



Fabricación y caracterización de Diodos Emisores de Luz Orgánicos

Tesis que para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS APLICADAS

Presenta

Luis Rosillo Orozco

Asesores

Dra. Marisol Reyes Reyes

Dr. Román López Sandoval

Instituto de Investigación en Comunicación Óptica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Octubre 2017

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias

Los miembros del comité de tesis recomiendan la aceptación de la tesis **Fabricación y caracterización de Diodos Emisores de Luz Orgánicos** de Luis Rosillo Orozco como un cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias Aplicadas

Dra. Marisol Reyes Reyes

Dr. Román López Sandoval

Dr. José Manuel Flores Camacho

Dr. Miguel Ángel Bello Jiménez

Resumen

En este trabajo de tesis se realizaron dos tipos de diodos emisores de luz (OLED). El primero consiste en una estructura de ITO / PEDOT:PSS / MDMO-PPV / Al, por la técnica de spin coating. El segundo de estructura ITO / PEDOT:PSS / CuPc / Alq3 / Cs₂O / Al, fabricado empleando la técnica de evaporación térmica.

Se calculó la movilidad de portadores de los materiales utilizados, mediante un análisis de sus características eléctricas $I \times V$ y $J \times V$.

Se realizó un estudio de la dependencia en el funcionamiento del dispositivo con el grosor de las capas transportadoras de huecos y de electrones, variando los parámetros de fabricación de las películas polímericas. Por último se realizaron caracterizaciones eléctricas y ópticas para cada diodo.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por todo su apoyo y enseñanzas que he recibido de ellos, y a mis hermanas por todo el apoyo que me han dado.

A la Dra. Marisol Reyes Reyes y el Dr. Roman Lopez Sandoval por sus enseñanzas y orientación.

Al Dr. J. Manuel Flores Camacho y el Dr. Miguel Ángel Bello por la ayuda en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Alfonso Lastras Martínez, al Dr. Luis Felipe Lastras Martínez, al Dr. Raúl Balderas Navarro y al Dr. J. Manuel Flores Camacho por todas las enseñanzas y consejos a lo largo de mi formación profesional.

Ao Professor Dr. Ivo A. Hümmelgen pela ajuda e ensinamentos que ele me deu e pela receptividade e hospitalidade quando estive realizando parte do trabalho de mestrado em Curitiba.

Agradezco a las instancias de financiamiento al CONACYT y con el proyecto no. CB-2015-01-256484 (RLS), y al proyecto SEP-PROMEP/103.5/15/3228 (MRR, RLS).

A Fransisco Ramíres Jacobo por la ayuda técnica en este trabajo.

A mis amigos y colegas Abraham, Adán, Andrés, Chayo, Chiquis, Claudia, Esdras, Ibarra, Mirian, Oliver, Pancho, Snouk, Tobi y Valentín, los grandes milfits, por su amistad, consejo y excelentes momentos.

Ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos e amigos Isidro Cruz Cruz, Ali Nawaz, Anderson Hoff, Ana Carolina, Rafael Rodriguez e Elton pela ajuda no laboratorio

e pelo conselho e amizade que me deram.

A todo el personal del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO).

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Polímeros	1
1.1.1. Polímeros Conjugados	2
1.2. Electrónica Orgánica	6
1.2.1. Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs)	7
1.3. Uniones Metal-Semiconductor	11
1.4. Inyección de portadores de carga	12
1.4.1. Inyección por tunelamiento	13
1.4.2. Inyección termoiónica	14
1.5. Transporte de portadores de carga	15
1.5.1. Corriente Limitada por Carga Espacial (SCLC)	16
1.6. Procesos de recombinación y emisión en OLED's	16
2. Materiales y técnicas utilizadas	20
2.1. Importancia de los materiales utilizados	20
2.1.1. Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato (PEDOT: PSS)	21
2.1.2. poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MDMO-PPV)	23
2.1.3. Ftalocianina de Cobre (CuPc)	24
2.1.4. tris (8-hidroxiquinolato) de aluminio (Alq ₃)	25

2.1.5.	Óxido de Cesio (Cs_2O)	26
2.2.	Métodos de fabricación	27
2.2.1.	Spin Coating	27
2.2.2.	Evaporación térmica	28
2.3.	Métodos de caracterización utilizados	30
2.3.1.	Medidas de espesores	30
2.3.2.	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	30
2.3.3.	Espectroscopía Raman	32
2.3.4.	Caracterización óptica (electroluminiscencia)	34
2.3.5.	Caracterización eléctrica ($J \times V$) y ($L \times V$)	35
3.	Dispositivo con estructura ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al	37
3.1.	Limpieza de los substratos	37
3.2.	Preparación de las soluciones de MDMO-PPV	38
3.3.	Fabricación del dispositivo	43
3.4.	Caracterización y Resultados	45
3.4.1.	Caracterización eléctrica y óptica	45
3.5.	Conclusiones	51
4.	Dispositivo con estructura ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Alq₃/ Cs₂O/Al	54
4.1.	Limpieza de los substratos y ataque químico del ITO	54
4.2.	Fabricación del dispositivo	55
4.3.	Caracterización y resultados	57
4.3.1.	Caracterización eléctrica y cálculo de la movilidad de portadores	57
4.4.	Conclusiones	63
5.	Conclusiones y trabajo a futuro	65

Índice de figuras

1.1. Estructura química del Poliacetileno [1]	2
1.2. Ejemplos de polímeros conjugados (a) poliacetileno, (b) poli (p-fenileno), (c) poli (p-fenilenvinileno). [2]	2
1.3. Ilustración de la formación de un enlace doble entre átomos de carbono en un anillo [3].	3
1.4. Distribución $D(E)$ de los niveles HOMO y LUMO en torno de una distribución gaussiana, y en el interior de la region de energía prohibida se encuentran los niveles de los defectos estructurales y quimicos [4].	5
1.5. Avance de la eficiencia luminosa de OLEDs monocromáticos comparados con algunas fuentes de luz ya conocidas [5].	9
1.6. Estructura básica de un OLED.	10
1.7. Modo de operación de un OLED mostrado de manera esquemática.	11
1.8. Diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor tipo n, inicialmente separados.	11
1.9. Diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor tipo n, después del contacto.	12
1.10. Ejemplo esquemático de ambos casos de inyección: (1) Tunelamiento y (2) Termiónica.	13
1.11. Representación esquemática de los procesos de recombinación y emisión en OLEDs [6]	17

1.12. Representación esquemática de los procesos de recombinación y emisión [7]. . .	18
2.1. Esquema de un OLED mostrando las interfaces.	20
2.2. Estructura química del polímero PEDOT:PSS [8].	22
2.3. Estructura química del polímero MDMO-PPV [9].	24
2.4. Estructura química del CuPc [10].	24
2.5. Estructura química del Alq3 [10].	25
2.6. Estructura química del Cs ₂ CO ₃	26
2.7. Proceso de deposición por Spin Coating	27
2.8. Gráfica esquemática que describe la relación entre el grosor de la película y la velocidad de rotación	28
2.9. Proceso de deposición por evaporación térmica, 1) Crisol con el material a depositar 2) Mascara 3) Fuente de Corriente 4) Substratos	29
2.10. Esquema del funcionamiento de un perfilometro.	30
2.11. Esquema del funcionamiento de AFM, 1) Laser, 2) Espejo, 3) foto-detector, 4) Cantilever y punta, 5) Muestra.	31
2.12. Esquema del funcionamiento de la espectroscopía Raman.	32
2.13. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes	34
2.14. Montaje experimental utilizado para obtener las curvas $L \times V$	35
3.1. Estructura química de (a) Tolueno y (b) Clorobenceno.	38
3.2. Caracterización de las películas de MDMO-PPV disuelto en (a)Tolueno y (b)Cloro-benceno por microscopia de fuerza atómica.	40
3.3. Caracterización de las películas por espectroscopia RAMAN.	41
3.4. Arreglo experimental para las mediciones de Irradiancia.	42
3.5. Espectros de irradiancia para los diferentes disolventes.	43
3.6. Representación esquemática del proceso de fabricación del dispositivo.	43
3.7. Representación esquemática del dispositivo en 3D.	44

3.8. Representación esquemática de las energías de los materiales.	44
3.9. Caracterización eléctrica ($I \times V$) de los dispositivos fabricados.	46
3.10. Caracterización $I \times V$ de los dispositivos realizados con 1 y 2 capas de MDMO-PPV respectivamente.	47
3.11. Caracterización $I \times V$ del dispositivo realizado con una velocidad de giro de 1000 rpm.	48
3.12. Electroluminiscencia medida a 6 V para cada dispositivo.	50
3.13. Dispositivos fabricados a frecuencias de (a) 6000 rpm y (b) 1000 rpm.	50
3.14. Electro-luminiscencia medida e imagen del dispositivo terminado.	51
4.1. Representación esquemática del proceso de fabricación del dispositivo.	55
4.2. Representación esquemática del dispositivo en 3D.	56
4.3. Representación esquemática de las bandas de energía de los materiales.	56
4.4. Dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Al para el calculo de la movilidad de portadores positivos, μ_h	57
4.5. Dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc (52 nm)/Al, (a) gráfica logarítmica y (b) dependencia cuadrática en el voltaje.	58
4.6. Dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc (90 nm)/Al, (a) gráfica logarítmica y (b) dependencia cuadrática en el voltaje.	59
4.7. Dispositivo fabricado con ITO/Alq ₃ / Cs ₂ O/Al para el calculo de la movilidad de portadores negativos, μ_e	59
4.8. Dispositivo fabricado con ITO/Alq ₃ (70 nm)/Cs ₂ O/Al, (a) gráfica logarítmica y (b) dependencia cuadrática en el voltaje.	60
4.9. Características $I \times V$ del dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc (40 nm)/Alq ₃ (50 nm)/ Cs ₂ O/Al.	61
4.10. Características L-V del dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS /CuPc (40 nm)/Alq ₃ (50 nm)/Cs ₂ O/Al.	62

Capítulo 1

Introducción

1.1. Polímeros

Un polímero puede ser definido como una macromolécula compuesta por una gran cantidad de unidades repetidas llamadas monómeros, las cuales permanecen unidas a través de enlaces covalentes, es decir, que existe una interacción entre los electrones de ambas moléculas [11]. En un inicio los polímeros eran utilizados principalmente como aislantes, lo cual enfocó la investigación relacionada con estos materiales en la mejora de sus propiedades: procesado fácil, alta estabilidad, bajo costo de producción, entre otras. En el año de 1977, Shirakawa y sus colaboradores [1] dieron a conocer una nueva clase de polímero de alta conductividad electrónica, el poliacetileno (figura 1.1). La síntesis de este polímero conductor fue llevado a cabo primero realizando la síntesis del poliacetileno, seguido de una oxidación o dopaje con yodo, lo cual hizo que la conductividad de este polímero se incrementara exponencialmente. Uno de los problemas de estos polímeros conductores es que ellos pierden su conductividad al ser expuesto al aire, lo que dificulta su aplicación en dispositivos electrónicos reales.

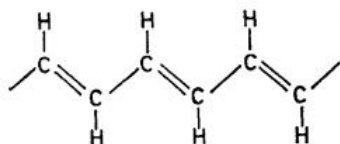


Figura 1.1: Estructura química del Poliacetileno [1] .

1.1.1. Polímeros Conjugados

Los polímeros conjugados son definidos como macromoléculas que presentan una secuencia de enlaces simples y enlaces dobles alternados en su cadena principal [12], como en los ejemplos mostrados en la figura 1.2.

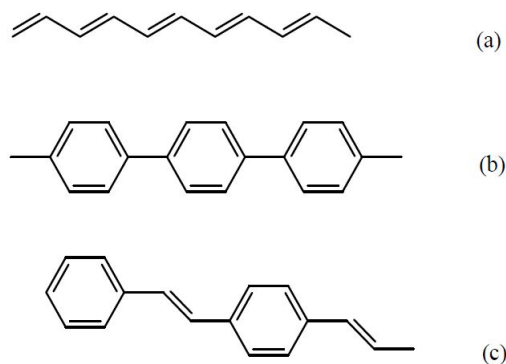


Figura 1.2: Ejemplos de polímeros conjugados (a) poliacetileno, (b) poli (p-fenileno), (c) poli (p-fenilenovinileno). [2]

Los enlaces simples son denominados enlaces σ , los cuales se forman por la interacción entre los electrones de los átomos de carbono, mientras que, los enlaces dobles (figura 1.3) consisten en un enlace σ , el cual es responsable de la rigidez en la estructura, y un enlace π los cuales se forman por la superposición de dos orbitales p_z perpendiculares al plano del enlace de átomos de carbono vecinos y son responsables de sus propiedades electrónicas tales como su conductividad y sus propiedades ópticas [2].

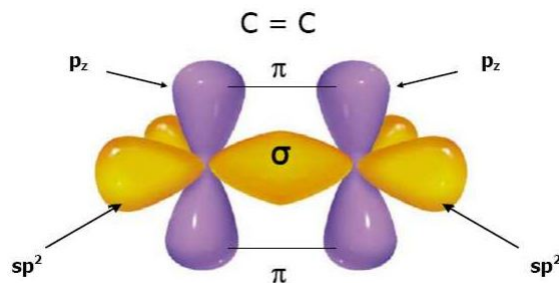


Figura 1.3: Ilustración de la formación de un enlace doble entre átomos de carbono en un anillo [3].

Está bien establecido en la literatura que la superposición de dos o más orbitales atómicos forman un nuevo conjunto de orbitales moleculares, que pueden ser obtenidos sumando o restando las funciones de onda de los átomos, es decir realizando combinaciones lineales de los orbitales atómicos de cada átomo para generar funciones de onda que tomen en cuenta la existencia de los diversos átomos que conforman la estructura cristalina y que respeten las diversas reglas establecidas por la naturaleza tales como el principio de exclusión de Pauli que implica la existencia del espín electrónico, entre otras [13]. Al realizar estas combinaciones de los orbitales electrónicos y resolver la ecuación de Schrodinger para los polímeros conjugados se encuentra que los orbitales bonding y antibonding σ se encuentran a una distancia energética muchos mas grande del nivel de Fermi que los orbitales bonding y antinbonding π , de tal manera que la diferencia de energía entre los niveles, relativos a los orbitales σ , es mucho mayor que la de los orbitales π , de esta forma, los enlaces π , son los responsables de las propiedades electrónicas de los polímeros conductores y en general de los diversos materiales basados en el carbono. Para que un polímero pueda ser utilizado en dispositivos emisores de luz, la diferencia de energía entre los orbitales π debe estar entre 1.0 y 3.5 eV [14], esto se debe a que queremos que la radiación emitida se encuentre en el rango del visible. La superposición de los orbitales π en un anillo hexagonal de átomos de carbono forma un sistema de electrones π deslocalizados, es decir forman una nube electronica [15] que se encuentra deslocalizada en todo el anillo de carbono. Depen-

diendo de la combinación lineal de los orbitales π , bonding o antibonding, se obtienen dos niveles energéticos alrededor del nivel de Fermi. En el caso particular de un anillo fenilénico, la superposición de los orbitales π formara dos niveles energéticos, uno ocupado por los portadores de carga abajo del nivel Fermi y el cual es llamado HOMO (por sus siglas en ingles, Highest Occupied Molecular Orbital) y el otro desocupado de los portadores de carga y que se encuentra arriba del nivel de Fermi llamado LUMO (por sus siglas en ingles, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Los polímeros en general y los polímeros conjugados en particular presentan un gran desorden estructural, es decir no son completamente cristalinos y en algunos casos son amorfos, y consecuentemente presentan desorden en los niveles energéticos. Como consecuencia de este desorden estructural, estos materiales no poseen niveles de energía bien definidos, es decir la energía del LUMO o del HOMO no tiene un valor dado. Como lo hemos discutido previamente, la formación de los orbitales moleculares en los semiconductores orgánicos viene de la superposición de los orbitales π de la cadena polimérica completa y, debido a este desorden energético, los niveles HOMO y LUMO pueden asumir distribuciones gaussianas como se muestra en la figura 1.4. Otro aspecto a ser resaltado es el surgimiento de defectos en polímeros conjugados. Los defectos derivan de diversos factores: tales como impurezas durante la síntesis del material, o en el propio proceso de fabricación de la película polimérica o el rompimiento de enlaces químicos dentro de la cadena polimérica (defectos estructurales). Los defectos crean niveles energéticos intermedios, localizados entre los niveles HOMO y LUMO, estos defectos pueden ser eléctricamente activos, funcionando como trampas para los portadores de carga.

