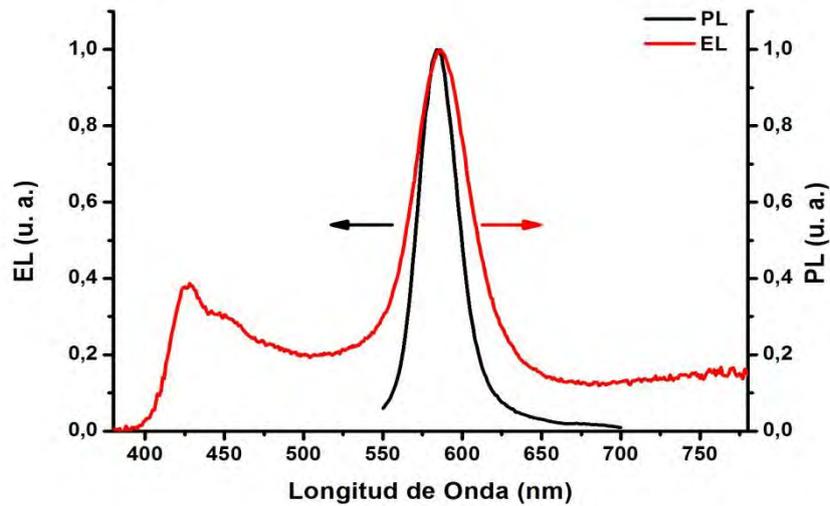
En la Figura 3.6(a) se muestra la comparación del espectro PL y EL del PFN, la máxima emisión PL se ubica en 443 nm, mientras que la emisión más intensa EL está en 480 nm. en la Figura 3.6(b) se muestra el espectro de EL presentando una emisión débil en 425 nm y una emisión intensa en 480 nm. Dentro de la Figura 3.6(b) se muestra una foto del dispositivo encendido, aplicando un voltaje de 13 V. Esta emisión es debida a la película de PFN donde se da la recombinación de carga.



**Figura 3.6.** (a) espectro EL (14V) y PL del PFN. (b) Espectro de EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFN/FM, siendo el PFN la capa activa.

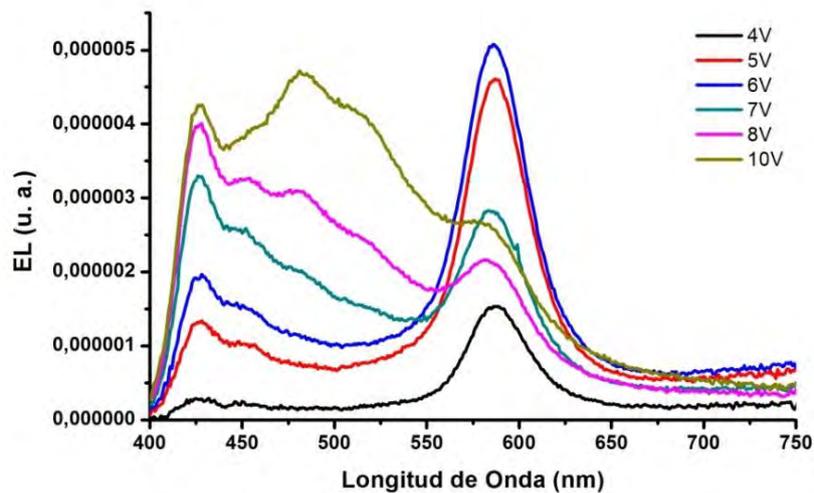
(1) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdSe)/PFN/FM

En la Figura 3.7 se muestra el espectro de EL del dispositivo a 6V y PL de los PCs dispersos en tolueno, en la cual se observa que ambos espectros EL y PL coinciden en 585 nm, lo cual indica que la recombinación del dispositivo está ocurriendo en la capa de PCs, observando también una señal débil en 430 nm, esta emisión corresponde a la película transportadora de electrones PFN.



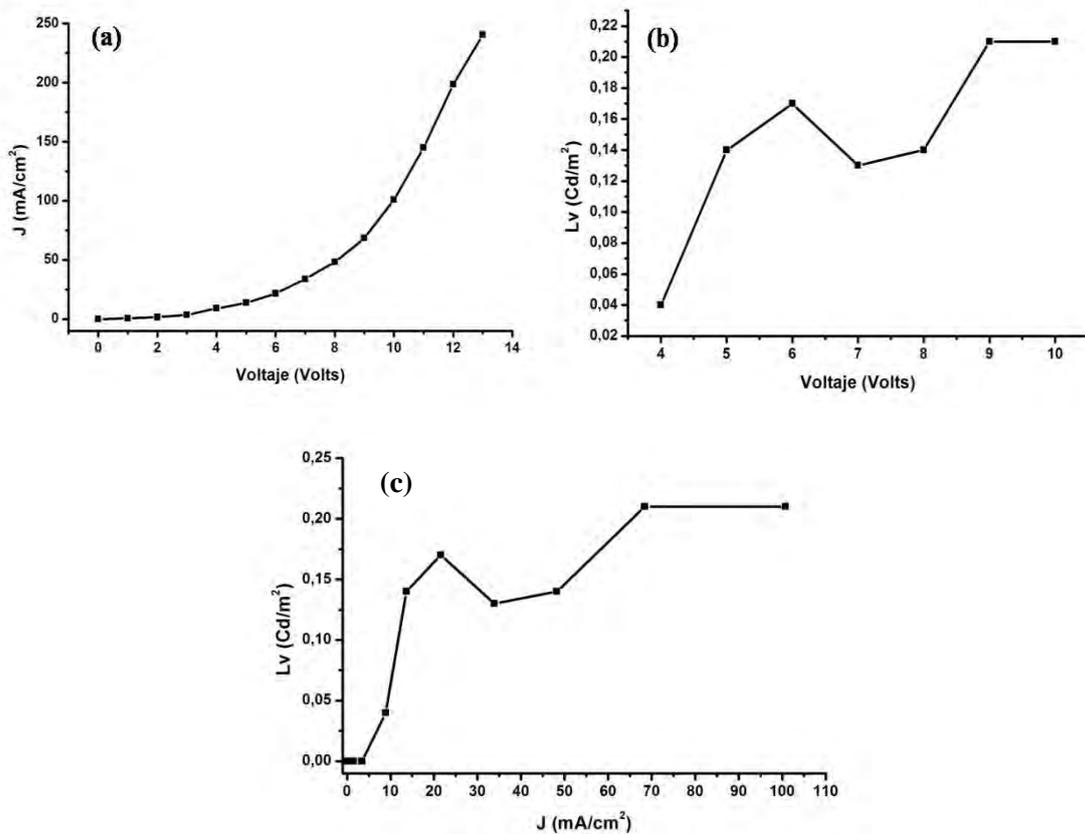
**Figura 3.7.** Espectro de EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM, y espectro PL de los puntos cuánticos de CdSe dispersos en tolueno anhidro.

En la Figura 3.8 se muestra el espectro de EL del dispositivo variando el voltaje desde 4 a 10V. En esta figura se observa que a 4V aparece prácticamente solo la banda correspondiente a la emisión de los PCs, sin embargo, al incrementar el voltaje se aprecia la emisión en 430 nm, la cual corresponde a la emisión del PFN, al ir aumentando el voltaje esta banda se hace más ancha hasta 525 nm, a mayor voltaje la recombinación de carga se da principalmente en la capa de PFN, lo que provoca una disminución en el pico centrado en 585 nm debido a los PCs, esto es debido a que al aumentar el voltaje los huecos tunelan la capa de puntos cuánticos y la recombinación se da en la capa de PFN, por lo tanto a mayor voltaje predomina la emisión de este último.



**Figura3. 8.** Espectro de EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM.

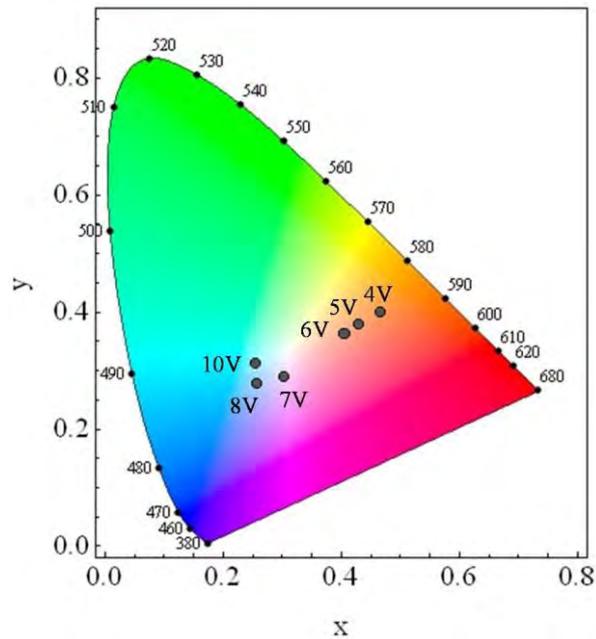
En la Figura 3.9(a) se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje del dispositivo, en esta gráfica podemos observar que el dispositivo tiene una curva característica de un diodo, de esta misma observamos que el dispositivo comienza a emitir a 4V. En la Figura 3.9(b) se muestra la luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, en esta podemos observar que el dispositivo tiene una luminancia de  $0.04 \text{ cd/m}^2$  a 4V, que es cuando el dispositivo comienza a encender, el brillo máximo del dispositivo  $0.21 \text{ cd/m}^2$  se observó a 10V, para esta máxima luminancia se tiene una densidad de corriente de  $67 \text{ mA/cm}^2$ , esta se muestra en la Figura 3.9(c).



**Figura 3.9.** (a) Densidad de corriente contra voltaje, (b) intensidad de la luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM.

En la Figura 3.10 se muestra el diagrama de color CIE en el cual se muestran las coordenadas de color del dispositivo a distintos voltajes, a 4V el dispositivo tuvo coordenadas de color (0.4653,0.4011) y temperatura de color correlacionada (CCT) de 2549K, a 5V (0.4301,0.3806) 2908K, a 6V (0.4058,0.3642) 3244K, a 7V (0.3051,0.2910) 7477K, a 8V (0.2591, 0.2788) 14119K, y a 10V (0.2561,0.3121) 11362K. Nota: se pudo observar en esta figura como al ir variando el voltaje se van sintonizando distintos colores, partiendo desde el naranja, el cual corresponde a la emisión de los PCs, al ir incrementando el voltaje se observa una combinación de la emisión de los PCs

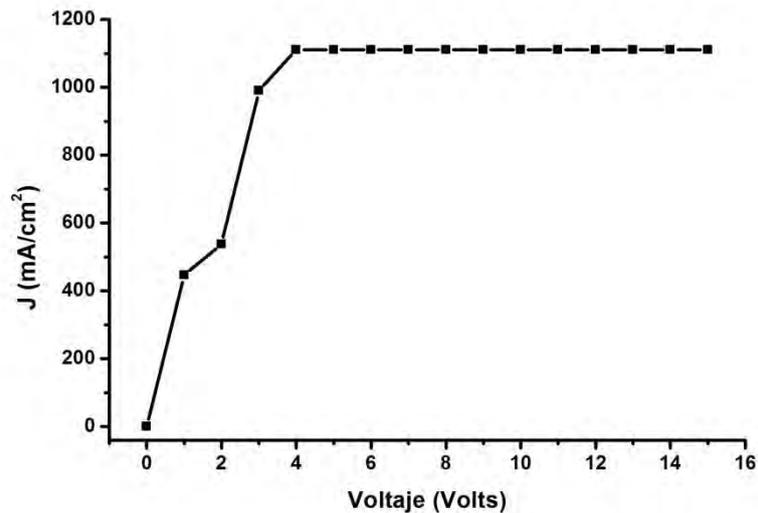
y el PFN, a 7V se aprecia que la coordenada de color está muy cercana al color blanco, el desplazamiento es debido a que a bajos voltajes emiten solo los PCs y al ir incrementando el voltaje comienza a emitir el PFN debido a la acumulación de electrones por el grosor de la película, y se tiene una combinación de la emisión del PFN y los PCs.



**Figura 3.10.** Coordenadas de color CIE del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM de 4 a 10V.

(2) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/FM

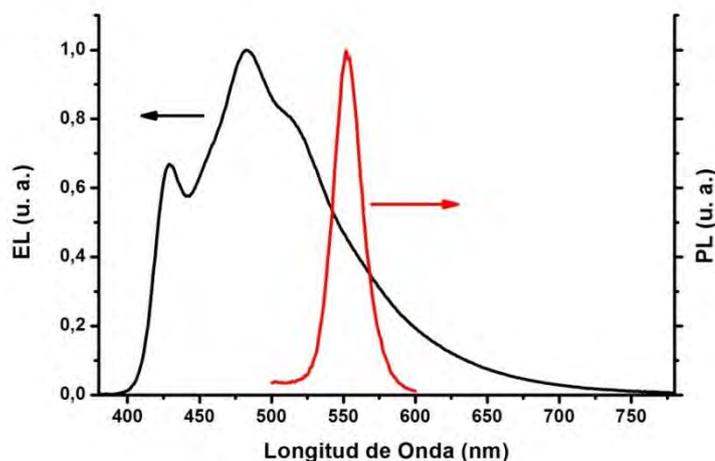
Se muestra en la Figura 3.11 la gráfica de densidad de corriente contra voltaje. En esta se observa que la densidad de corriente aumenta hasta 1.1mA en 4V, esta corriente es el límite que se ajusta en el Keithley, el aumento brusco de corriente se debe a que el dispositivo no tiene capa transportadora de electrones, y estos se inyectan de manera directa del FM a los PCs, en este dispositivo no se uso PFN para observar el efecto de esta capa en el dispositivo.



**Figura 3.11.** Densidad de corriente contra voltaje del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/FM

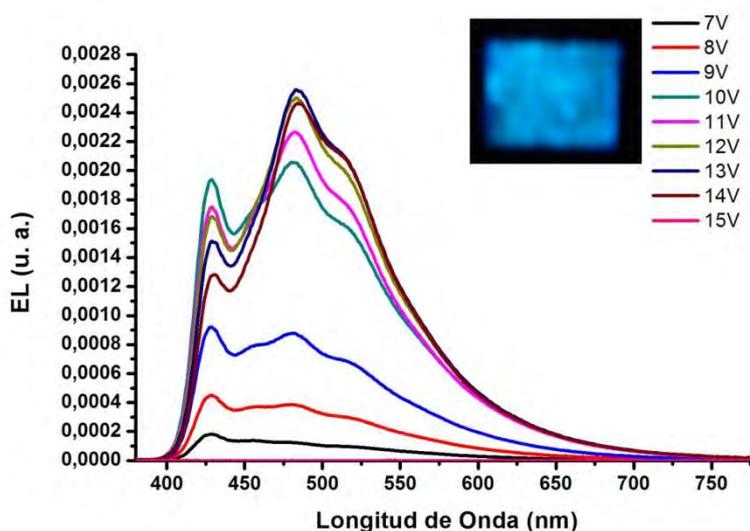
(3) ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM

En la Figura 3.12 se muestra la gráfica del espectro EL del dispositivo y el espectro PL de los PCs CdZnSe/ZnSe/ZnS dispersos en tolueno, en esta se observa que la emisión corresponde a la capa de PFN en 480 nm, y no se observa contribución de la emisión de los PCs en 550 nm.