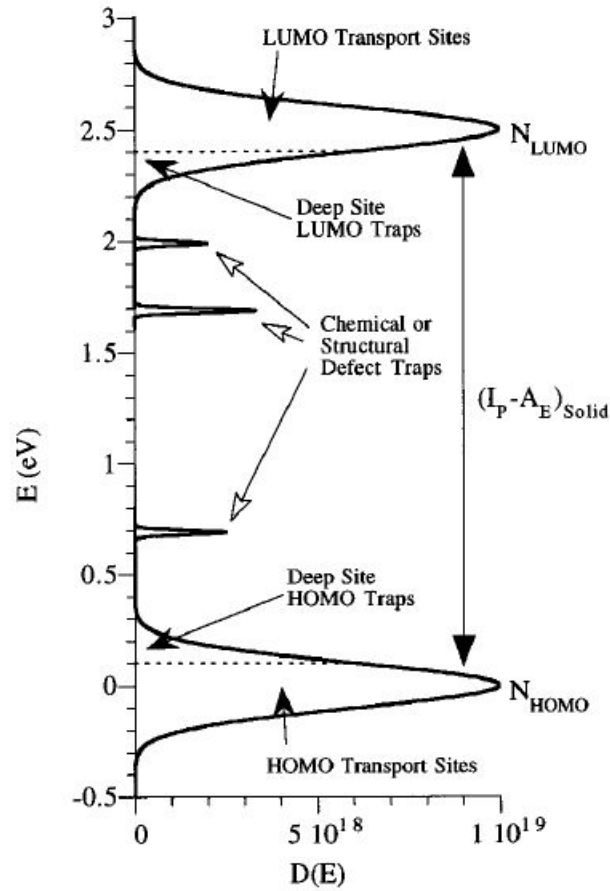


Figura 1.4: Distribución $D(E)$ de los niveles HOMO y LUMO en torno de una distribución gaussiana, y en el interior de la region de energía prohibida se encuentran los niveles de los defectos estructurales y quimicos [4].

Los polímeros son sistemas unidimensionales y en consecuencia cuando películas delgadas son fabricadas las cadenas poliméricas tienen la posibilidad de estar orientadas en cualquier dirección, lo cual resulta en modificaciones de su propiedades electrónicas dependiendo de si podemos arreglar las cadenas para darle un orden 2D o un orden 3D. Como consecuencia, las propiedades electrónicas tienen una dependencia fuerte con el desorden en los polímeros conjugados y, en general, el desorden causa la localización de los portadores de carga [16].

1.2. Electrónica Orgánica

Hasta muy recientemente, los dispositivos optoelectrónicos han sido fabricados principalmente por semiconductores inorgánicos, principalmente semiconductores del grupo III-V, y II-VI en menor cantidad. En los 70's estos semiconductores crearon una gran expectación debido a la alta movilidad de los portadores de carga. Hoy en día, su mayor ventaja comparada con respecto al silicio es el tener un "gap energético directo entre la banda de valencia y la banda de conducción", por lo cual están presentes en diodos emisores de luz (LED's por sus siglas en ingles), láseres, fotodetectores, entre otros. Algunas de las desventajas de las tecnologías basadas en semiconductores inorgánicos son el alto costo de fabricación, debido al equipo necesario para el crecimiento epitaxial de los materiales utilizados en las mismas, la necesidad de utilizar sustratos que sean compatibles con la constante de red del material a crecer, y la imposibilidad de hacer dispositivos flexibles o transparentes [17], lo que originó el nacimiento de la electrónica orgánica. Ha sido mostrado que una gran cantidad de materiales orgánicos poseen propiedades que los hacen adecuados para aplicaciones optoelectrónicas. Principalmente, su intensa luminiscencia, cuyas características de emisión pueden ser controladas durante el proceso de síntesis. Actualmente, existen varios materiales con rango de emisión visible, y algunos en UV e IR.

La combinación de luminiscencia y buenas propiedades semiconductoras hace posible obtener dispositivos electro-luminiscentes, lo cual da nacimiento a una nueva línea de trabajo: investigación de dispositivos optoelectrónicos basados en materiales orgánicos, con ventajas como la sencillez de fabricación y procesamiento, buena eficiencia y capacidad sensitiva. Por lo tanto, la electrónica orgánica puede ser definida como la disciplina a cargo de estudiar como utilizar las propiedades de ciertos materiales orgánicos y su interacción con la luz a través de una interfaz electrónica. Esta disciplina investiga aquellos dispositivos optoelectrónicos basados en materiales orgánicos tales como moléculas orgánicas y polímeros: diodos, transistores, celdas solares, memorias orgánicas, foto-detectores, así como aplicaciones en el campo de sensores y comunicaciones.

1.2.1. Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs)

El primer LED con emisión en el espectro visible fue construido en 1962 por Holonyak *et al.*, [18], fabricado a base de materiales inorgánicos, con el compuesto $\text{Ga}(\text{As}_{1-z}\text{P}_z)$, emitiendo luz en la región espectral del rojo.

En el año siguiente Pope *et al.*, [19] desarrollaron el primer dispositivo emisor de luz orgánico, que presentaba, como capa activa cristales de antraceno con espesores de 10 y 20 μm en dos configuraciones de electrodo. Una configuración con electrodos de plata y otra con electrodos líquidos 0.1M de NaCl. Para estos dispositivos se obtuvo una emisión de luz a los 400V. Otro trabajo importante utilizando también cristales de antraceno fue desarrollado por Helfrich *et al.* [20]. Los cristales utilizados tenían un espesor de 1-5 mm. Los electrodos utilizados fueron KI+I₂, como inyector de huecos y Na₂SO₂, como inyector de electrones. Este dispositivo presentó electroluminiscencia en voltajes aproximadamente de 100V. Las grandes dificultades en la utilización de materiales orgánicos en LEDs y el alto voltaje de funcionamiento permitió que los LEDs inorgánicos avanzaran de forma mas rápida, estando actualmente presentes en gran parte de los circuitos optoelectrónicos.

Un gran impulso en el area de materiales orgánicos se inicio con el descubrimiento, en 1977, de la alta conductividad eléctrica del poliacetileno [1]. A pesar de que el poliacetileno dopado presenta altas conductividades se observo que emite con baja intensidad.

En 1987, Tang *et al* [21] crearon los primeros diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), basados en películas delgadas, utilizando como capa activa diamina y Alq₃ y como electrodos ITO (ánodo) y una aleación de Mg:Al (1:9) (Cátodo). Este dispositivo obtuvo propiedades luminiscentes y voltajes de operación razonables (<10 V), pero con eficiencias muy bajas (1 %).

Poco después, en 1990, polímeros semiconductores fluorescentes, como el poly(fenilvinileno) (PPV) y sus derivados, comenzaron a ser usados como la capa activa, es decir responsable de la luminiscencia, duplicando la eficiencia de emision en estos dispositivos [22]. Heeger *et al* [23] mostraron que el uso de un cátodo de menor función trabajo, como Ca, me-

jora la inyección de portadores de carga negativos y, consecuentemente, mejora la eficiencia de los LEDs.

Las grandes dificultades en la utilización de PPV se debe a su insolubilidad y a su intratabilidad. Por esto, se inició un desarrollo en la síntesis de nuevos materiales, insertando diferentes grupos funcionales que, aunque mejoran la solubilidad, pueden modificar el espectro de emisión. Grupos donadores de electrones desplazan la luminiscencia para bajas energías y grupos aceptores de electrones para altas energías [24].

La utilización de metales de baja función trabajo, como el Ca, mejoraron la eficiencia de los dispositivos, pero aun existía un desequilibrio de inyección de electrones y huecos en el interior de la película polimérica, limitando la eficiencia de los dispositivos.

Neil C. Greenham [25], mostró una mejora en la eficiencia de los dispositivos con doble capa, comparando con dispositivos de una sola capa, con estructura ITO/PPV/Ca. Los dispositivos con doble capa tenían las siguientes configuraciones: ITO/PPV/PBD/Ca, ITO/PPV/CN-PPV/Ca y ITO/PPV/MEH-PPV/Ca. La mejora en eficiencia está relacionada con el confinamiento de huecos entre las dos películas poliméricas, de esta forma aumentando la tasa de recombinación de pares electrón-hueco.

Desde entonces, se han desarrollado los LEDs orgánicos (OLED, por sus siglas en inglés), basados en moléculas orgánicas o en polímeros.

Generalmente, la tecnología basada en moléculas orgánicas depende en técnicas de deposición por vacío, lo cual garantiza un excelente control de espesores, pero resulta cara puesto que requiere de un equipo de evaporación lo cual implica un buen vacío. Por otra parte, los polímeros pueden ser depositados por spin coating, o usando una impresora de tinta, las cuales son técnicas sencillas y de bajo precio.

La eficiencia de los OLEDs basados en moléculas pequeñas es un poco más alta que los basados en polímeros, sin embargo esto no refleja la cantidad total de luz emitida y se puede observar un crecimiento más grande para los OLEDs basados en polímeros, como se muestra en la figura 1.5.

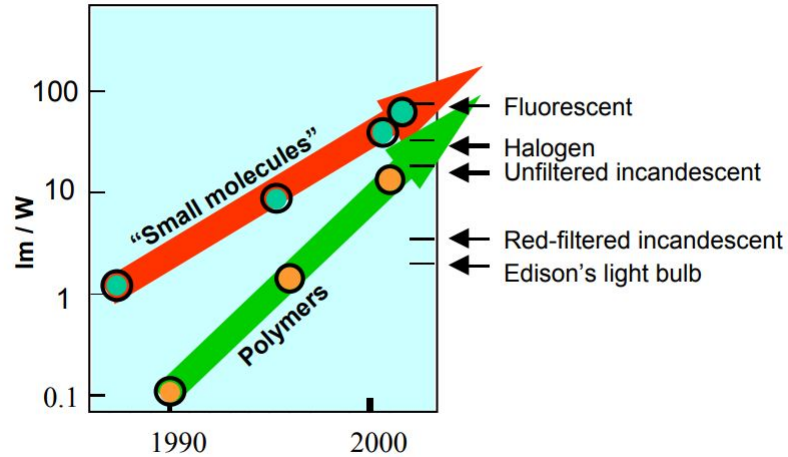


Figura 1.5: Avance de la eficiencia luminosa de OLEDs monocromáticos comparados con algunas fuentes de luz ya conocidas [5].

La tecnología basada en polímeros es más barata, gracias a que se manejan en forma de solución acuosa, lo cual permite ser utilizados en áreas mucho mayores utilizando técnicas de impresión (jet printing). Se debe tomar en cuenta que, en teoría, el límite en la eficiencia cuántica es 25 % para moléculas orgánicas, mientras que para polímeros puede ser de hasta un 50 % [26], lo cual implica que a pesar de todas las dificultades debido a los diversos parámetros que se tienen que controlar, la fabricación de OLEDs basados en polímeros tiene mayor potencial de aplicación tecnológica.

En los años 90's la compañía Universal Display Corporation, introdujo el concepto de OLEDs flexibles (FOLEDs por sus siglas en inglés) y OLEDs sobre substrato transparente (TOLEDs por sus siglas en inglés).

Hay una gran variedad de substratos flexibles [27], aunque no todos son totalmente impermeables al oxígeno y a la humedad. Para solucionar dicho problema se añaden películas que sirven como barrera al substrato [28], las cuales deben ser capaces de soportar la deformación mecánica. Yoshida *et al* [28] muestra el desarrollo de un display flexible a color de 3 pulgadas, 0.2 mm de grosor, y 3 g de peso. Con una luminiscencia de 70 cd/m². Sin embargo un gran número de compañías han desarrollado prototipos de displays basados en FOLEDs con tiempos de vida entre 3000 y 6000 horas, y una luminiscencia inicial entre

425 y 1000 cd/m² [28–30].

Un OLED en su descripción más simple está compuesto por dos electrodos, un cátodo y un ánodo, una capa transportadora de huecos (HTL) y una capa emisora que también funciona como transportadora de electrones (ETL), tal como es mostrado en la figura 1.6. Nótese que el ánodo (o cátodo) debe ser transparente para permitir la emisión de luz. En general, un óxido transparente conductor tal como el ITO (óxido de indio estaño) es utilizado como ánodo, aunque recientemente se ha comenzado a reemplazar el ITO por un electrodo orgánico basado en PEDOT altamente conductor [31]. Esto se ha comenzado a realizar debido a principalmente dos motivos: el indio es escaso en la naturaleza y para obtener un OLED completamente plástico.

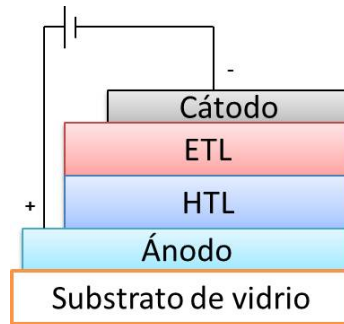


Figura 1.6: Estructura básica de un OLED.

Es conveniente considerar el modo de operación de un OLED como un proceso que se realiza en 5 pasos: inyección de carga por parte de los electrodos (1), transporte de los portadores de carga a través de la estructura (2), recombinación (3), emisión de un fotón (4) y transporte del fotón hacia fuera del diodo (5), tal como es mostrado en la figura 1.7. De esta figura, es obvio que para lograr la mejor eficiencia en los dispositivos OLEDs cada uno de estos pasos debe ser optimizado.

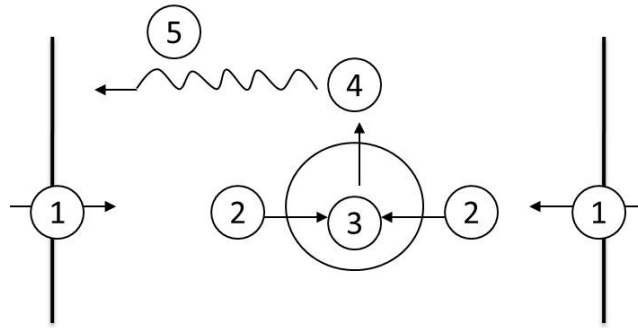


Figura 1.7: Modo de operación de un OLED mostrado de manera esquemática.

Estos 5 pasos serán comentados en este capítulo.

1.3. Uniones Metal-Semiconductor

En las uniones metal-semiconductor se pueden generar dos tipos de contacto: contacto óhmico, donde el paso de corriente puede ir del metal al semiconductor y viceversa, y el contacto rectificador, que principalmente permite el paso de corriente en sentido único. Walter Schottky, en 1938, fue el primero en proponer que las uniones metal-semiconductor pudieran tener esas propiedades rectificadoras [32]. En la figura 1.8 se muestra el diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor inicialmente separados.

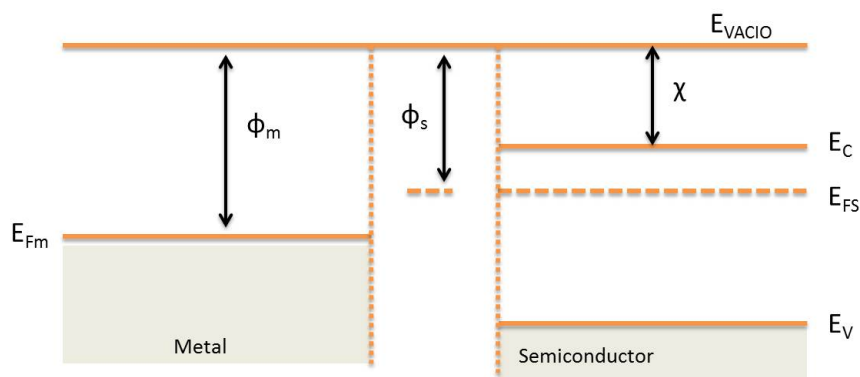


Figura 1.8: Diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor tipo n, inicialmente separados.

Una de las principales características de estas uniones metal-semiconductor es la for-

mación de una barrera de potencial al ser puestos en contacto los dos materiales, también conocida como barrera de Schottky, en la interfaz de la unión como se muestra en la figura 1.9 [32].

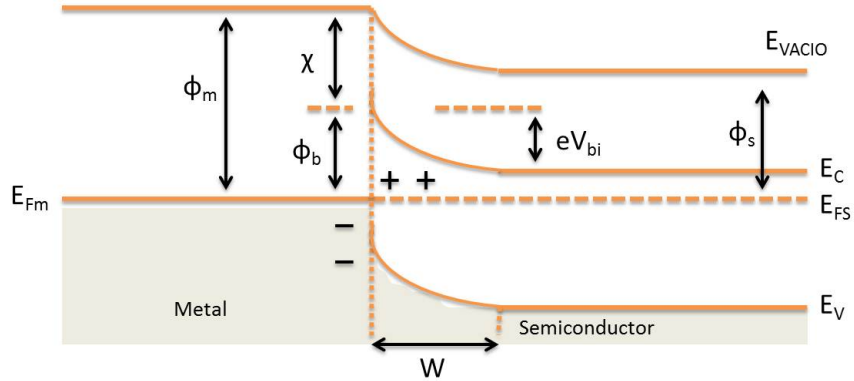


Figura 1.9: Diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor tipo n, después del contacto.