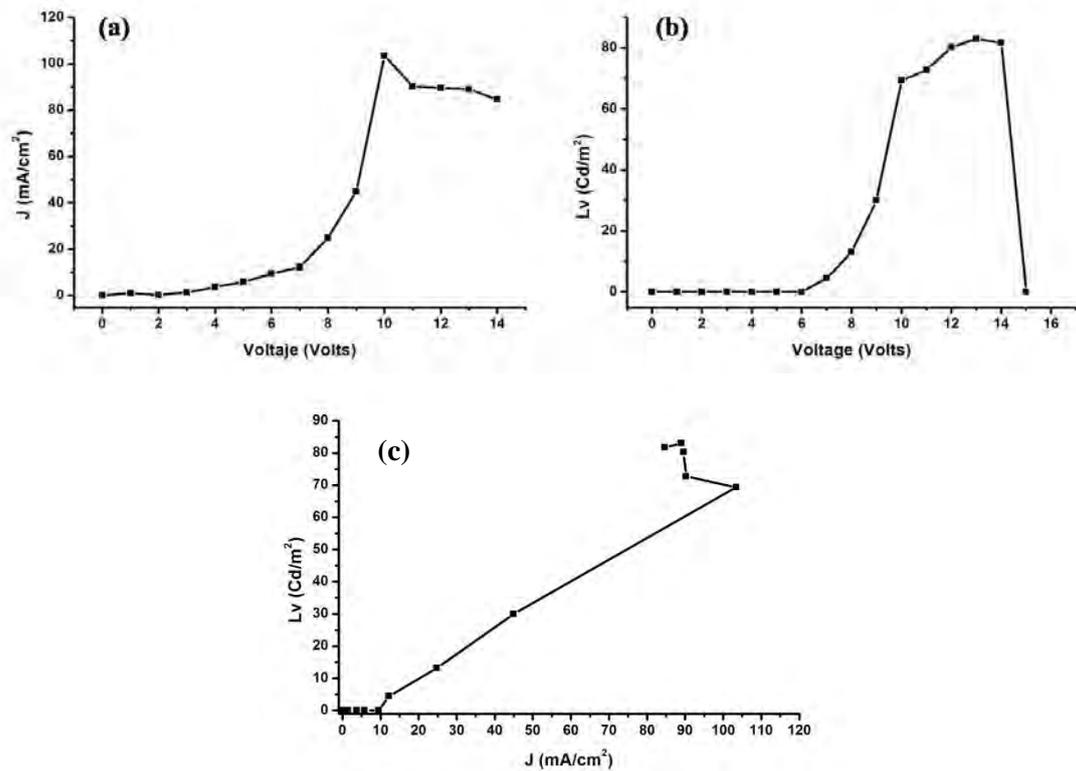
**Figura 3.12.** Espectro de electroluminiscencia EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM y espectro PL de los puntos cuánticos (CdZnSe/ZnSe/ZnS) dispersos en tolueno.

Este dispositivo basado en PCs CdZnSe/ZnSe/ZnS, el cual carece de la película delgada de ETANODITIOL, para mostrar que al no estar este material no se observa la emisión de los PCs, se muestra el espectro de EL variando el voltaje de 7 a 15V con una banda centrada en 480 nm, véase Figura 3.13. Dentro de esta figura también se muestra una fotografía del dispositivo encendido aplicando 13 V, en este espectro de EL podemos observar que básicamente tenemos el espectro EL del PFN y no se observa la emisión de los PCs.



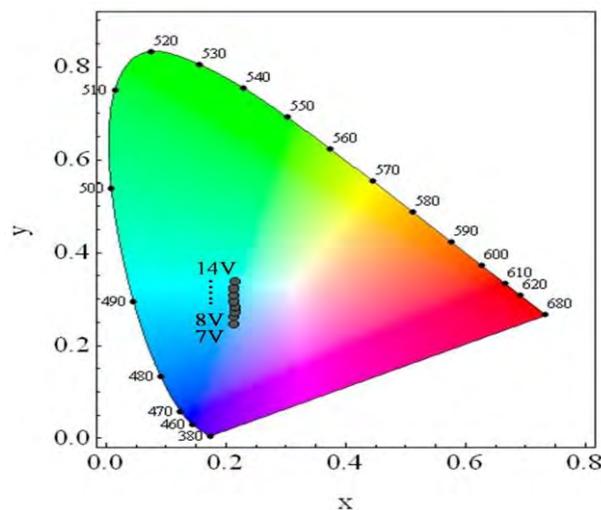
**Figura 3.13.** Espectro EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM.

En la Figura 3.14(a) se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje, en esta se puede apreciar una curva similar a la de un diodo, se observa que el dispositivo a incrementar la densidad de corriente a 4V, en la Figura 3.14(b) podemos observar que el espectrorradiómetro comienza a medir a partir de 7V y el brillo máximo del dispositivo se obtiene a 14V siendo este de  $83 \text{ Cd/m}^2$ , para este valor de máxima luminancia se tiene una densidad de corriente de  $89 \text{ mA/cm}^2$ , después las películas del dispositivo se comienzan a degradar y deja de haber emisión (Figura 3.14(c)).



**Figura 3.14.** (a) Densidad de corriente contra voltaje, (b) intensidad de la luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM..

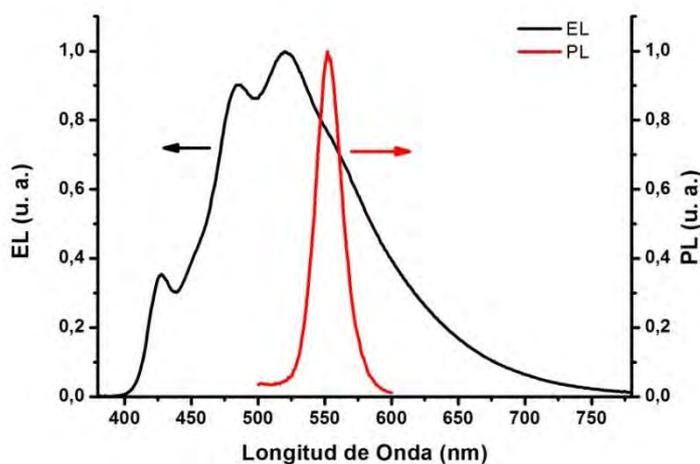
En la Figura 3.15 se muestra el diagrama de color del dispositivo a distintos voltajes siendo las coordenadas a 7V (0.2123, 0.2467), 8V (0.2128, 0.2621), 9V (0.2148, 0.2720), 10V (0.2147, 0.2805), 11V (0.2118, 0.2924), 12V (0.2124, 0.3046), 13V (0.2136, 0.3176), y 14V (0.2157, 0.3319), en el diagrama se puede observar un corrimiento de la coordenada de color hacia el verde debido al efecto de los PCs en el dispositivo.