Al momento del contacto hay un desplazamiento de los portadores de carga del semiconductor al metal o viceversa. Lo anterior ocurre para lograr igualar sus niveles de Fermi y, de esta forma, lograr el equilibrio termodinámico entre ambos componentes [33]. La formación de esta barrera de potencial en la interfaz es un paso muy importante que modifica profundamente las propiedades eléctricas y ópticas de los dispositivos. En consecuencia, siempre deben buscarse metales cuyas funciones trabajo se encuentran muy cercanas a la banda de valencia (HOMO) o la banda de conducción (LUMO) de los materiales usados como capas activas.

1.4. Inyección de portadores de carga

Como primer paso de los descritos en la sección 1.2.1 tenemos la inyección de los portadores de carga. Los procesos de como se realiza la inyección de portadores de carga hacia la capa activa de un material influye en la eficiencia de los dispositivos. Cuando la altura de la barrera de potencial en la interfaz metal-polímero (φ) es mucho mayor que la energía

eléctrica suministrada a los portadores ($\varphi \gg eV$), el proceso de inyección electrónica puede realizarse por dos métodos [34]: tunelamiento o inyección termoiónica (figura 1.10).

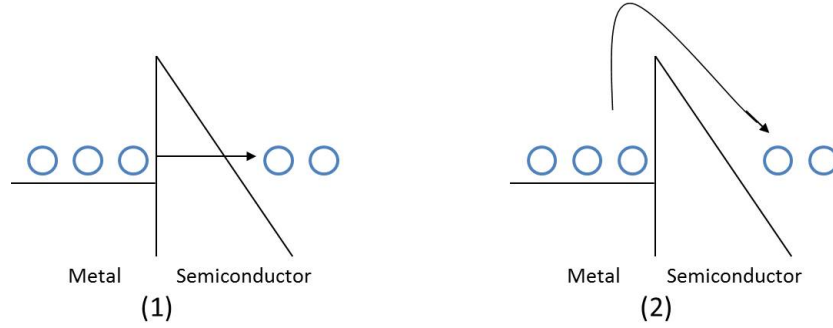


Figura 1.10: Ejemplo esquemático de ambos casos de inyección: (1) Tunelamiento y (2) Termoiónica.

1.4.1. Inyección por tunelamiento

El tunelamiento ocurre cuando el portador de carga sin tener la energía suficiente atraviesa la barrera de potencial en la interfaz metal-polímero por debajo. Este proceso de tunelamiento cuántico puede ser descrito en primera aproximación, por la teoría de tunelamiento Fowler-Nordheim (F-N), siendo la corriente eléctrica I dada por la siguiente expresión [35]:

$$I \propto F^2 \exp\left(-\frac{K}{F}\right) \quad (1.1)$$

donde F es el campo eléctrico aplicado, K es un parámetro que depende de la forma de la barrera de potencial (cuadrada, triangular, etc.) en la interfaz. En dispositivos metal-polímero-metal, al aplicar un potencial eléctrico o voltaje, se asume que la barrera tiene forma triangular [36], en ese caso K está dado por:

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qh} \quad (1.2)$$

donde m^* es la masa efectiva del portador de carga, q es la carga del portador y h es la constante de Planck. El principal problema de la teoría F-N es que solamente tiene validez

en el caso de altos campos eléctricos.

Considerando la dependencia con la temperatura, tenemos modificaciones en la densidad de estados. De esta forma la densidad de corriente ($J = I/A$), presenta términos dependientes de la temperatura, como mostrado en la siguiente ecuación [37]:

$$J(T) = \frac{q^2 \pi k T}{h^2} \frac{m^{*1/2}}{2\varphi} F \exp \left[- \left(\frac{4(2m^*)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3Fq\hbar} \right) \right] \frac{1}{\sin(\xi \pi k T)} \quad (1.3)$$

donde

$$\xi = \frac{2(2m^*)^{1/2} \varphi^{1/2}}{Fq\hbar}$$

A partir de la ecuación 1.3 es posible describir el comportamiento de las curvas $I \times V$ para campos eléctricos bajos.

1.4.2. Inyección termoiónica

El proceso de inyección termoiónica ocurre cuando los portadores de carga adquieren la energía térmica necesaria para superar la barrera de potencial en la interfaz metal-polímero. El proceso de inyección termoiónica, con aplicación de un campo eléctrico, fue descrito por primera vez por Richardson-Schottky, para interfaces metal-vacío, donde la densidad de corriente esta expresada como [38]:

$$J = \frac{4\pi m q (kT)^2}{h^3} \exp \left(\frac{-\varphi}{kT} \right) \exp \left(\frac{\beta F^{1/2}}{kT} \right) \quad (1.4)$$

donde:

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi \epsilon} \right)^{1/2}$$

Donde T representa la temperatura, m la masa y F el campo eléctrico. El factor $\exp(\frac{\beta F^{1/2}}{kT})$ de la expresión 1.4 se debe a la interacción con la carga imagen.

La ecuación 1.4 está formulada para describir materiales con altas movilidades de portadores, pero presenta problemas para describir materiales con baja movilidad. El modelo

para la densidad de corriente por inyección termoiónica en materiales con baja movilidad de portadores fue formulado por Simmons [38], donde la densidad de corriente esta dada por la siguiente expresión:

$$J = qN_v\mu F \exp\left(\frac{-\varphi}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta F^{1/2}}{kT}\right) \quad (1.5)$$

Si la densidad de estados disponibles esta dada por:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

1.5. Transporte de portadores de carga

Como segundo paso de los descritos en la sección 1.2.1 se discute ahora el transporte de los portadores de carga. En la sección 1.1 se habló de los defectos producidos en estos materiales desordenados. Estos defectos, siendo eléctricamente activos, afectan el transporte de los portadores de carga en el interior de la película polimérica. En esta sección se aborda el transporte a nivel microscópico. Las propiedades de transporte son determinadas por el salto de los portadores de carga entre estados localizados, así como, saltos a partir de estados deslocalizados dentro del electrodo metálico hacia estados localizados en el interior de la capa orgánica. A este tipo de transporte por saltos se le conoce comúnmente como "hopping". Para ejemplificar como los portadores de carga pueden ser transportados en el interior de la capa polimérica, será utilizado el modelo de hopping propuesto por Ogawa *et al* [39].

Si ese salto ocurre de un estado de menor energía a uno de energía más elevada, el portador de carga necesita absorber un fonon. Si el salto ocurre de un estado de mayor energía a uno de menor energía el portador de carga emite un fonón [40]. Macroscópicamente, el tiempo en que el portador de carga permanece en cada estado afectará la corriente en el dispositivo y consecuentemente a la movilidad.

1.5.1. Corriente Limitada por Carga Espacial (SCLC)

Carga espacial se refiere a toda la carga eléctrica, negativa o positiva acumulada en el interior de la capa polimérica, con o sin presencia de trampas. Si la cantidad de portadores de carga inyectada por el electrodo es mayor a la cantidad de portadores intrínsecos en el material, este exceso de portadores de carga inyectados generará un campo eléctrico reduciendo la tasa de inyección por parte del electrodo [41]. De esta forma, la corriente eléctrica no es controlada por el electrodo inyector de portadores de carga, sino por el transporte a través del semiconductor. En esos casos se observa que, en altos campos la densidad de corriente eléctrica J tiene una dependencia cuadrática con el potencial aplicado V . La ley de Mott-Gurney aporta la siguiente ecuación para la densidad de corriente limitada por carga espacial sin presencia de trampas [42]

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.6)$$

donde μ es la movilidad de portadores de carga, ε es la permitividad eléctrica y d es el grosor de la capa polimérica.

1.6. Procesos de recombinación y emisión en OLED's

Los pasos 3 y 4 de los discutidos en la sección 1.2.1 consisten en la recombinación de los portadores y la emisión de un fotón. Los dispositivos emisores de luz funcionan a partir de la aplicación de una diferencia de potencial entre los dos electrodos. El cátodo inyectará cargas negativas (electrones) y el ánodo cargas positivas (huecos), estas cargas se pueden recombinar radiativamente emitiendo luz (figura 1.11). Estos pares electrón-hueco, serán denominados excitones.

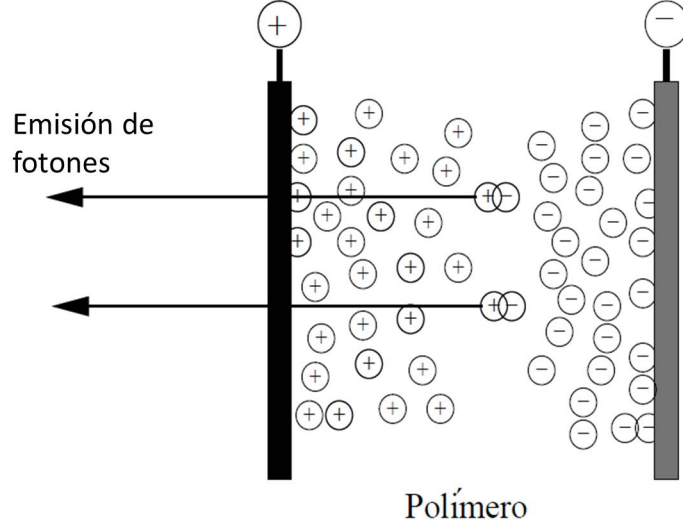


Figura 1.11: Representación esquemática de los procesos de recombinación y emisión en OLEDs [6].

Debido a que los polímeros conjugados tienen una baja constante dieléctrica, normalmente entre $\varepsilon = 3-4$ y que la energía potencial generada por fuerza de atracción entre un electrón y un hueco es $> kT$, se cree que la recombinación de portadores en OLED's es del tipo Langevin. La constante de la tasa de recombinación es [43].

$$\gamma_r = \frac{e(\mu^+ \mu^-)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (1.7)$$

y no depende del potencial aplicado, únicamente de la movilidad de portadores negativos y positivos.

Los excitones creados, utilizando las consideraciones de la mecánica cuántica, presentan un 75 % en estado triplete (T_1) y 25 % en estado singlete (S_1). En una primera aproximación solo los excitones singletes pueden decaer radiativamente en el proceso de electroluminiscencia [44, 45].



De esta forma, para cada excitón singlete obtenemos 3 excitones en estado triplete.

Sin embargo, es posible obtener fenómenos de electroluminiscencia con excitones triplete, esto ocurre debido a la aniquilación triplete-triplete, lo que puede aumentar la eficiencia al rededor de 15 %.



De esta forma podemos definir que:



donde S_{directo} denota los excitones singlete que se recombinan directamente y $S_{\text{indirecto}}$ son los excitones singlete que se forman por la aniquilación triplete-triplete.

En la figura 1.12 se muestra de forma esquemática los procesos elementales de la recombinación de portadores de carga.

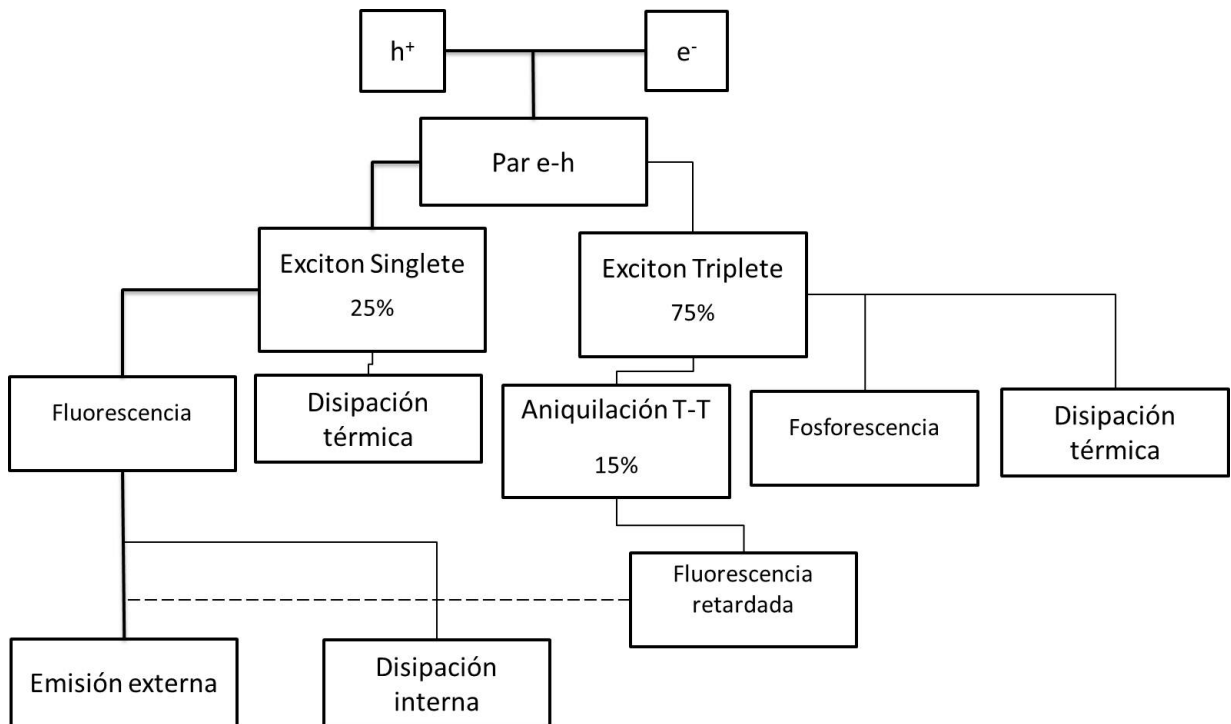


Figura 1.12: Representación esquemática de los procesos de recombinación y emisión [7].

Capítulo 2

Materiales y técnicas utilizadas

2.1. Importancia de los materiales utilizados

Los Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs) dependen en gran parte de interfaces de alta calidad. La palabra interfaz se refiere al área de contacto entre dos materiales sólidos distintos. Los OLEDs, al estar compuestos en la mayoría de los casos por múltiples capas de materiales diferentes, contienen una o más interfaces en su estructura. Generalmente cuentan con varias capas de semiconductores orgánicos depositadas entre dos electrodos inorgánicos. En la figura 2.1 se muestran las capas y las interfaces de un OLED en estructura sandwich.

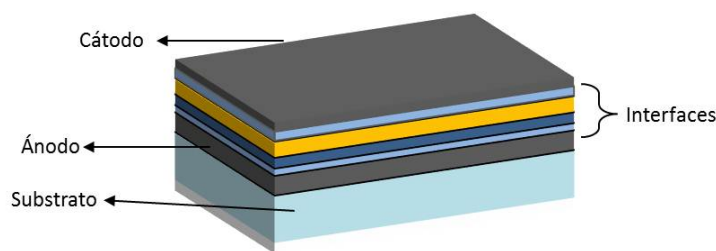


Figura 2.1: Esquema de un OLED mostrando las interfaces.

Al proporcionar un potencial al dispositivo, se inyectan electrones a través del cátodo, y huecos a través del ánodo, los cuales se transportan por las diferentes capas. En su trayecto, los portadores de carga inyectados se encuentran una serie de interfaces. En cada interfaz,

existe la probabilidad de formarse una barrera energética que el portador de carga debe superar para entrar al siguiente material. Las barreras de energía aumentan el voltaje de operación de los OLEDs, además de generar regiones de carga acumulada que incrementan las probabilidades de recombinación no radiativa [46–48].

2.1.1. Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato (PEDOT:PSS))

Dentro del conjunto de polímeros conductores, el PEDOT es uno de los que han recibido más atención. Este polímero es un derivado de el tiofeno, es insoluble, posee alta conductividad, buena estabilidad y es transparente cuando es dopado [49]. De esta forma el PEDOT resulta un buen candidato para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos pudiendo ser utilizado como electrodo transparente. El PEDOT puede ser utilizado en el estado oxidado (con dopaje tipo p) y en estado reducido (con dopaje tipo n) [49]. Sin embargo, la forma mas utilizada es en estado oxidado, ya que en su estado reducido es inestable y posee una conductividad del orden de 1 % de la conductividad máxima del estado oxidado [49]. En el estado oxidado es comúnmente usado como material transportador de huecos. Durante la polimerización del PEDOT, normalmente se utiliza un dopante que sirve para mejorar su procesabilidad, y que también funciona como balanceador de carga, el PSS (poli(estireno sulfonato)) como se aprecia en la figura 2.2, que también consigue que el PEDOT sea soluble [50]. El PEDOT:PSS se encuentra disponible comercialmente en forma de solución acuosa que puede ser fácilmente procesada con técnicas simples como spin coating, impresión de tinta, entre otras.

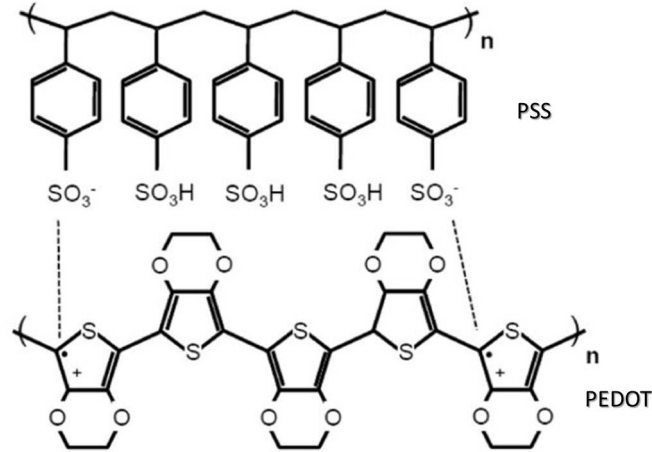


Figura 2.2: Estructura química del polímero PEDOT:PSS [8].

Una de las principales ventajas de usar PEDOT:PSS es que posee una característica de formar contactos ohmicos con metales. El PEDOT:PSS posee una alta función trabajo de aproximadamente 5 eV [33], lo que hace que este material sea una buena opción para usarse como inyector de huecos.

Heeger *et al* [51] estudiaron dispositivos que poseen como ánodo ITO/PEDOT:PSS, MEH-PPV como capa activa y cátodo de Ca. En ese trabajo fue estudiado el tiempo de vida de los dispositivos, observándose que en 500 horas, la luminiscencia descendió un 25 %. En otro trabajo del mismo autor [52] fue estudiada la modificación de conductividades eléctricas del PEDOT:PSS a través de la adición de HCl y NaOH. Fue observado para películas con pH=1.23 una conductividad eléctrica de 20.6 S/cm, y para las películas de PEDOT:PSS sin adición de HCl y NaOH, 12.5 S/cm. Estos valores de conductividad fueron obtenidos a temperatura de 300 K.

Nguyen *et al* [53] hicieron un estudio sobre el tratamiento térmico del PEDOT:PSS, para su uso en dispositivos emisores de luz. Variaron las temperaturas entre 120-250°C, sin observar cambios estructurales u ópticos en el polímero.

Lessmann *et al* [54] utilizaron el PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos en displays de 7 segmentos, utilizando como capa activa un copolímero en bloques de PPV, capa transportadora de electrones de Alq₃, ánodo de FTO y cátodo de Ca.

En los últimos años se han reportado dispositivos OLEDs en los cuales reemplazan el ITO como electrodo utilizando PEDOT:PSS.

Kinner *et al* [55], lograron reducir la corriente de fuga y aumentar la salida de luz en el dispositivo utilizando un electrodo de PEDOT:PSS embebido con rejillas hexagonales de plata (Ag-PEDOT:PSS).

Yousefi *et al* [31], lograron reducir la resistividad de la película de PEDOT:PSS de $130\text{ k}\Omega/\text{sq}$ a $97\text{ k}\Omega/\text{sq}$ al realizar un tratamiento con etanol. Adicionalmente se vio reducida la rugosidad de la película de 1.80 a 1.34 nm. Al utilizar la película de PEDOT:PSS tratada con vapores de etanol como ánodo, obtuvieron una luminiscencia máxima de $564\text{ cd}/\text{m}^2$.

2.1.2. poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxi)-1,4-fenilvinileno] (MDMO-PPV)

Poly(p-phenylenevinylene) (PPV) y sus derivados son una clase de materiales de interés para su aplicación en OLED's debido a sus buenas propiedades electro-luminiscentes [56]. Los derivados de PPV tienen una alta fluorescencia y excelente solubilidad en solventes orgánicos comunes [56]. Poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxi)-1,4-fenilvinileno] (MDMO-PPV) es completamente soluble en solventes orgánicos comunes como tolueno, cloroformo, diclorometano, clorobenceno, entre otros, y emite un brillante color anaranjado bajo luz UV [56]. MDMO-PPV es un polímero conjugado soluble y es un polímero donador muy importante [57] en la fabricación de celdas fotovoltaicas y de OLED's. En la figura 2.3 se muestra la estructura química del polímero derivado del PPV.

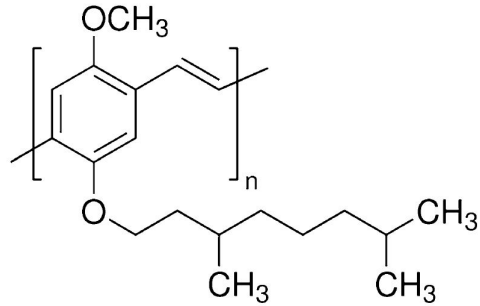


Figura 2.3: Estructura química del polímero MDMO-PPV [9].

Y. G. Ha *et al.*, [58] demostraron un aumento en la densidad de corriente y por consiguiente en la luminiscencia, para los dispositivos fabricados con polímeros derivados del PPV como capa activa, al dopar con nanotubos de carbon de monocapa (SWCNT por sus siglas en inglés) el material derivado de PPV.

2.1.3. Ftalocianina de Cobre (CuPc)

Ftalocianina de Cobre (CuPc) es muy bien conocido y tiene un gran número de propiedades de interés; e.g. es un semiconductor orgánico, es química y térmicamente muy estable, puede fácilmente formar películas delgadas homogéneas, y exhibe foto-conductividad y catálisis. Ha sido demostrado que una capa de CuPc colocada entre el ánodo (comunmente ITO) y la capa transportadora de huecos (HTL) en un OLED [59, 60] produce una mejora significativa en el funcionamiento del dispositivo, particularmente en el tiempo de vida [61]. Su estructura química es mostrada en la figura 2.4.

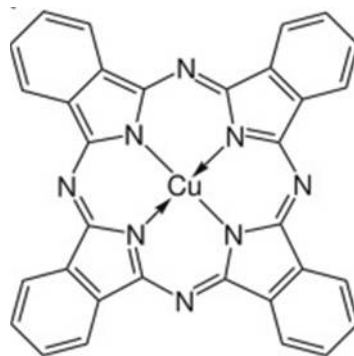


Figura 2.4: Estructura química del CuPc [10].

Un estudio en el incremento del grosor de la capa de CuPc en un dispositivo ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Ca, muestra que la densidad de corriente es mayor al aumentar el grosor [62].

2.1.4. tris (8-hidroxiquinolato) de aluminio (Alq₃)

El Alq₃ (Tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio) es un material orgánico muy estudiado desde que se demostró funcional como capa emisora en diodos emisores de luz orgánicos en el año 1987 [59]. El Alq₃ es utilizado como transportador de electrones, debido a que su movilidad de electrones es mucho mayor a su movilidad de huecos [63]. Su estructura química es mostrada en la figura 2.5.

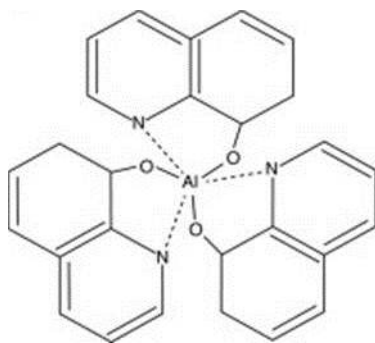


Figura 2.5: Estructura química del Alq₃ [10].

Este material posee energías de 2.85 eV y 5.63 eV de LUMO y HOMO respectivamente [64].

Anteriormente fue citado que el primer OLED funcionando a bajos voltajes. Fue construido por Tang *et al.* [59], tenía una capa transportadora de electrones de Alq₃. El mismo autor en otro trabajo discute la dinámica de excitones en este material [65].

Yamashita *et al.*, [66] realizaron un estudio de LEDs con doble capa de TPD y Alq₃, insertando posteriormente en la interfaz entre ambos materiales un dopante denominado C540. Las capas orgánicas fueron depositadas entre un ánodo de ITO y cátodo de Al. Se observó una luminiscencia máxima de 10⁵ cd/m², para dispositivos con 20 nm de grosor en la capa de C540.

Giro *et al* [67] a través de modificaciones estructurales en el Alq_3 , insertando diferentes dopantes, consiguieron modificar el espectro de emisión, de tener un máximo en 520 nm, para 488 nm, alcanzando para este material una intensidad máxima de luminiscencia de 10^2 mW/cm^2 .

2.1.5. Óxido de Cesio (Cs_2O)

El óxido de cesio es un material muy conocido por mejorar la inyección de electrones cuando se utiliza en capas muy delgadas. Muchos estudios muestran que, cuando un metal es evaporado sobre una película delgada de óxido de cesio, ocurre una reacción que es capaz de reducir la función de trabajo del metal, facilitando entonces la inyección de electrones [68, 69]. Para el caso del aluminio, por ejemplo, su función trabajo cambia de 4 eV a 2.1 eV [69]. Aun no existen estudios respecto a cómo esto ocurre físicamente. El óxido de cesio, cuya estructura química se presenta en la figura 2.6, surge de la descomposición térmica del carbonato de cesio. El carbonato de cesio es un compuesto de color blanco que posee un peso molecular de 325.82 g/mol y una densidad de 4.072 g/cm³.

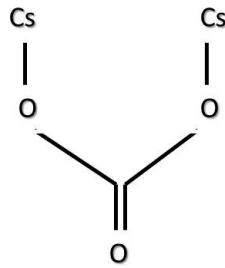


Figura 2.6: Estructura química del Cs_2CO_3 .

La descomposición térmica del carbonato de cesio está dada por la siguiente reacción [70].



El carbonato de cesio, al ser calentado, se descompone en óxido de cesio y dióxido de carbono. Esta descomposición depende de la velocidad a la cual se calienta el material [70].

El Cs₂O ha demostrado ser un muy buen material inyector de electrones (EIL): Su capacidad inyectora de electrones es independiente del metal utilizado como cátodo [71,72]. El Cs₂O es mejor que el Cs metálico y el LiF para evitar el problema de la difusión hacia la capa orgánica, lo cual produce recombinaciones no radiativas [73].

2.2. Métodos de fabricación

2.2.1. Spin Coating

La técnica más utilizada para la deposición de semiconductores orgánicos solubles es llamada Spin Coating. El procedimiento para el depósito de la capa delgada por el método de spin coating es el siguiente: el sustrato es colocado sobre una base y es cubierto con la solución de polímero / solvente que se desea depositar. La base del spin coater comienza a girar a una velocidad deseada por el usuario, y la fuerza centrífuga arroja el exceso de fluido fuera del sustrato para formar una película delgada (figura 2.7).

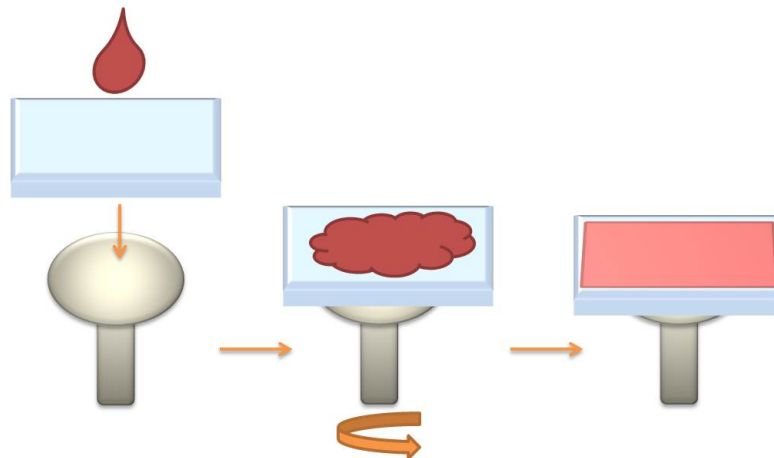


Figura 2.7: Proceso de deposición por Spin Coating

El proceso de deposición puede dividirse en cuatro etapas [74]:

- a) Deposición. El líquido se deposita sobre la superficie.
- b) Centrifugado. El líquido fluye radialmente hacia los bordes, conducido por la fuerza centrífuga.

c) Drenaje. El exceso de líquido escurre por los bordes del sustrato. La velocidad de eliminación va disminuyendo al incrementarse el espesor de la película debido al aumento de la viscosidad.

d) Evaporación.

Una de las ventajas del proceso de spin coating es que la película se vuelve uniforme en espesor durante la etapa de drenaje, ya que la viscosidad no depende de la cizalla y no varía sobre el sustrato. Durante el drenaje la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de gravedad, generando un rápido adelgazamiento de la capa.

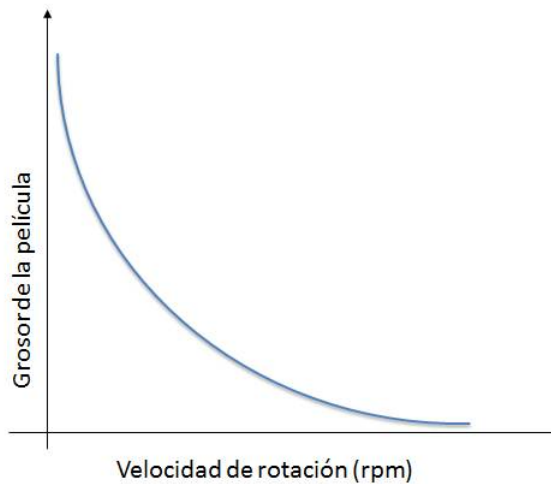


Figura 2.8: Gráfica esquemática que describe la relación entre el grosor de la película y la velocidad de rotación

La velocidad de giro define la homogeneidad y el grosor de la película polímerica. Al aumentar la velocidad de rotación, disminuye el grosor de la película como se muestra en la figura 2.8.

2.2.2. Evaporación térmica

Una de las técnicas más utilizadas para depositar películas metálicas es la evaporación térmica. La técnica de deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento del material que se pretende depositar hasta que éste se evapore. El vapor del

material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie fría del sustrato como se muestra en la figura 2.9.

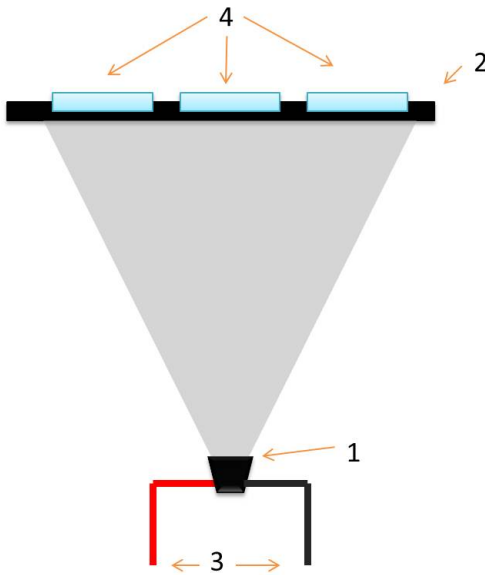


Figura 2.9: Proceso de deposición por evaporación térmica, 1) Crisol con el material a depositar 2) Mascara 3) Fuente de Corriente 4) Substratos

Normalmente la sublimación se lleva a cabo a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, para evitar la reacción del vapor del material con el ambiente. Es necesario controlar la etapa de evaporación para obtener recubrimientos homogéneos, lo que da lugar a diferentes métodos de evaporación entre los que se pueden citar: evaporación térmica, evaporación por bombardeo de electrones, evaporación por ablación láser, bombardeo con iones, combinación de bombardeo más evaporación y arco eléctrico [75].

Entre las ventajas más importantes de estas técnicas destacan la posibilidad de preparar recubrimiento en los que se controla la composición con relativa facilidad y posibilidad de fabricar materiales con precisión y con espesores homogéneos. Sin embargo, al igual que ocurre con otros métodos de deposición, los métodos de fase vapor presentan dos grandes limitaciones: la modificación de las propiedades de la película debido a que el gas inerte queda atrapado en el recubrimiento, y el calentamiento que sufre el sustrato por la incidencia de las partículas cargadas, lo que hace necesaria su refrigeración.

El calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos, en este trabajo se utiliza el calentamiento mediante una resistencia.

2.3. Métodos de caracterización utilizados

2.3.1. Medidas de espesores

Las medidas de espesores de las capas polímericas se realizaron mediante la técnica de perfilometría. Esta técnica consiste en una medida de desplazamiento vertical que se produce en la punta mientras se realiza un barrido horizontal manteniendo una fuerza constante sobre la superficie de la muestra. Así mismo, es posible conocer diferencias de alturas y de ser necesario hacer un mapeo en 3D de la superficie de la muestra. En este trabajo solo fue utilizada la técnica para medir espesores, haciendo una línea en la película con un exacto como se muestra en la figura 2.10.