**Figura 3.15.** Coordenadas de color CIE del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM. de 7 a 14V.

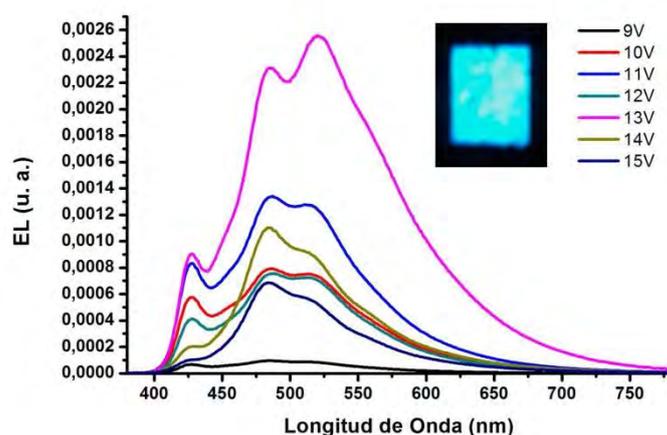
#### (4) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM

En la Figura 3.16 se muestra el espectro de EL del dispositivo a 13V y el espectro PL de los PCs dispersos en tolueno. Se puede observar que la banda que se sitúa alrededor de 523 nm del espectro de EL se aproxima a la banda en 552 nm del espectro PL, la banda de emisión del espectro EL se encuentra desplazada, esto puede deberse al grosor de la capa de PFN en el dispositivo. Los PCs usados en el dispositivo como se menciono anteriormente tienen una configuración Core/Shell/Shell, por lo tanto la recombinación de carga se da en el Core debido a que las bandas prohibidas de energía del Shell ayuda a confinar la carga dentro del núcleo, evitando la recombinaciones no radiativas en la superficie de este último, el ETANODITIOL liga los PCs a la película de PEDOT:PSS, de esta manera se puede observar la contribución de la emisión de los PCs.



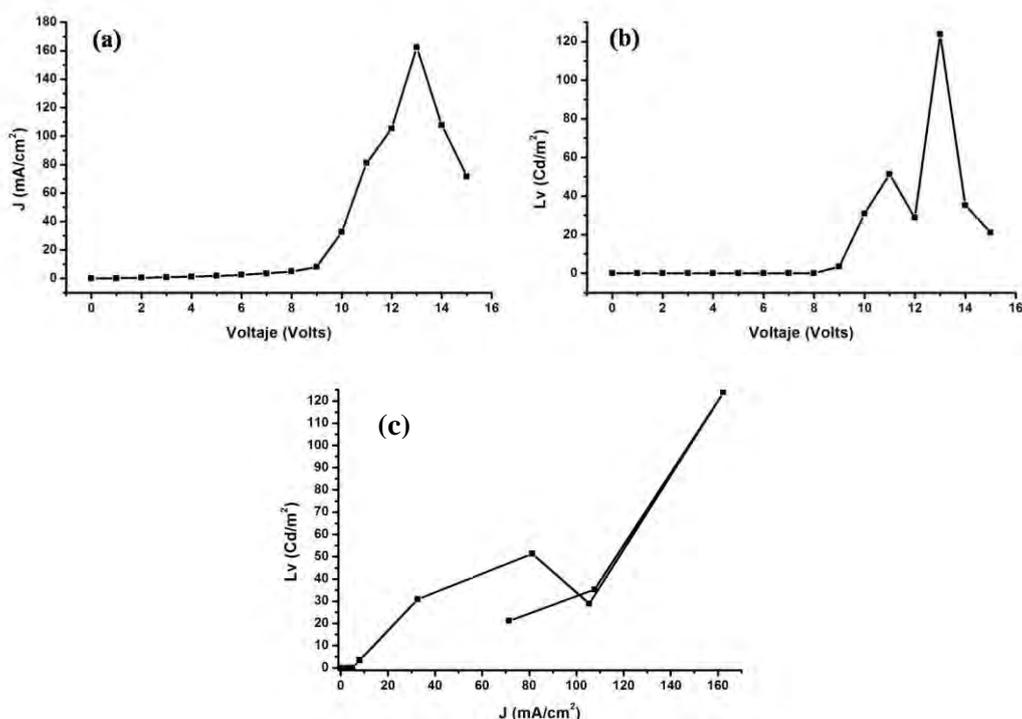
**Figura 3.16.** Espectro de electroluminiscencia EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM y espectro PL de los puntos cuánticos (CdZnSe/ZnSe/ZnS) dispersos en tolueno.

En la Figura 3.17 se muestra el espectro de EL a partir de 9V hasta 15V, este espectro a diferencia del espectro de emisión del dispositivo anterior presenta una banda de emisión más ancha alrededor de 523 nm, esta banda de emisión se atribuye a la emisión de los PCs, dentro de esta figura también se muestra una imagen del dispositivo encendido a 13 V.



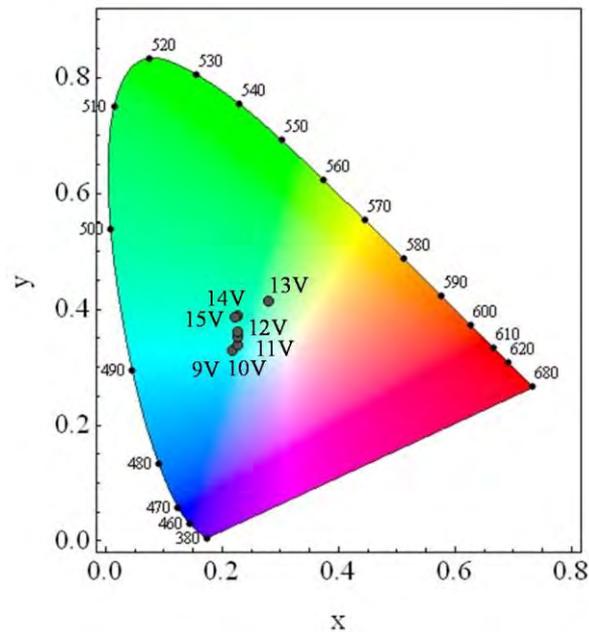
**Figura 3.17.** Espectro de EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM

Figura 3.18(a), se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje del dispositivo, en la cual se observa la curva de un diodo, hasta 14V, que es cuando se tiene el mayor consumo de corriente, en la misma curva podemos observar que el dispositivo comienza a encender a 9V. En la Figura 3.18(b) se muestra la curva de luminancia contra voltaje en la cual se puede ver que el brillo máximo del dispositivo  $124\text{cd/m}^2$  se obtiene a 13V, a esta luminancia la densidad de corriente es de  $162\text{mA/cm}^2$ , esto se muestra en la Figura 3.18(c).



**Figura 3.18.** (a) Densidad de corriente contra voltaje, (b) intensidad de la luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM.

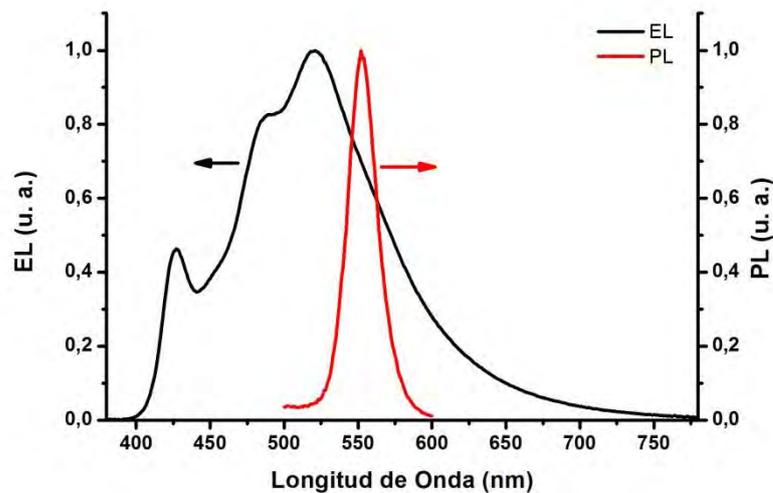
En la Figura 3.19 se muestran las coordenadas de color de la emisión del dispositivo para los distintos voltajes siendo para 9V (0.2183, 0.3291), 10V (0.2257, 0.3390), 11V (0.2257, 0.3510), 12V (0.2261, 0.3609), 13V (0.2801, 0.4146), 14V (0.2271, 0.3878), y 15V (0.2227, 0.3870), la sintonización de colores de este dispositivo se da entre el color azul que es básicamente la emisión del PFN, y el color verde que es la emisión de los PCs. Se observa que la coordenada de color se corre al verde, por lo que quiere decir que los puntos cuánticos están emitiendo y contribuyen a obtener este corrimiento al verde.