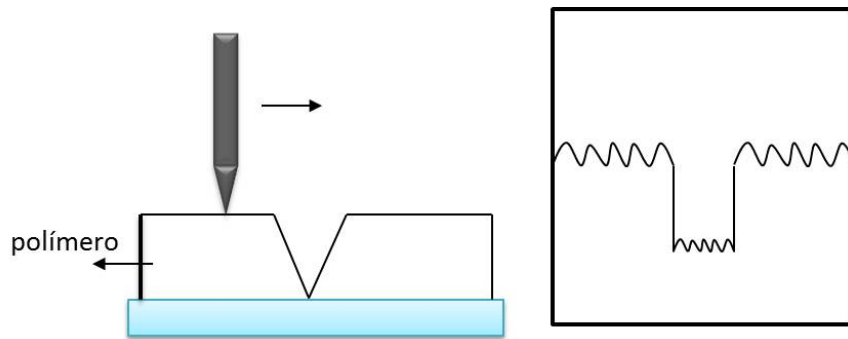


Figura 2.10: Esquema del funcionamiento de un perfilómetro.

2.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica es una técnica utilizada para caracterizar la topografía de una muestra a dimensiones nanométricas (10^{-9} m).

El equipo consiste de un láser que es reflejado en el cantilever, para después llegar a un espejo ajustable y finalmente llegar a un foto-detector, que esta dividido en 4 secciones para así calcular la posición final del láser (figura 2.11).

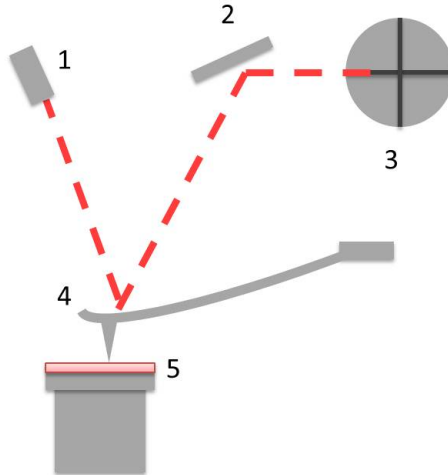


Figura 2.11: Esquema del funcionamiento de AFM, 1) Láser, 2) Espejo, 3) foto-detector, 4) Cantilever y punta, 5) Muestra.

Se utiliza una punta, montada en el extremo del cantilever, la cual interactúa con la muestra. Al colocarse en contacto muy próximo con la muestra, ésta siente fuerzas de interacción con la superficie, lo que hace que el cantilever se doble y cambie la posición final del láser en el foto-detector. En la actualidad, la punta es fabricada con Silicio o Nitruro de Silicio.

Existen dos modos de uso para el AFM; modo de contacto y modo intermitente o tapping. El modo de contacto es el más empleado. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, de fricción gracias al fotodetector de cuatro partes que lleva incorporado el AFM. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. En las medidas en aire se producen fuertes fuerzas laterales durante la medida, las fuerzas aplicadas pueden ser de unos 10 nN, que pueden afectar a la estabilidad mecánica de la muestra si ésta es blanda (por ejemplo de naturaleza orgánica).

El modo de contacto intermitente se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. La punta oscila cerca de su frecuencia

de resonancia. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra.

Una de las ventajas del microscopio de fuerza atómica es que las muestras no requieren preparación especial o un ambiente de vacío para su funcionamiento, contrario al microscopio electrónico. Otra ventaja es que el microscopio de fuerza atómica puede en teoría alcanzar resolución más alta que la del microscopio electrónico. La desventaja es que el microscopio solo escanea un área de $150 \times 150 \mu\text{m}$, mientras que el microscopio electrónico puede escanear áreas de milímetros cuadrados.

2.3.3. Espectroscopía Raman

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, al examinar la luz dispersada por dicha muestra (figura 2.12).

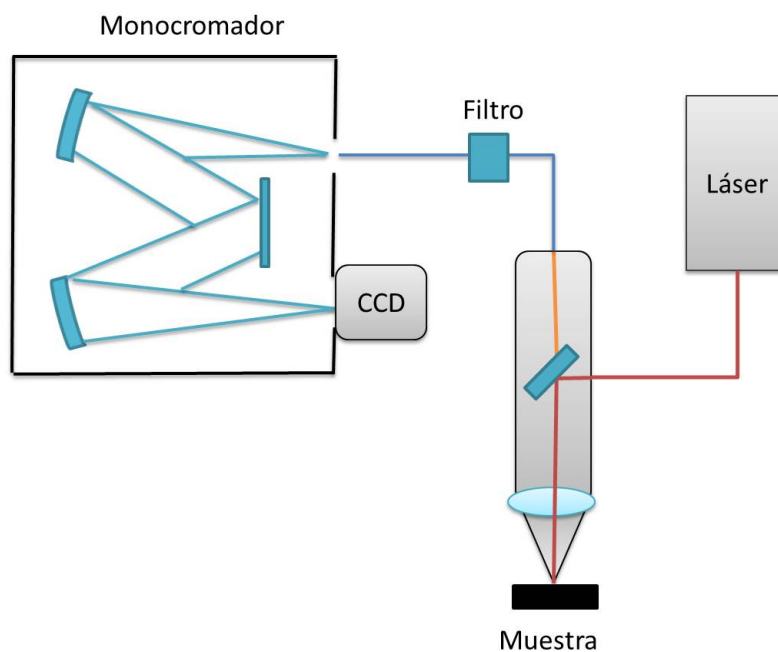


Figura 2.12: Esquema del funcionamiento de la espectroscopía Raman.

La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia, resultado de la in-

teracción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra. Las variaciones de frecuencia observadas, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes. Como se observa en la figura 2.13, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias: Raman Stokes y anti-Stokes [76, 77].

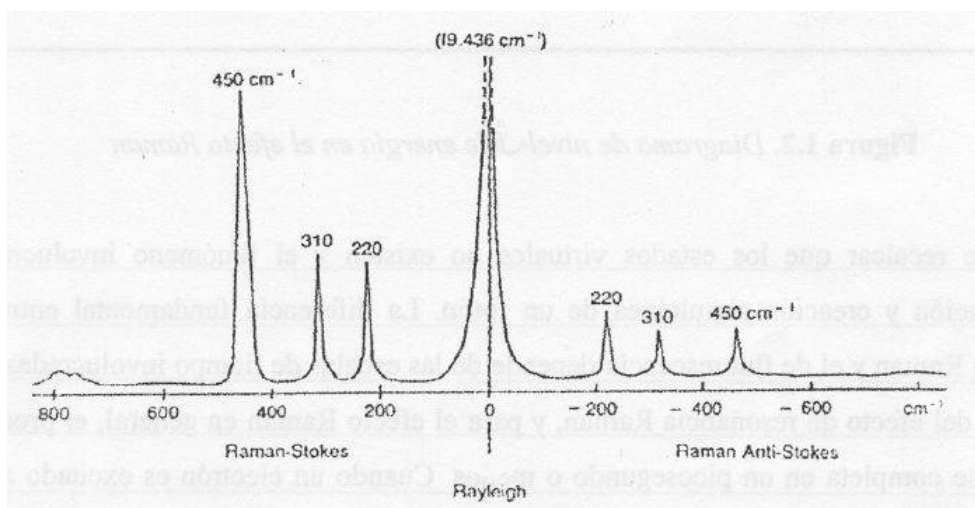


Figura 2.13: Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

2.3.4. Caracterización óptica (electroluminiscencia)

La electroluminiscencia es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual un material emite luz en respuesta a una corriente eléctrica que fluye a través de él, o por causa de la fuerza de un campo eléctrico. Debe distinguirse de la emisión por causa de la temperatura (incandescencia), por causa de la acción de productos químicos o de otros fenómenos que también pueden generar luz.

El proceso de electroluminiscencia proviene de la recombinación de portadores de carga (electrones y huecos) que se han inyectado en los niveles HOMO y LUMO del material orgánico a través de una diferencia de potencial eléctrico (V). Entre los parámetros que determinan la longitud de emisión de la electroluminiscencia en materiales orgánicos se pueden citar: la diferencia de energía entre HOMO y LUMO, la afinidad electrónica, el potencial de ionización, la movilidad de electrones y huecos. Así también estos parámetros determinan la inyección de portadores de carga y la eficiencia del dispositivo.

En un LED, cuando el voltaje es aplicado con polarización directa sobre el diodo, éste impulsa a los electrones y huecos hacia la región activa entre el material de tipo *n* y el de tipo *p*, la energía se puede convertir en fotones visibles o infrarrojos. Esto implica que el par

electrón-hueco cae como partícula compuesta en un estado mas estable, liberando energía del orden de electrónvolts, por la emisión de un fotón [78,79].

2.3.5. Caracterización eléctrica ($J \times V$) y ($L \times V$)

Las medidas eléctricas fueron realizadas aplicándose una rampa de voltaje, con un intervalo de 300 ms entre cada medida. Fueron utilizadas para conocer las propiedades eléctricas de los dispositivos y la movilidad de portadores en los materiales.

Para los OLED's del capítulo 4 las medidas de luminiscencia \times voltaje ($L \times V$), fueron realizadas utilizando el esquema de la figura 2.14. El foto-detector OSD5-5T con un rango de 430-900 nm, es colocado cerca de la muestra para conseguir detectar todos los fotones emitidos por el OLED. El programa utilizado mide las curvas $J \times V$ y $L \times V$ simultáneamente, donde J es la corriente (I) por unidad de área.

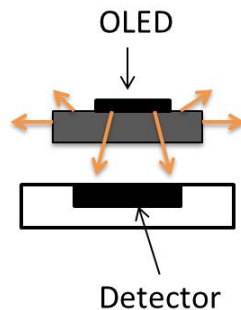


Figura 2.14: Montaje experimental utilizado para obtener las curvas $L \times V$

Capítulo 3

Dispositivo con estructura

ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al

3.1. Limpieza de los substratos

Para fabricar el dispositivo OLED, se inició con la limpieza de los substratos de vidrio, los cuales fueron obtenidos con una capa de ITO crecida por el fabricante sobre la lámina de vidrio, y estos fueron cortados con un área de $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$. Inicialmente los substratos fueron colocados para su limpieza en baño ultrasonido usando acetona como disolvente por 20 minutos, con el fin de remover cualquier tipo de suciedad y grasas. Después fueron lavados en metanol y alcohol isopropílico, en ese orden por 20 minutos en baño ultrasónico, cada uno, para eliminar cualquier residuo de acetona que pudiera haber permanecido. Los substratos se secan en un ambiente de presión reducida a una temperatura de 60°C . Finalmente, los substratos pasan por un proceso de irradiación de rayos UV en presencia de ozono, el cual es el último paso de remoción de residuos orgánicos, además sirve para mejorar la adhesión del polímero en el ánodo de ITO.

3.2. Preparación de las soluciones de MDMO-PPV

El polímero MDMO-PPV es proporcionado por el fabricante en estado sólido y, por consiguiente, es necesario disolverlo en algún solvente orgánico para que pueda ser depositado mediante la técnica de spin coating, la cual se encuentra implementada en el laboratorio. Se realizaron soluciones utilizando tolueno y clorobenceno como disolventes para hacer un estudio comparativo de la solubilidad y la calidad de las películas poliméricas formadas con cada uno. La estructura química de ambos solventes es mostrada en la figura 3.1. El uso de estos dos disolventes nos sirvió para comparar el efecto de la solubilidad del MDMO-PPV en estos disolventes sobre las propiedades, morfológicas, eléctricas y ópticas, donde ha sido reportado que una mala disolución de los polímeros tiene consecuencias catastróficas sobre su eficiencia. El polímero fue adquirido de Sigma Aldrich, y posee un peso molecular de 12000 g/mol.

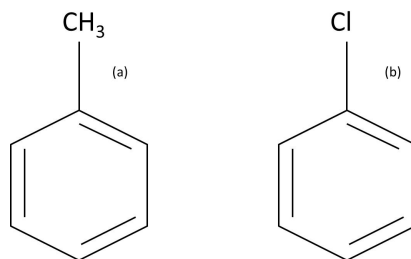


Figura 3.1: Estructura química de (a) Tolueno y (b) Clorobenceno.

Se fabricaron soluciones con diferentes concentraciones para observar el cambio que presenta el grosor de las películas para cada disolvente y también como estos afectan en su morfología:

Concentraciones (mg/ml)	0.26	1.5	3	5	7	8.5
Tolueno	$d < 30$ nm	30 nm	50 nm	80 nm	100 nm	120 nm
Cloro-benceno	$d < 30$ nm	30 nm	50 nm	80 nm	100 nm	120 nm

Cuadro 3.1: Tabla mostrando un promedio de los espesores medidos a diferentes concentraciones para cada disolvente.

Para la medición de los espesores se realizaron 3 rayas distribuidas en: orilla, medio

y centro de la película y se calculó el promedio. Las mediciones fueron realizadas con un perfilometro Alpha-step 500.

En la tabla 3.1 se puede observar como el espesor no tiene una gran dependencia con el disolvente utilizado. Modificar la concentración de la solución es una buena opción para controlar el espesor deseado; otra manera de realizar prácticamente lo mismo es cambiar las revoluciones por minuto utilizadas durante la deposición por spin coating. En todos los casos mostradas en la tabla 3.1 todas fueron depositadas a 1500 rpm, utilizando un Spincoater P6700.

Para estudiar el efecto del disolvente utilizado sobre las morfologías de las películas fabricadas, estas fueron caracterizadas por microscopia de fuerza atómica (AFM) para observar los cambios en la superficie de las películas en función de los diferentes disolventes. El equipo utilizado fue un Nanoscope E. de la marca Digital Instruments. Las mediciones se tomaron realizando un barrido en modo contacto, donde la fuerza entre punta y muestra permanece constante, manteniendo una constante de deflexión. Como se ilustra en la figura 3.2, la superficie presenta una menor rugosidad al disolver el polímero con clorobenceno, lo cual muestra que el clorobenceno es un mejor disolvente para este polímero y permite obtener superficies más homogéneas. La morfología de la superficie es muy importante para el funcionamiento de estos dispositivos, como se mostrará más adelante en este capítulo.

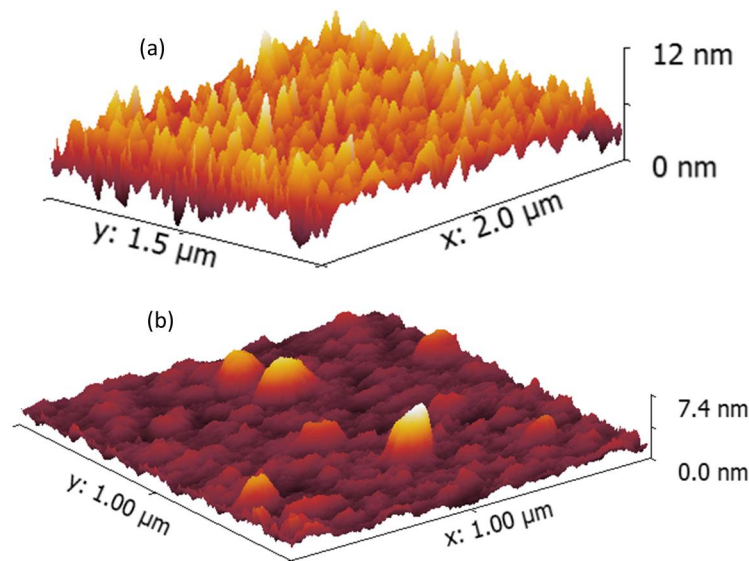


Figura 3.2: Caracterización de las películas de MDMO-PPV disuelto en (a)Tolueno y (b)Clorobenceno por microscopia de fuerza atómica.

Para observar la existencia de un posible cambio estructural del polímero inducidas por el disolvente, las películas poliméricas fabricadas usando ambos disolventes fueron caracterizadas mediante espectroscopia RAMAN. Para realizar las mediciones se utilizó un espectrómetro de la marca WiTec Raman confocal Alpha-300s, con un láser de 633 nm. Es sabido que usando distintos disolventes, algunos de ellos pueden inducir la formación de lamelas en las películas poliméricas. Las lamelas son sistemas cuasicristalinos formados por el arreglo 2D de cadena poliméricas, los cuales inducen una mejor conductividad al ser el sistema mas cristalino, y modifican de esta manera sus propiedades ópticas. Podemos apreciar por la figura 3.3 que no existe mucho cambio, salvo por un aumento en la fluorescencia de la película, lo cual impide identificar de manera apropiada los cambios en las películas inducidos por los disolventes, si es que éstos existen.

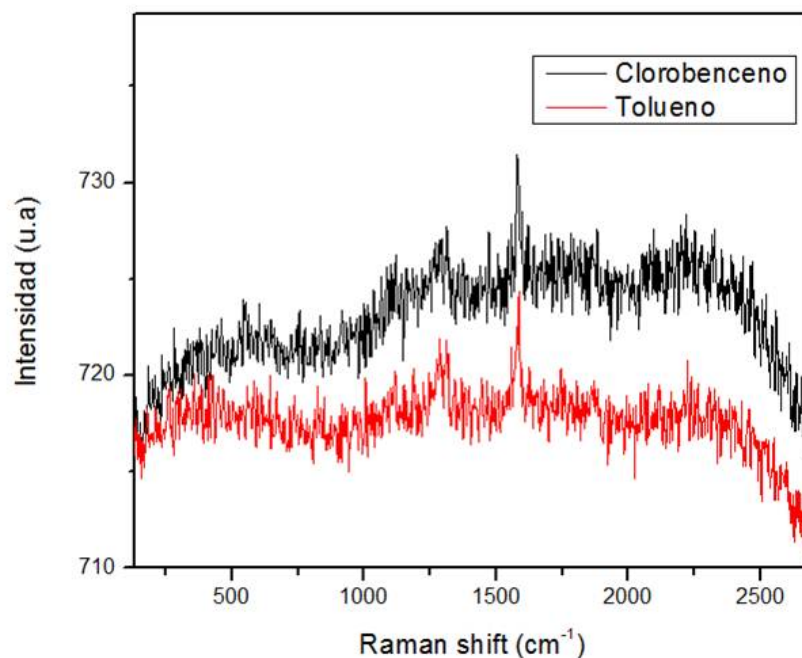


Figura 3.3: Caracterización de las películas por espectroscopia RAMAN.

Para ver los cambios en las propiedades ópticas debido a los disolventes se realizaron mediciones de irradiancia utilizando una esfera integradora. Para esto se dispersaron por medio de un baño ultrasónico la misma cantidad de MDMO-PPV en el mismo volumen de ambos disolventes (7mg/ml). Las disoluciones con las cadenas poliméricas de MDMO-PPV fueron excitadas usando un apuntador láser azul comercial de 475 nm y 5 mW de potencia y la emisión fotolumiscente fue capturada usando una esfera integradora de marca InternationalLight Technologies , la cual se conecta a un espectrómetro SpectriLight ILT 950 con la configuración mostrada en la figura 3.4.

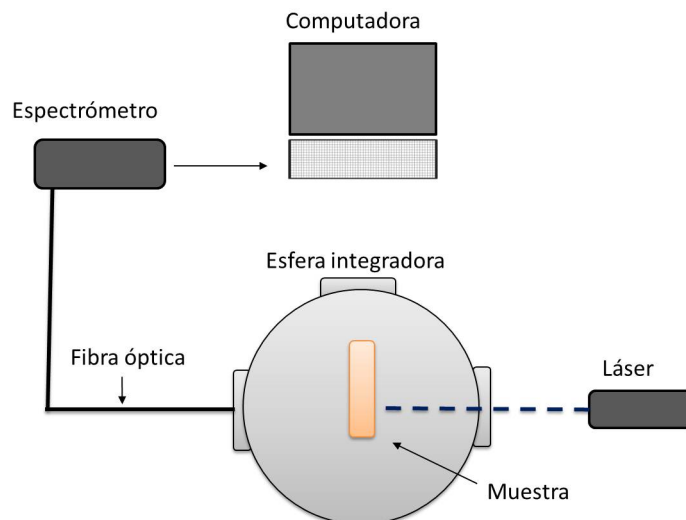


Figura 3.4: Arreglo experimental para las mediciones de Irradiancia.

En la figura 3.5 se muestran espectros de irradiancia de muestras en disolución de MDMO-PPV en clorobenceno y tolueno. De los espectros se observa que ambas disoluciones presentan la misma forma, la cual consiste en un hombro alrededor de 550 nm y la banda principal que se encuentra alrededor de 600 nm. Además, de la figura podemos apreciar claramente que existe un aumento en la irradiancia para las películas realizadas con la disolución de MDMO-PPV en clorobenceno. Esto implica que la cantidad de cadenas poliméricas emitiendo en la disolución de clorobenceno es mayor que en la del tolueno, lo cual puede deberse a que esta se disolvió mejor en clorobenceno, evitando pérdidas radiativas debido a interacciones electrostáticas del tipo van der Waals entre los aglomerados existente en la disolución con tolueno.

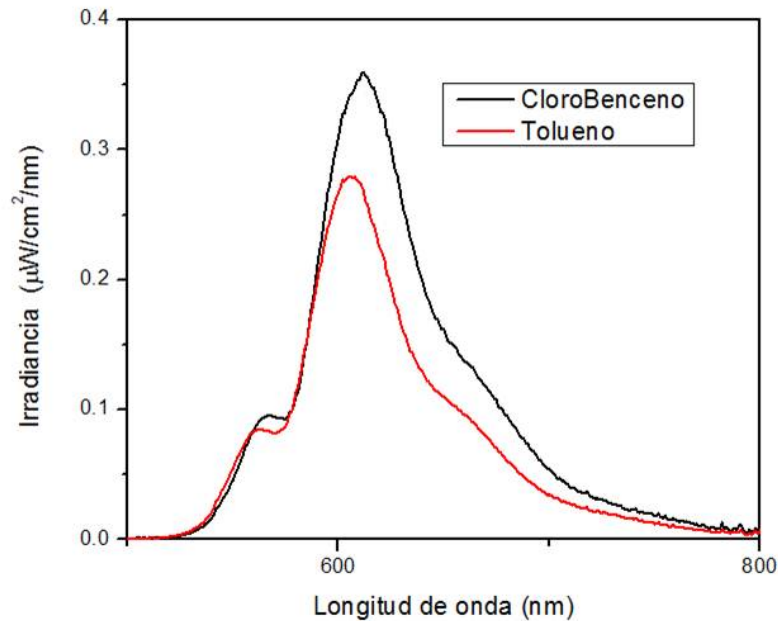


Figura 3.5: Espectros de irradiancia para los diferentes disolventes.

3.3. Fabricación del dispositivo

La fabricación del dispositivo OLED fue realizada siguiendo la secuencia mostrada en la figura 3.6.

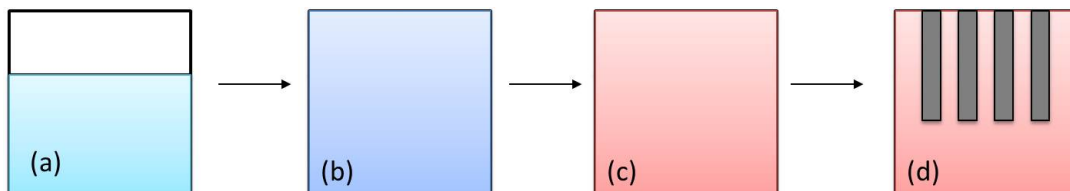


Figura 3.6: Representación esquemática del proceso de fabricación del dispositivo.

Primeramente, en (a) se realizó la limpieza de los substratos, los cuales ya contienen una película de ITO depositada para utilizarse como electrodo transparente. Como capa transportadora de huecos (HTL) fue depositada una película de PEDOT:PSS (Clevios P), por spin-coating utilizando una velocidad de 4000 revoluciones por minuto durante 40 segundos (b). Como capa emisora (EL) se depositaron películas de MDMO-PPV por spin-

coating a diferentes velocidades para lograr los diferentes grosores que se presentarán en este capítulo (c). Por último fueron depositados los electrodos superiores de aluminio a una velocidad de deposición de aproximadamente 2.5 \AA/s , hasta lograr una capa de 100 nm (d). En la figura 3.7 se muestra el dispositivo terminado.

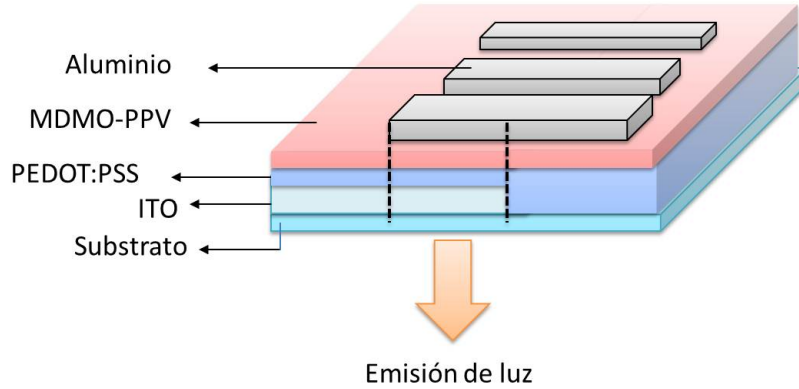


Figura 3.7: Representación esquemática del dispositivo en 3D.

La función trabajo de los electrodos y las bandas HOMO y LUMO de los polímeros son mostrados en la figura 3.8.

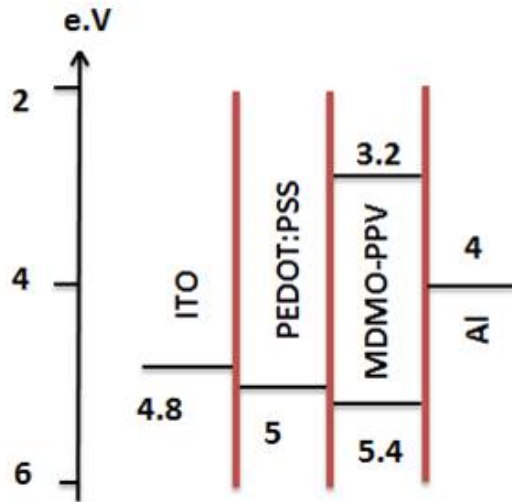


Figura 3.8: Representación esquemática de las energías de los materiales.

3.4. Caracterización y Resultados

3.4.1. Caracterización eléctrica y óptica

La caracterización eléctrica fue realizada con la conexión mostrada en la figura 1.6, utilizando una SMU (Source Measurement Unit), Keithley 236. Se realizó un barrido de voltaje al dispositivo midiendo de manera simultánea la corriente. Se fabricaron dispositivos variando el grosor de la capa emisora (EL), utilizando diferentes velocidades de rotación al depositar por spin coating.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5
Revoluciones por minuto	1000	2000	4000	6000	8000
Espesores (nm)	186	152	121	100	81

Cuadro 3.2: Tabla mostrando las revoluciones utilizadas en cada muestra al ser depositadas.

De la tabla 3.2 se observa que la muestra M1 corresponde a la capa de mayor grosor, y que M5 la de menor grosor. Estas diferencias en grosores en función de la velocidad de giro en el equipo de spin coating son debido a que la técnica utiliza la fuerza centrífuga para la deposición de las películas. De esto, es obvio que a mayor velocidad de giro, menor el grosor de la película depositada.

En la figura 3.9 se muestran las curvas medidas de corriente contra voltaje para los dispositivos fabricados con diferentes espesores.

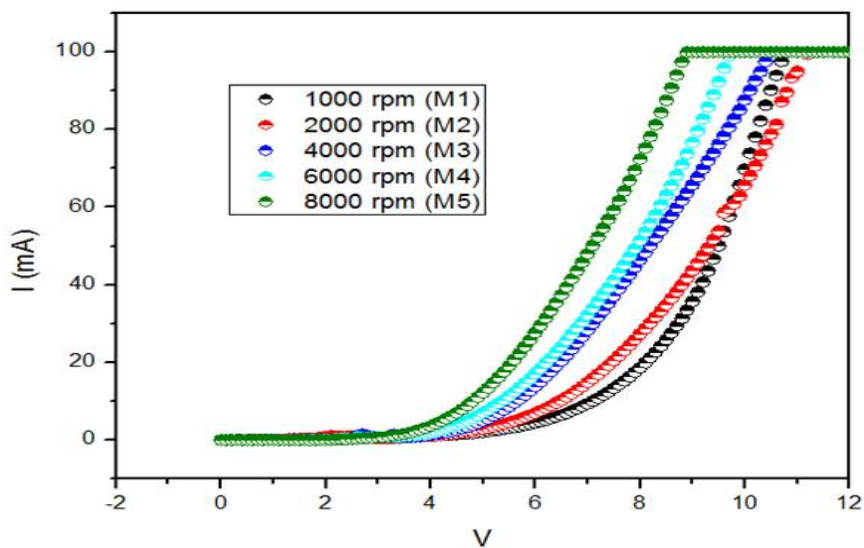


Figura 3.9: Caracterización eléctrica ($I \times V$) de los dispositivos fabricados.

De esta figura se observa que las capas más delgadas presentan pendientes más altas en sus características $I \times V$, es decir, menor resistencia al paso de la corriente, esto demuestra que estas películas poseen una resistencia más baja lo cual puede estar asociado en parte a una densidad alta de agujeros en las capas delgadas poliméricas [80], así como a una menor resistencia del dispositivo al paso de la corriente debido a que las intensidades de los campos eléctricos dependen del grosor de la película ($E=V/d$) en dispositivos en configuración tipo sandwich. Los agujeros en las capas delgadas poliméricas proporcionan un camino de corriente parasitaria por un posible contacto directo entre ánodo y cátodo, lo cual contribuye con un componente óhmico a la corriente total, tal como se puede observar en la figura 3.10. Adicionalmente, la alta correlación existente entre la velocidad de giro al momento de la deposición y el grosor de la película se puede observar en la (Tabla 3.1).

Para corroborar la suposición anterior se fabricaron dispositivos con más de una capa activa polimérica y estos fueron caracterizados eléctricamente. Los resultados de la caracterización $I \times V$ es mostrado en la figura 3.10. De la figura se observa que el comportamiento óhmico en el dispositivo de una sola capa y su aumento en la intensidad de la corriente sucede a voltajes umbrales menores comparados con los dispositivos fabricado con dos capas

activas de MDMO-PPV.

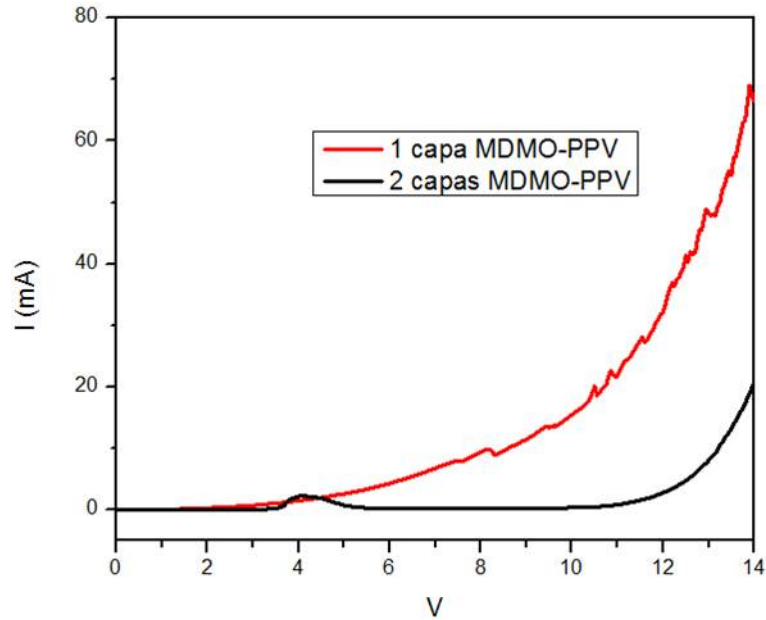


Figura 3.10: Caracterización I×V de los dispositivos realizados con 1 y 2 capas de MDMO-PPV respectivamente.

Adicionalmente, se pueden emplear las curvas I-V para calcular otras propiedades del dispositivo, o bien de la capa activa, tal como la movilidad de los portadores de carga, μ . Para calcular la movilidad de los portadores de carga en nuestro dispositivos, se hace uso de la (ecuación 1.6), la cual relaciona la densidad de corriente J y el voltaje V a través de la movilidad μ y el grosor de la película polimérica d . Si observamos la dependencia cuadrática del voltaje $J \propto V^2$ podemos encontrar el comportamiento de recta en la densidad de corriente y asumir que la pendiente (m) es igual a:

$$m = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{1}{d^3}$$

Al tomar en cuenta la ecuación 1.6 (teoría SCLC) se deduce, por la relación $J \propto d^{-3}$, que la corriente limitada por la carga espacial no se observa para las capas más delgadas. Esto está relacionado que para películas delgadas otros efectos entran en cuenta tal como tunelamiento cuántico y el rompimiento dieléctrico debido a los altos campos eléctricos

en la película polimérica. Por lo tanto, para el cálculo de μ de las películas activas de MDMO-PPV se eligió la muestra fabricada con una velocidad de giro del spin coater de 1000 rpm, lo cual produce una película lo suficientemente gruesa que decrece los efectos mencionados anteriormente, y permite mediciones válidas de movilidad usando la teoría SCLC. Si tomamos que la constante dieléctrica del MDMO-PPV es aproximadamente $\epsilon = 3$, la cual es una buena aproximación para un polímero semiconductor, podemos calcular a partir de la curva J vs V^2 de la figura 3.11 la movilidad del polímero. Se obtuvo una movilidad de $\mu = 5.33 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, la cual es adecuada para este tipo de polímeros. Además, es bien sabido que los materiales orgánicos poseen bajas movilidades [81–83].