**Figura 3.19.** Coordenadas de color CIE del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/ PFN/FM de 9 a 15V.

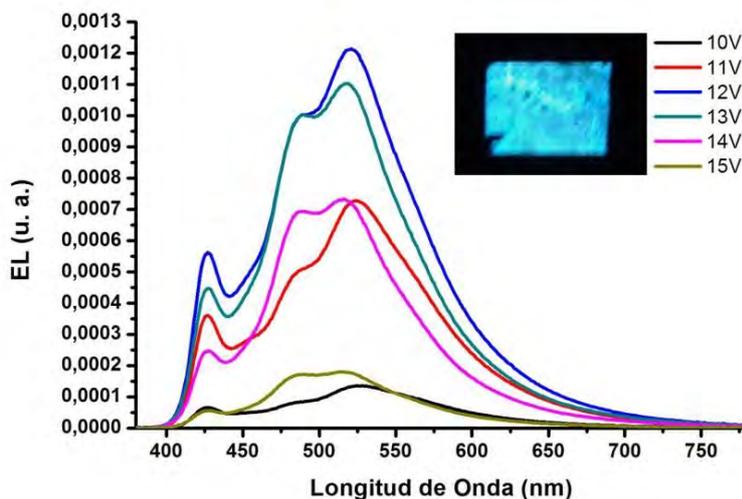
(5) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS) 2 capas /PFN/FM

En la Figura 3.20 se muestra el espectro de EL del dispositivo y el espectro PL de los PCs dispersos en tolueno, al igual que el dispositivo anterior la banda de emisión del espectro EL está en 523 nm y la banda del espectro PL en 552 nm.



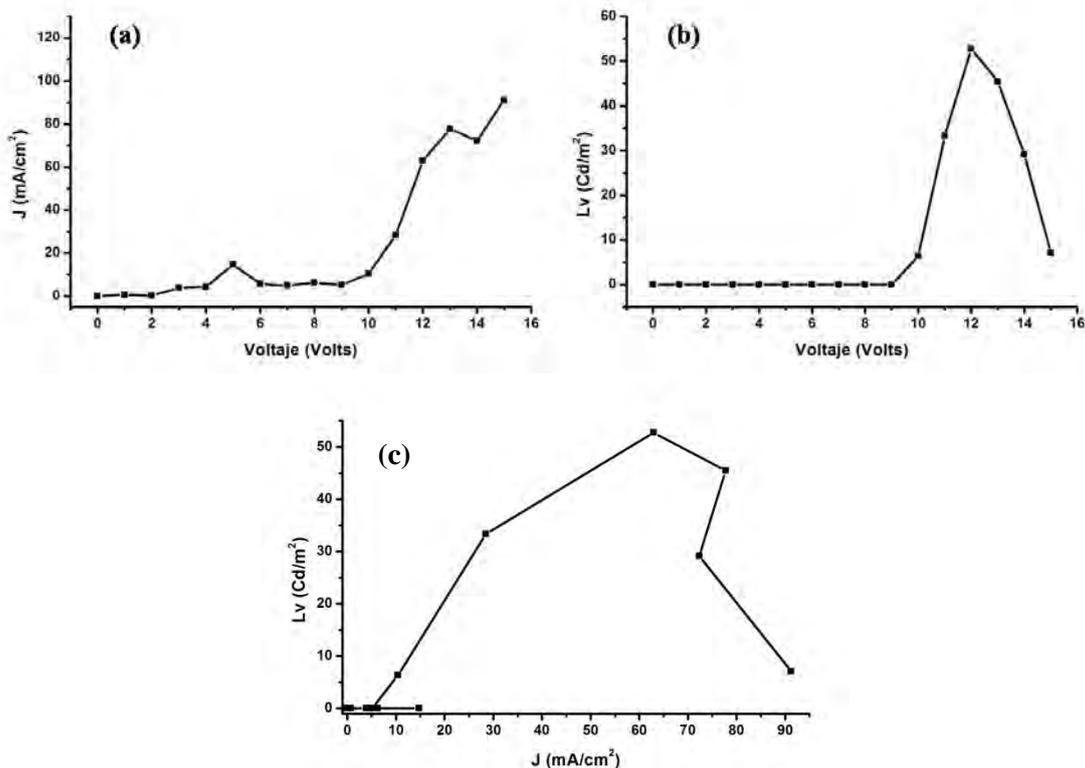
**Figura 3.20.** Espectro de electroluminiscencia EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) 2capas/PFN/FM y espectro PL de los puntos cuánticos (CdZnSe/ZnSe/ZnS) dispersos en tolueno.

En la Figura 3.21 se muestra el espectro de EL del dispositivo para distintos voltajes desde 10 hasta 15V, en el espectro se observa la banda de emisión de los PCs en 523 nm, dentro de la misma figura se muestra una imagen del dispositivo encendido a 13 V.



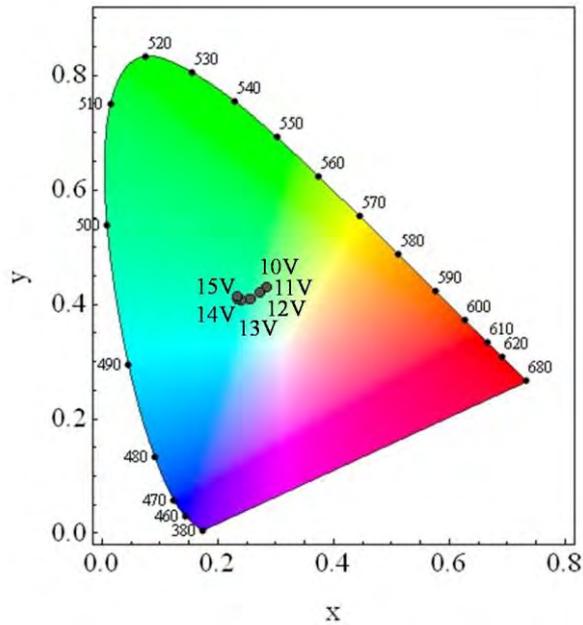
**Figura 3.21.** Espectro EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) 2capas/PFN/FM

En la Figura 3.22(a) se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje del dispositivo, en la cual podemos observar que el dispositivo comienza a encender a partir de 10V, en la Figura 3.22(b), se muestra la curva de luminancia contra voltaje, en esta se observa que el máximo brillo emitido por el dispositivo se obtiene a 12V con  $53 \text{ Cd/m}^2$ , a este valor de luminancia se tiene una densidad de corriente de  $63 \text{ mA/cm}^2$ , lo cual se muestra en la Figura 3.22(c).



**Figura 3.22.** (a) Densidad de corriente contra voltaje, (b) intensidad de la luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs ( $\text{CdZnSe/ZnSe/ZnS}$ ) 2capas/PFN/FM.

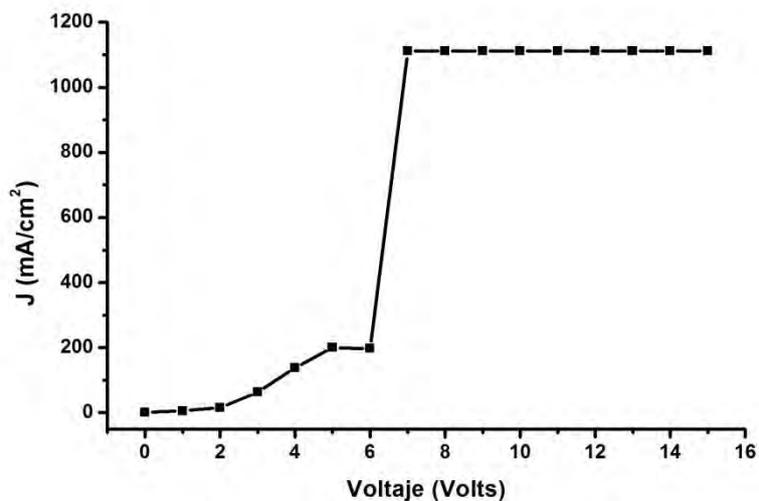
En la Figura 3.23 se muestra el diagrama de color CIE en el cual se observan las coordenadas de color de la emisión del dispositivo para los distintos voltajes, a 10V el dispositivo muestra coordenadas de color (0.2848,0.4299), 11V (0.2731,0.4211), 12V (0.2555,0.4105), 13V (0.2429,0.4062), 14V (0.2365,0.4086), y 15V (0.2362,0.4118). En el diagrama de color se puede observar que las coordenadas de color se sintonizan principalmente en el verde que corresponde a la emisión de los PCs.



**Figura 3.23.** Coordenadas de color CIE del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) 2capas/PFN/FM de 10 a 15V.

(6) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM

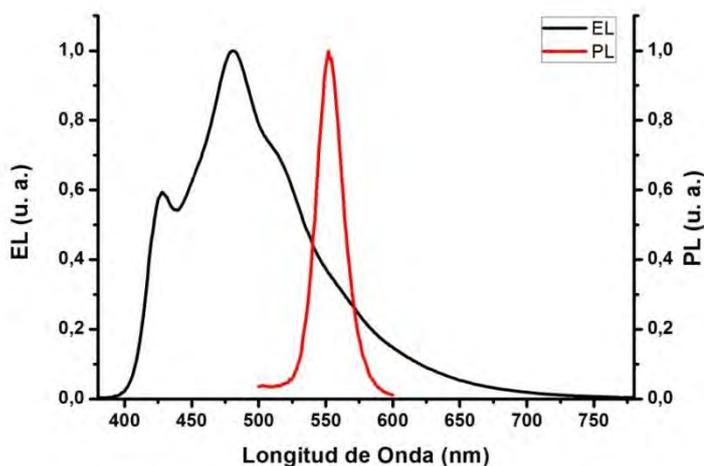
En la Figura 3.24 se muestra la grafica de densidad de corriente contra voltaje del dispositivo, en la cual se observa que el dispositivo queda en corto a partir de 7V, en este dispositivo se cambio la película transportadora de electrones, pero al ser esta una película muy delgada se obtuvo un resultado similar al del segundo dispositivo donde no se tenía capa transportadora de electrones.



**Figura 3.24.** Densidad de corriente contra voltaje del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM

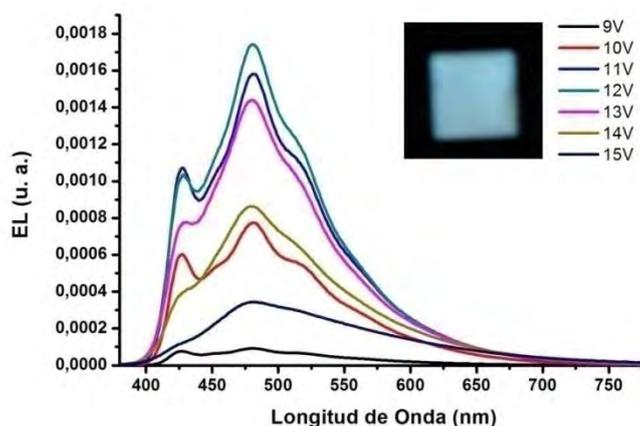
(7) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/Al

En la Figura 3.25 se muestra el espectro EL del dispositivo y el espectro PL de los PCs dispersos en tolueno, en el espectro EL en este dispositivo no se observa la banda de emisión de los PCs, el espectro EL básicamente presenta la emisión del PFN.



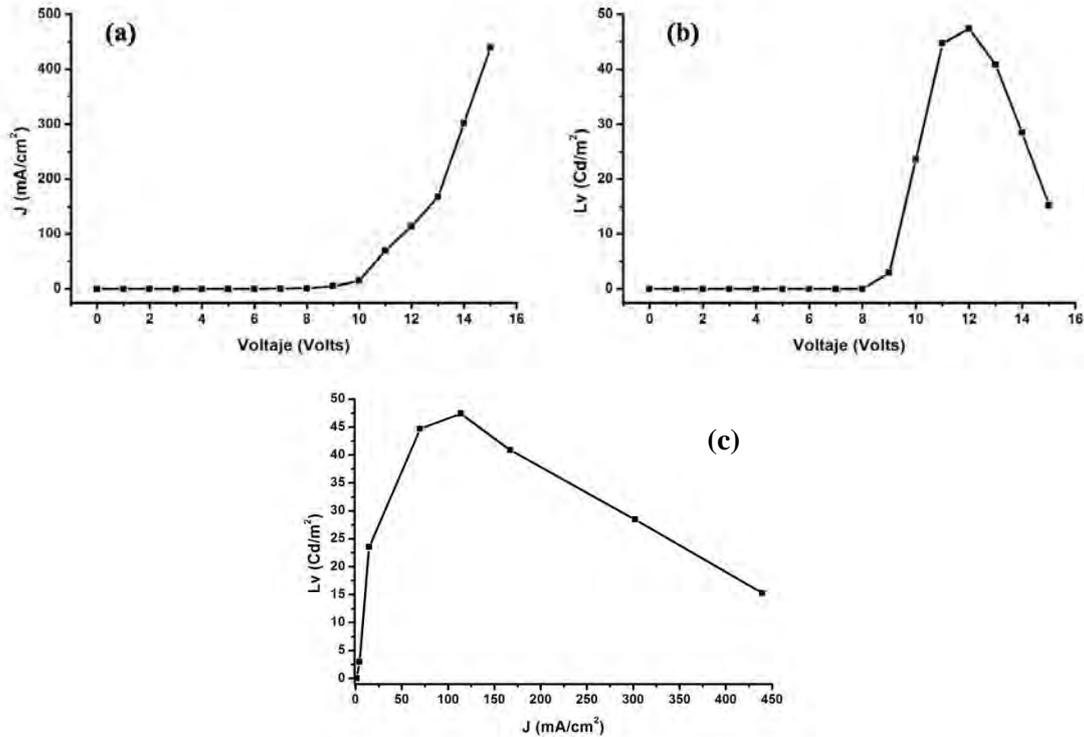
**Figura 3.25.** Espectro de electroluminiscencia EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) /PFN/Al y espectro PL de los puntos cuánticos (CdZnSe/ZnSe/ZnS) dispersos en tolueno.

En la Figura 3.26 se muestra el espectro de EL del dispositivo para distintos voltajes a partir de 9V y hasta 15V, también dentro de la figura se muestra una foto del dispositivo encendido a 13 V, en este dispositivo se cambió el cátodo el cual en este caso fue de aluminio (Al), en este espectro de EL no se observa la banda de emisión de los PCs sin embargo el espectro de emisión es un poco más ancho en comparación con el espectro del PFN, por lo tanto no hay contribución considerable de los PCs.



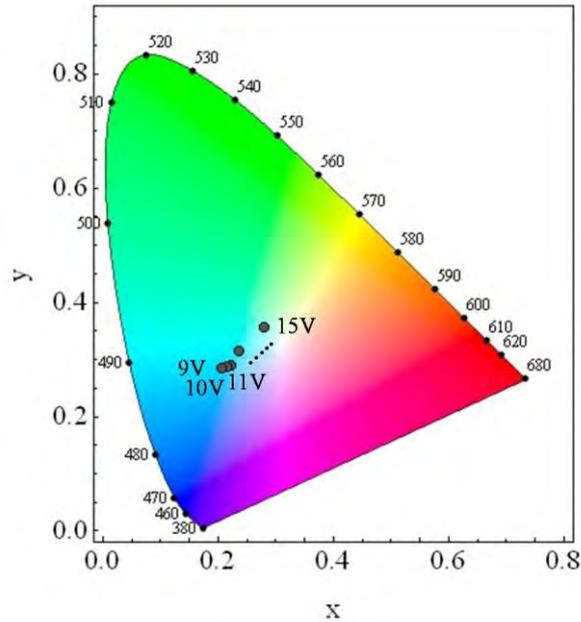
**Figura 3.26.** Espectro EL del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) /PFN/Al.