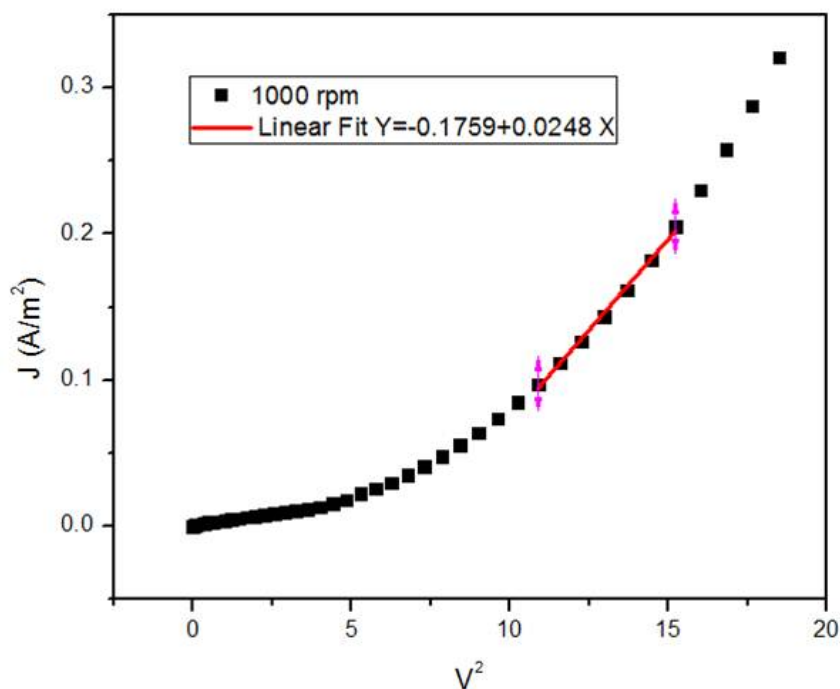


Figura 3.11: Caracterización $I \times V$ del dispositivo realizado con una velocidad de giro de 1000 rpm.

De estos resultados deducimos que películas de mayor grosor resultan en capas activas con mayor resistencia y, por consiguiente, se esperan en estos dispositivos gruesos corrientes más bajas. Lo anterior es confirmado en la figura 3.10 donde los dispositivos con 2 capas poliméricas poseen una intensidad de corriente más baja, comparados con los dispositivos

de una capa sencilla.

Adicionalmente, reducir el grosor de la capa orgánica electroluminiscente también reduce el voltaje necesario para obtener electroluminiscencia, tal como lo podemos observar en la figura 3.9. Este resultado sugiere que haciendo más delgada la capa electroluminiscente, la calidad de funcionamiento del dispositivo incrementa, ya que se incrementa la intensidad de la corriente e incrementa la intensidad de emisión como se confirma en la figura 3.12. Sin embargo, la reducción del grosor de la capa activa puede tener efectos sobre el tiempo de vida y el tiempo de emisión de los OLED fabricados, puesto que los campos eléctricos son inversamente proporcional al grosor de la capa polimérica activa. Esto implica una degradación más acelerada de dispositivos fabricados usando capas delgadas, debido al rompimiento dieléctrico de la capa activa debido a la alta intensidad de los campos eléctricos existentes durante la operación de los dispositivos.

De esta manera, el incremento en la electroluminiscencia (figura 3.12), al reducir el grosor de la capa activa, se debe tanto a un incremento en la intensidad de corriente, al reducir la resistencia efectiva de la capa orgánica. Este incremento de la corriente está directamente relacionado a una mayor inyección de electrones y de agujeros hacia la capa electroluminiscente, en consecuencia, a una mayor cantidad de excitones generados, los cuales al decaer en forma radiativa son responsables de un incremento en la intensidad de la emisión del OLED. Por otro lado, la reducción del grosor de la capa electroluminiscente hace posible que fotones generados en la parte más profunda de la capa activa sea difícil de reabsorber por esta, de tal manera que una mayor cantidad de fotones generados alcanza la ventana de emisión, la cual se encuentra en el electrodo del ITO. Otra consecuencia de reducir el grosor de la capa orgánica con el incremento de la velocidad de giro de spin coating, es la homogeneidad en la superficie de la película polimérica como se muestra en la figura 3.13. Sin embargo, debemos tener en cuenta que al reducir el grosor de la capa emisora se incrementa el riesgo de obtener agujeros en la película activa, los llamados pinholes, y por lo tanto en corrientes parasitarias y la existencia de corto-circuito entre el ánodo y el

cátodo.

Las medidas de electroluminiscencia fueron realizadas con el espectrómetro spectrelight ILT 950 y una fuente Keithley 236.

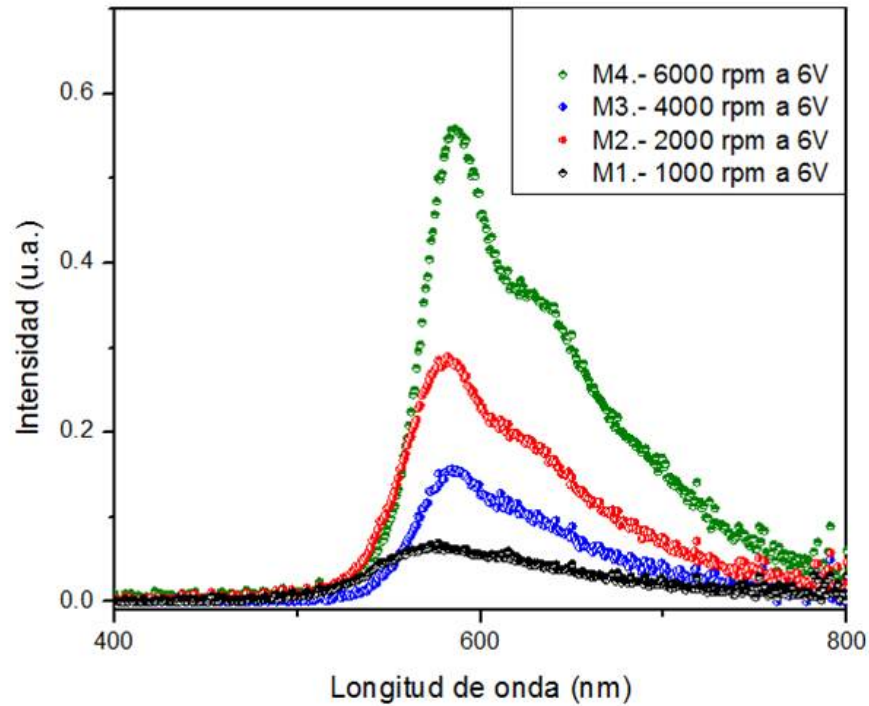


Figura 3.12: Electroluminiscencia medida a 6 V para cada dispositivo.

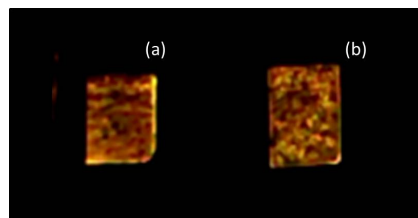


Figura 3.13: Dispositivos fabricados a frecuencias de (a) 6000 rpm y (b) 1000 rpm.

En la figura 3.14 se observa el dispositivo terminado y su curva de electroluminiscencia con un máximo en $\lambda = 586$ nm.

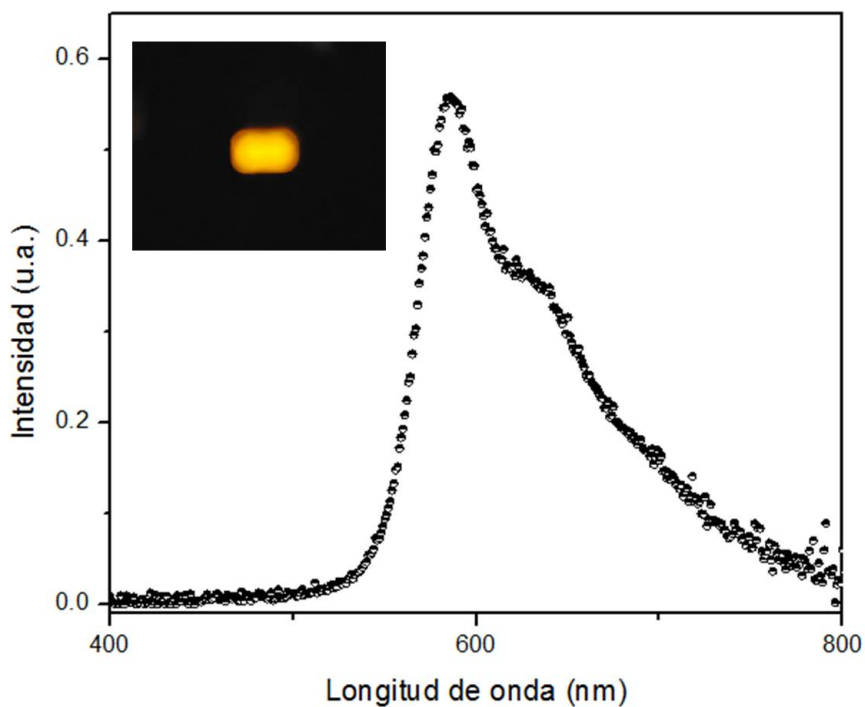


Figura 3.14: Electro-luminiscencia medida e imagen del dispositivo terminado.

3.5. Conclusiones

Los resultados experimentales mostraron una mejor disolución del polímero MDMO-PPV en clorobenceno en comparación con el tolueno. Diodos emisores de luz basados en polímeros con la estructura ITO/PEDOT:PSS /MDMO-PPV/Al fueron fabricados mediante spin coating y los parámetros de fabricación fueron evaluados mediante la caracterización eléctrica y óptica.

La movilidad de portadores del MDMO-PPV fue calculada directamente utilizando la ley de Mott-Gurney. Se calculó una movilidad de $\mu = 5.33 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, la cual es un par de ordenes de magnitud más baja que la publicada previamente [84]. Esto se le puede atribuir al grado de acoplamiento entre las cadenas poliméricas, el cual es dependiente de la solubilidad y de la concentración del polímero con el solvente utilizado [85]. Por lo tanto, al

incrementar el grado de acoplamiento entre las cadenas del polímero, mejoraría la movilidad de los portadores.

Los resultados indican que los OLEDs con mejores características en intensidad de corriente, bajo voltaje de emisión y homogeneidad de la película, fueron obtenidos al reducir el grosor de la capa orgánica electro-luminiscente al aumentar la frecuencia de giro del spin coating.

Capítulo 4

Dispositivo con estructura

ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Alq₃/

Cs₂O/Al

El dispositivo con estructura ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Alq₃/Cs₂O/Al fue fabricado durante una estancia en el Departamento de Física de la Universidade Federal do Paraná, en colaboración con el Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen y con la asistencia del Dr. Isidro Cruz Cruz.

4.1. Limpieza de los substratos y ataque químico del ITO

La limpieza de los substratos de vidrio, los cuales fueron obtenidos del fabricante con una capa de ITO depositada, fueron cortados con un área de 1.5 cm × 2.5 cm. Inicialmente los substratos fueron colocados en un baño ultrasónico en acetona por 20 minutos para remover cualquier tipo de suciedad y grasas. Después fueron lavados en alcohol isopropílico y agua desionizada, en ese orden, por 20 minutos de irradiación ultrasónica en cada uno

para eliminar cualquier residuo que pudiera haber permanecido. Los substratos se secan en un ambiente de presión reducida a una temperatura de 60 °C. Finalmente, los substratos pasan por un proceso de irradiación de rayos UV en presencia de ozono para eliminar los residuos orgánicos que no hayan sido removidos en los lavados previos y para mejorar la adhesión del polímero en el ánodo de ITO.

4.2. Fabricación del dispositivo

La fabricación del dispositivo fue realizada siguiendo la secuencia mostrada en la Figura 4.1

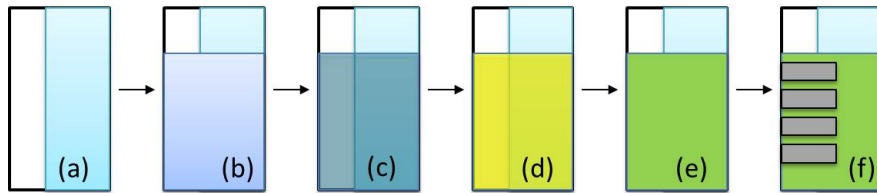


Figura 4.1: Representación esquemática del proceso de fabricación del dispositivo.

Primero, en (a) se realizó la limpieza de los substratos, los cuales contienen una película de ITO depositada, el cual se utiliza como el electrodo transparente. Como capa inyectora de huecos (HIL) fue depositada una película de PEDOT:PSS, por spin-coating utilizando una velocidad de 4000 revoluciones por minuto durante 40 segundos (b). Como capa transportadora de huecos, se depositó mediante evaporación térmica una capa de CuPc (c). Como capa transportadora de electrones, se depositó una película de Alq₃ (d). Como capa inyectora de electrones (EIL) se depositó una capa muy delgada (1-2 nm) de Cs₂O a una velocidad de crecimiento de 1 Å/s (e). Por último fueron depositados los electrodos superiores de Aluminio a una velocidad de deposición de aproximadamente 2.5 Å/s, hasta lograr una capa de 100 nm (f). En (f) se muestra el dispositivo terminado. Notese que la configuración y el procedimiento de este tipo de OLED es distinto al mostrado en el capítulo previo. En este caso es necesaria una capa transportadora de huecos y una capa

transportadora de electrones. La recombinación de los excitones responsables de la emisión electroluminiscente ocurre en la frontera de ambas capas. En la Figura 4.2 se muestra un esquema del dispositivo terminado en 3D.

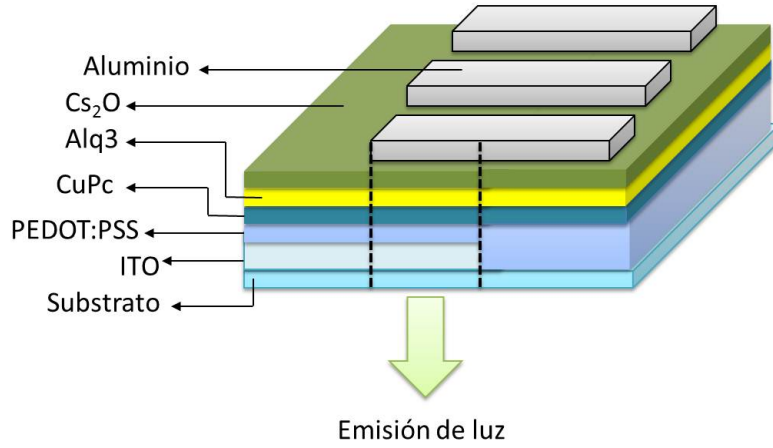


Figura 4.2: Representación esquemática del dispositivo en 3D.

La función trabajo de los electrodos y las bandas energéticas HOMO y LUMO de los materiales son mostradas en la figura 4.3. Notese el cambio en la función trabajo del aluminio causada por el Cs₂O [69].

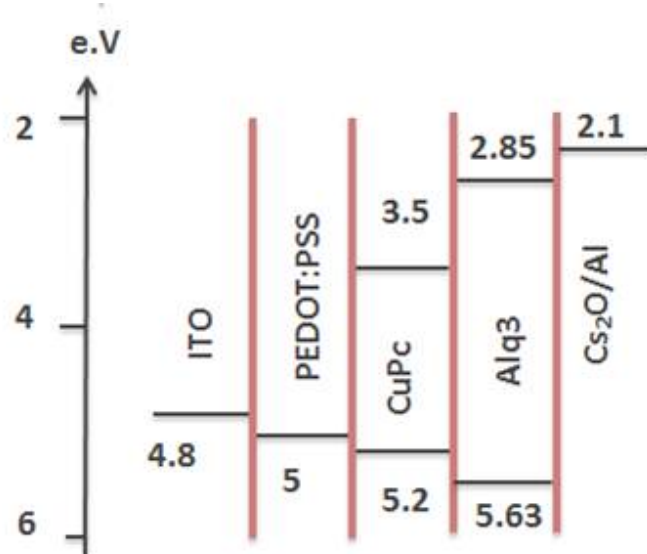


Figura 4.3: Representación esquemática de las bandas de energía de los materiales.