En la Figura 3.27(a) se muestra la curva de densidad de corriente contra voltaje, en esta se observa la densidad de corriente del dispositivo comienza incrementar a partir de 9V, en la Figura 3.27(b), se muestra la curva de luminancia contra voltaje, se observa que el brillo máximo del dispositivo a 12V fue de 47.5 Cd/m<sup>2</sup>, a este valor de luminancia se tiene una densidad de corriente de 114mA/cm<sup>2</sup>, esto se muestra en la Figura 3.27(c).



**Figura 3.27.** (a) Densidad de corriente contra voltaje, (b) intensidad de la luminancia ( $L_v$ ) contra voltaje, (c) luminancia ( $L_v$ ) contra densidad de corriente del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) /PFN/Al.

En la Figura 3.28 se muestra el diagrama de color CIE en el cual se observan las coordenadas de color de la emisión del dispositivo para los distintos voltajes, a 9V el dispositivo muestra coordenadas de color (0.2213,0.2898), 10V (0.215,0.2871), 11V (0.2062,0.2851), 12V (0.2017,0.2841), 13V (0.2071,0.2885), 14V (0.2265,0.3097), y 15V (0.2695,0.3526). En el diagrama de color se puede observar que las coordenadas de color se sintonizan entre la emisión azul del PFN, y una pequeña contribución de verde de los PCs, permitiendo que a 15V la coordenada de color se aproxime a la emisión de color blanco.



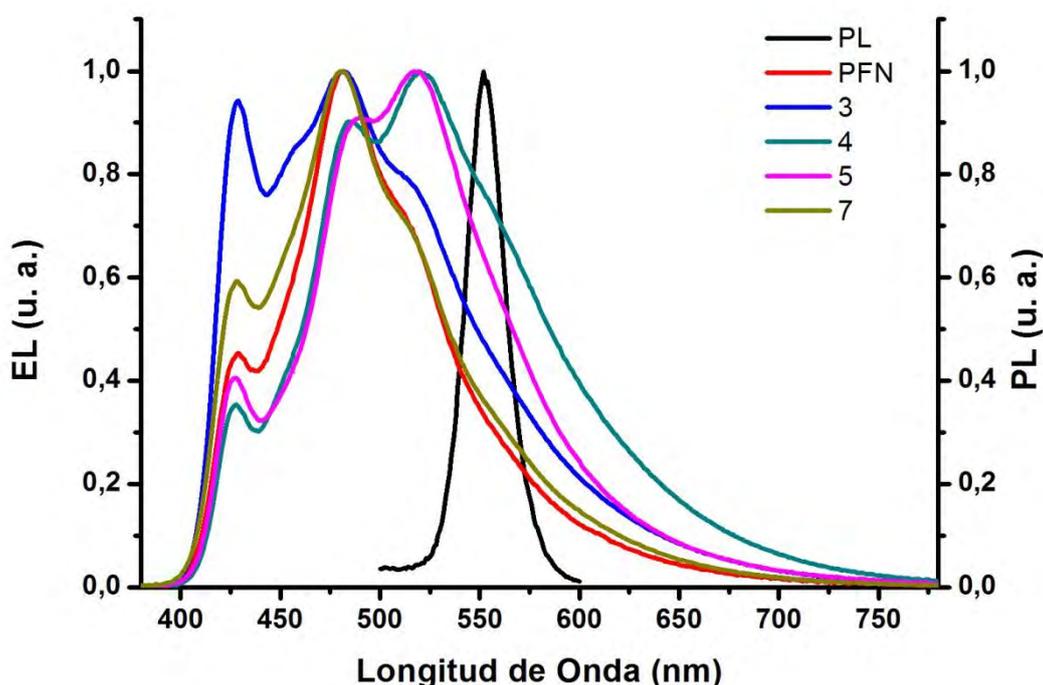
**Figura 3.28.** Coordenadas de color CIE del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS) /PFN/Al de 9 a 15V.

En la Figura 3.29 se muestran los espectros más intensos para los dispositivos:

- (0) ITO/PEDOT:PSS/PFN/FM,
- (3) ITO/PEDOT:PSS/PCs (CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM),
- (4) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/FM),
- (5)ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)2capas/PFN/FM,
- (7) ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs(CdZnSe/ZnSe/ZnS)/PFN/Al),

además se muestra el espectro PL de los PCs CdZnSe/ZnSe/ZnS dispersos en tolueno. En la grafica se puede observar que el espectro EL del dispositivo (3), es similar al espectro del dispositivo de PFN, el espectro de este dispositivo tiene mayor intensidad en la banda de 425 nm, además presenta un ensanchamiento alrededor de 517 nm, debido a la presencia de los PCs en el dispositivo, sin embargo no es demasiado apreciable la emisión de estos últimos. El dispositivo (4) presenta las mismas bandas de emisión del PFN, en este se observa una banda de emisión en 523 nm debida a los PCs, en contraste con el dispositivo (3), este dispositivo tiene la película delgada de ETANODITIOL, el cual es un compuesto bifuncional que liga los puntos cuánticos a la superficie de la película de PEDOT:PSS [10], también este puede pasivar la superficie de los PCs [11]. En el dispositivo (5) se observa de manera similar el espectro EL al del dispositivo (4), la diferencia es que el dispositivo (5) tiene una capa extra de PCs, en el espectro de este se observa que se hace más angosto en la banda de los PCs. En la grafica se puede observar que los dispositivos PFN y (7) el espectro es básicamente el mismo,

solo se muestra la banda en 425 nm mas intensa para el dispositivo (7), lo cual puede ser debido a que se uso Al como cátodo, en este dispositivo no se observa la emisión de PCs en el espectro EL, esto se pudo deber a que se expuso al ambiente el dispositivo antes de depositar el cátodo. Los dispositivos (1-6) se hicieron completamente dentro de una caja de guantes con atmosfera de nitrógeno, el dispositivo (7) se hicieron los depósitos de películas delgadas dentro de la caja de guantes, y se sacó al aire para depositarle la película delgada de aluminio por evaporación al alto vacio, todos los dispositivos fueron probados en aire, y no se les puso encapsulante.



**Figura 3.29.** Espectros EL de los dispositivos (3), (4), (5), (7), PFN, y espectro PL de los puntos cuánticos c/s/s diluidos en tolueno anhidro.

## Conclusiones

Se realizaron diodos emisores de luz a base de puntos cuánticos de CdSe y CdZnSe/ZnSe/ZnS, obteniendo un brillo máximo de  $0.12 \text{ cd/m}^2$  para el dispositivo con puntos cuánticos de CdSe, y un brillo máximo de  $124 \text{ cd/m}^2$  del dispositivo con puntos cuánticos de CdZnSe/ZnSe/ZnS, para obtener la contribución en electroluminiscencia de los puntos cuánticos se usó ETANODITIOOL, el cual ayuda a ligar los puntos cuánticos a la superficie de la película de PEDOT:PSS, en la ausencia de este material no se observó electroluminiscencia de los puntos cuánticos. En los dispositivos con puntos cuánticos CdZnSe/ZnSe/ZnS se observó mayor brillo, ya que estos puntos cuánticos con configuración core/shell/shell ayudan a confinar la carga dentro del núcleo, evitando así recombinaciones no radiativas en la superficie del punto cuántico. Todos los dispositivos se realizaron dentro de una atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes, a excepción del dispositivo (7) al cual se le hizo el depósito de la película delgada de aluminio en una evaporadora de alto vacío externa, por lo tanto las películas orgánicas del dispositivo se expusieron al oxígeno y humedad. A los demás dispositivos se les depositó una lámina de Field's Metal como cátodo, también dentro de la caja de guantes, por lo que no se expusieron al oxígeno ni humedad. Todos los dispositivos se probaron en aire y sin encapsular.

En 1994 se desarrolló el primer diodo emisor de puntos cuánticos por V. L. Colvin et al. donde demostraron un dispositivo electroluminiscente híbrido (orgánico/puntos cuánticos), usando PPV, y puntos cuánticos de CdSe, la configuración que usaron fue ITO/PPV/PCs(CdSe)/Ca, para ligar los puntos cuánticos usaron hexanedithiol, y lograron una luminancia de  $100 \text{ cd/m}^2$ . El dispositivo que realizaron comenzaba a emitir a 4V y se obtenía el espectro de los PCs, a voltajes altos la emisión de el polímero predominaba [10].

En 2014 Jing Chen et al. publicaron un diodo emisor de luz de puntos cuánticos, en el cual usaron  $\text{ZnO/TiO}_2$  como capa transportadora de electrones y puntos cuánticos de  $\text{ZnCdSeS}$ , bajo la configuración, ITO/PEDOT:PSS/TFB/PCs/ $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Al}$ , con el cual obtienen luz blanca de una combinación azul y amarilla de las películas de  $\text{ZnO/TiO}_2$  y PCs, respectivamente, esto lo logran variando el grosor de la capa transportadora de huecos TFB, logrando una luminancia máxima de  $730 \text{ cd/m}^2$  y coordenadas de color (0.33, 0.33) [3].

## Referencias

- [1] B.C. Fitzmorris, Y.-C. Pu, J.K. Cooper, Y.-F. Lin, Y.-J. Hsu, Y. Li, J.Z. Zhang, Optical Properties and Exciton Dynamics of Alloyed Core/Shell/Shell Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se/ZnSe/ZnS Quantum Dots, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (2013) 2893-2900.
- [2] T. Lopez-Luke, A. Wolcott, L.-p. Xu, S. Chen, Z. Wen, J. Li, E. De La Rosa, J.Z. Zhang, Nitrogen-doped and CdSe quantum-dot-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films for solar energy conversion applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 1282-1292.
- [3] J. Chen, D. Zhao, C. Li, F. Xu, W. Lei, L. Sun, A. Nathan, X.W. Sun, All solution-processed stable white quantum dot light-emitting diodes with hybrid ZnO@ TiO<sub>2</sub> as blue emitters, *Scientific reports*, 4 (2014).
- [4] J.H. Ahn, C. Wang, I.F. Perepichka, M.R. Bryce, M.C. Petty, Blue organic light emitting devices with improved colour purity and efficiency through blending of poly (9, 9-dioctyl-2, 7-fluorene) with an electron transporting material, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 2996-3001.
- [5] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A.J. Heeger, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, *Synthetic Metals*, 99 (1999) 243-248.
- [6] L. Ying, Y. Xu, W. Yang, L. Wang, H. Wu, Y. Cao, Efficient red-light-emitting diodes based on novel amino-alkyl containing electrophosphorescent polyfluorenes with Al or Au as cathode, *Organic Electronics*, 10 (2009) 42-47.
- [7] J. Oliva, E. De la Rosa, L. Diaz-Torres, A. Zakhidov, White light emission from a blue polymer light emitting diode combined with YAG: Ce<sup>3+</sup> nanoparticles, *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 651-655.
- [8] E. Pérez-Gutiérrez, J.-L. Maldonado, J. Nolasco, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez, U. Mendoza-De la Torre, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, H. García-Ortega, N. Farfán, Titanium oxide: fullerene composite films as electron collector layer in organic solar cells and the use of an easy-deposition cathode, *Optical Materials*, 36 (2014) 1336-1341.
- [9] Y.-C. Pu, Y.-J. Hsu, Multicolored Cd 1- x Zn x Se quantum dots with type-I core/shell structure: single-step synthesis and their use as light emitting diodes, *Nanoscale*, 6 (2014) 3881-3888.
- [10] V. Colvin, M. Schlamp, A. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*, 370 (1994) 354-357.
- [11] R. Zhou, R. Stalder, D. Xie, W. Cao, Y. Zheng, Y. Yang, M. Plaisant, P.H. Holloway, K.S. Schanze, J.R. Reynolds, Enhancing the efficiency of solution-processed polymer: colloidal nanocrystal hybrid photovoltaic cells using ethanedithiol treatment, *ACS nano*, 7 (2013) 4846-4854.

# Capítulo 4

## Conclusiones Generales

Se desarrollo un diodo emisor de luz orgánico azul con emisión dominante en 440 nm y coordenadas de color alrededor de (0.2293, 0.3205) ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, con una luminancia de 134 cd/m<sup>2</sup> a 14V, y el dispositivo comenzó a encenderá partir de 12V.

Se desarrollo un diodo emisor de luz orgánico naranja con emisión en 590 nm y coordenadas de color de (0.5867, 0.4081) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/FM, en este dispositivo se obtuvo una luminancia de 170 cd/m<sup>2</sup> a 18V, y el dispositivo comenzó a encenderá partir de 13V.

Se desarrollo un diodo emisor de luz a base de puntos cuánticos de CdSe, el dispositivo con la configuración ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (CdSe)/PFN/FM, tuvo una luminancia máxima de 0.21 cd/m<sup>2</sup> a 10V, y comenzó a encender a partir de 3V, las coordenadas de color se sintonizaron desde el naranja (0.4653, 0.4011) hasta el cian (0.2561,0.3121), aproximándose a la coordenada del color blanco (0.3051,0.2910) a 7V. El espectro de electroluminiscencia del dispositivo se comparo con el espectro de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de CdSe dispersos en tolueno, los cuales coinciden en 585 nm, comprobando que la electroluminiscencia ocurre en los puntos cuánticos.

Se desarrollo un diodo emisor de luz a base de puntos cuánticos CdZnSe/ZnSe/ZnS (core/shell/shell), el dispositivo con la configuración ITO/PEDOT:PSS/ETANODITIOL/PCs (C/S/S)/PFN/FM, este dispositivo tuvo una luminancia máxima de 124 cd/m<sup>2</sup> a 13V, y comenzó a encender a partir de 9V, las coordenadas de color se sintonizaron desde (0.2183, 0.3291) hasta (0.2801,0.4146). El espectro de electroluminiscencia del dispositivo se comparo con el espectro de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de CdZnSe/ZnSe/ZnS dispersos en tolueno, en este caso la banda del espectro de electroluminiscencia correspondiente a los puntos cuánticos se ubica en 523nm, y la banda del espectro de fotoluminiscencia se ubica en 552nm, este corrimiento de la banda se debe a la estructura de los puntos cuánticos, ya que la estructura permite confinar la carga dentro del núcleo, observando así la emisión de este en el espectro de electroluminiscencia.

En estos dispositivos se uso una película delgada de ETANODITIOL para ligar los puntos cuánticos a la superficie de PEDOT:PSS para un mejor flujo de huecos, de modo que cuando no se depositó esta película delgada no se observo emisión de los puntos cuánticos. También en los dispositivos se uso

como cátodo una lamina de Field's Metal, la cual es fácil de depositar, ya que a 62°C este material se hace líquido. Lo cual permitió realizar completamente los dispositivos dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, todos los dispositivos se probaron en aire y sin encapsular.