4.3. Caracterización y resultados

4.3.1. Caracterización eléctrica y cálculo de la movilidad de portadores

La caracterización eléctrica fue realizada con una fuente Keithley 2400. Primero, se pretende conocer la movilidad de portadores de carga de las moléculas orgánicas utilizadas. Se realizó el cálculo de la movilidad de huecos para el CuPc y de la movilidad de electrones para el Alq₃. La técnica para calcular la movilidad de un tipo de los portadores de carga únicamente, es asegurar que predomine la inyección y transporte de los portadores de carga que se quieren medir.

Para el cálculo de movilidad de portadores positivos, es decir los huecos, se fabricó el dispositivo mostrado en la figura 4.4.

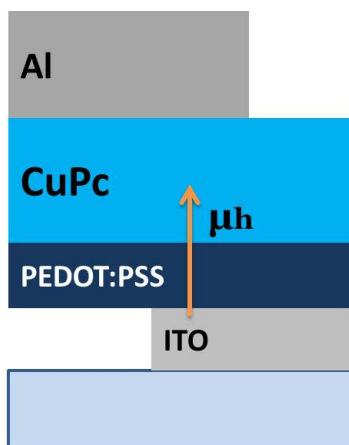


Figura 4.4: Dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Al para el cálculo de la movilidad de portadores positivos, μ_h .

Al realizar los dispositivos con la estructura que se muestra en la figura 4.4 se fueron variando los grosores de la capa transportadora de huecos (CuPc). Para cada dispositivo se realizó una medición de sus características $J \times V$, con el fin de encontrar un comportamiento de corriente limitada por carga espacial, es decir, una dependencia de V cuadrática con respecto de J (ecuación 1.6).

Se realizaron las mediciones $I \times V$ para distintos grosores de la película de CuPc.

Como se puede observar en la figura 4.5, el dispositivo fabricado con un grosor de $d = 52$ nm no muestra un comportamiento de corriente limitada por carga espacial, ya que en la comparación de $J \propto V^2$ no se observa ningún comportamiento lineal y en su análisis logarítmico solo presenta una dependencia con V lineal y una dependencia de $J \propto V^9$, la cual es una corriente debida a las trampas [86,87].

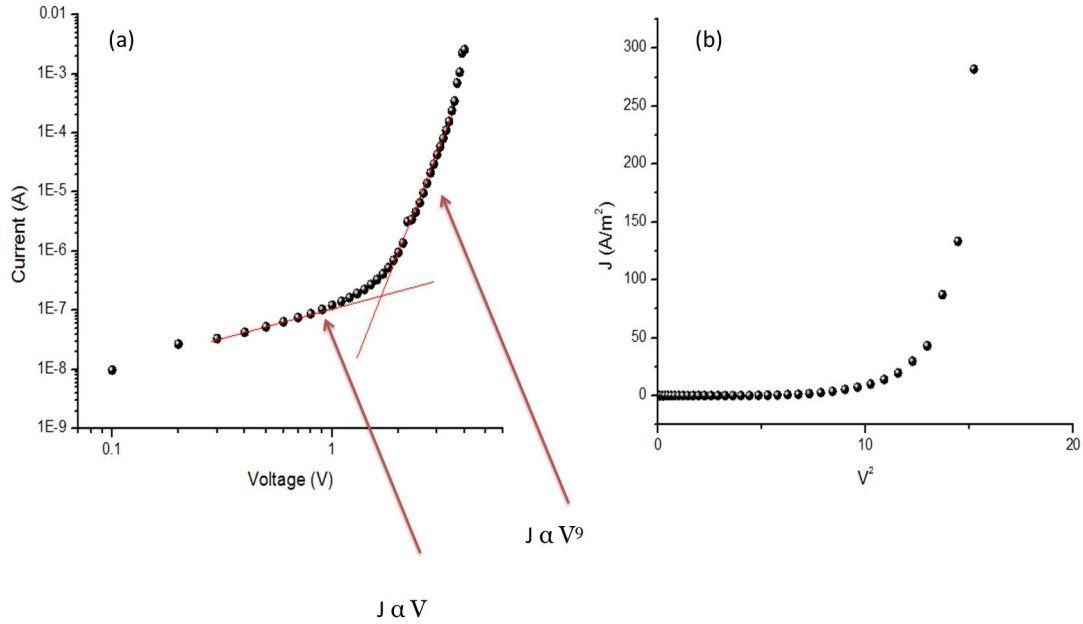


Figura 4.5: Dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc (52 nm)/Al, (a) gráfica logarítmica y (b) dependencia cuadrática en el voltaje.

Es claro en la figura 4.6 como el dispositivo con grosor $d = 90$ nm muestra un comportamiento de corriente limitada por la carga espacial, esto es debido a que al ser una capa delgada, toda la carga se transporta directo hacia la siguiente capa, pero al tener un grosor mayor estas se comienzan a acumular (por la baja movilidad del material) y se genera la corriente limitada por carga espacial. Con los datos de la figura 4.6 se logró calcular la movilidad de huecos en el material $\mu_h = 2.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

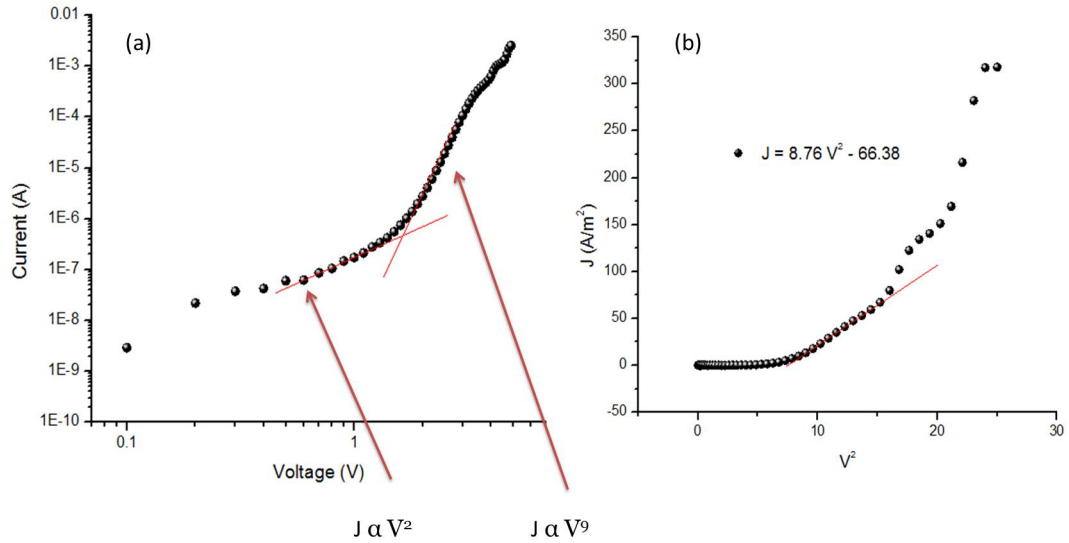


Figura 4.6: Dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc (90 nm)/Al, (a) gráfica logarítmica y (b) dependencia cuadrática en el voltaje.

Para el cálculo de la movilidad de portadores negativos en la película de Alq₃, se realizó el mismo procedimiento, pero esta vez con la estructura mostrada en la figura 4.7.

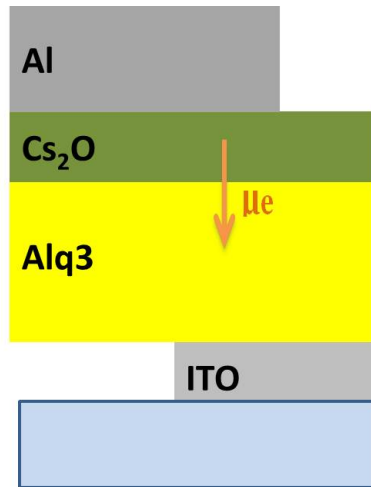


Figura 4.7: Dispositivo fabricado con ITO/Alq₃/ Cs₂O/Al para el calculo de la movilidad de portadores negativos, μ_e .

Se fabricó el dispositivo mostrado en figura 4.7, de éste se obtuvieron la curvas de $I \times V$, logarítmica y la dependencia cuadrática en el voltaje (figura 4.8). De las curvas se calculó la movilidad de electrones, la cual obtuvo como resultado $\mu_e = 2.30 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, el cual es compatible con lo reportado por Mückl *et al* [88].

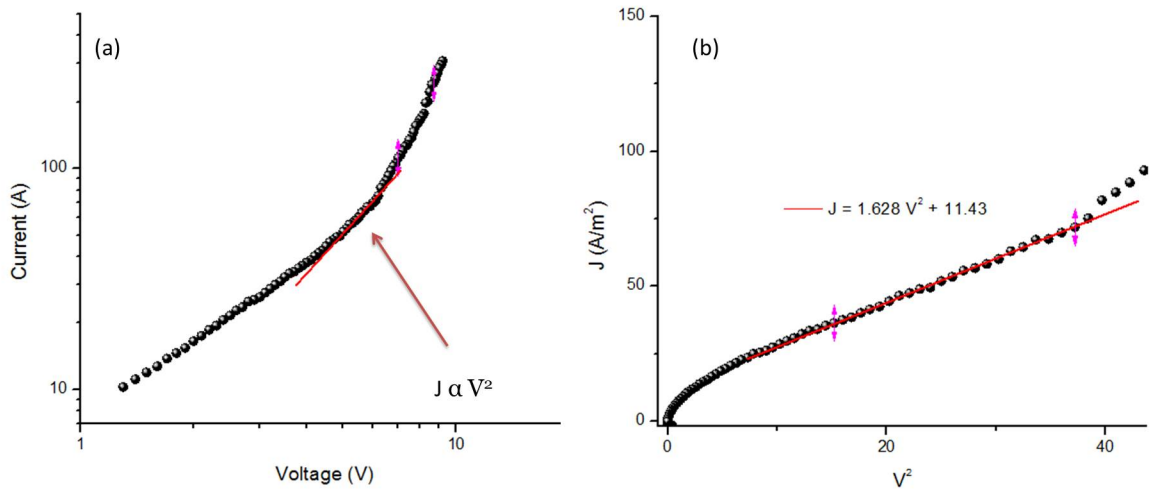


Figura 4.8: Dispositivo fabricado con ITO/Alq₃ (70 nm)/Cs₂O/Al, (a) gráfica logarítmica y (b) dependencia cuadrática en el voltaje.

La inyección desequilibrada y la diferencia entre las movilidades de electrones y huecos no permite que todos los portadores de carga se recombinen, lo que causa que la intensidad de luminiscencia sea menor. Nuevas estructuras con multicapas están siendo actualmente estudiadas para balancear la inyección de carga [89].

Una vez calculadas las movilidades de portadores se procedió a fabricar el dispositivo con estructura ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Alq₃/Cs₂O/Al, así como su caracterización eléctrica y óptica:

Las mediciones de corriente contra voltaje y luminiscencia contra voltaje simultáneas fueron realizadas con una fuente Keithley 2400 para medir las curvas $I \times V$ y un amperímetro Keithley 6485 para la respuesta del fotodetector, con el arreglo experimental mostrado en la figura 2.14. Se utilizó un software desarrollado por el Prof. Jose P. M. Serbena en el lenguaje de programación Labview.

En la figura 4.9 podemos observar como el voltaje umbral incrementa con respecto a los LEDs fabricados en el capítulo 3.

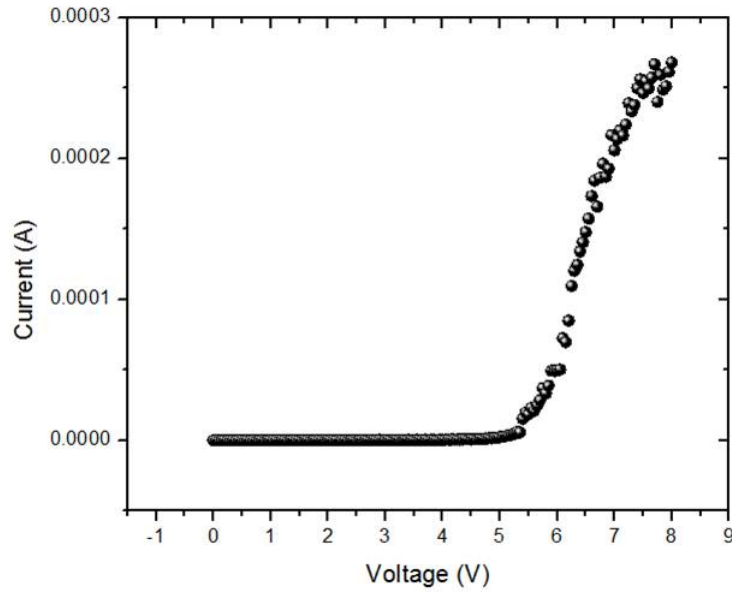


Figura 4.9: Características I×V del dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS/CuPc (40 nm)/Alq₃ (50 nm)/ Cs₂O/Al.

Lo anterior es debido a que, aunque este dispositivo cuenta con capas inyectoras de portadores de carga, se produjo una alta dificultad al tratar con el Cs₂O. Las dificultades al trabajar con Cs₂O se deben principalmente a sus propiedades hidrofílicas y al hecho de que al calentar el Cs₂CO₃, pueden aparecer algunos óxidos como los mostrados en la ecuación 2.1. La aparición de estos óxidos depende de la velocidad a la cual se calienta el material en el proceso de evaporación. Sin embargo, no es el único factor influyente, también debemos tomar en cuenta una reducción en el grosor de las capas transportadoras de portadores para mejorar las propiedades eléctricas del dispositivo.

En la figura 4.10 se muestra la medición de luminiscencia del dispositivo con estructura ITO/PEDOT:PSS /CuPc (40 nm)/Alq₃ (50 nm)/Cs₂O/Al.

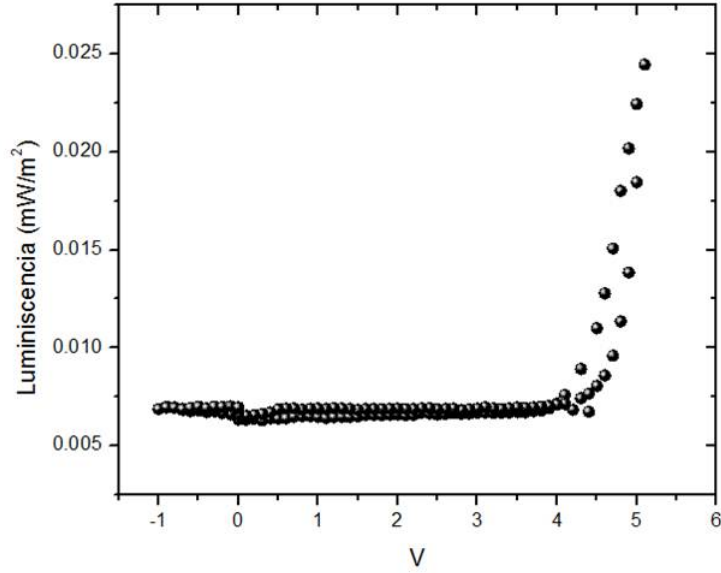


Figura 4.10: Características L-V del dispositivo fabricado con ITO/PEDOT:PSS /CuPc (40 nm)/Alq₃ (50 nm)/Cs₂O/Al.

De la figura se obtuvo una luminiscencia máxima de $L = 0.025 \text{ mW/m}^2$ a 5 V. Sin embargo, aunque 5 V es un buen potencial de trabajo, la luminiscencia máxima aún es baja comparada con otros trabajos utilizando Alq₃ [66,67]. La baja intensidad de luminiscencia es debido a varios mecanismos:

Primero, como se mencionó anteriormente, existieron dificultades para conseguir una capa óptima de Cs₂O, lo cual crea un desequilibrio en la inyección de electrones y huecos evitando que una gran parte de ellos se recombinen. Adicionalmente, no todos los excitones formados se convierten en singletes recombinándose de forma radiativa, algunos se convierten en tripletes que encuentran caminos no radiativos. Ha sido demostrado que los materiales fosforescentes mejoran la eficiencia para los excitones singletes y tripletes [90], aunque no todos los excitones singletes decaen radiativamente. Otra causa para la baja intensidad de luminiscencia es, que algunos de los fotones generados no logran alcanzar la ventana de emisión, por ser absorbidos por el material.

Estas pérdidas pueden ser mejoradas utilizando heteroestructuras con capas que tengan múltiples funciones (capas inyectoras/transportadoras, capas bloqueadoras...). Adicio-

nalmente, para mejorar el acoplamiento de salida, pueden utilizarse estructuras como los cristales fotónicos [91].

4.4. Conclusiones

Diodos emisores de luz basados en polímeros con la estructura ITO / PEDOT:PSS / CuPc / Alq3 / Cs₂O / Al, fueron fabricados mediante spin coating y evaporación térmica. La movilidad de electrones de $\mu_e = 2.30 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ fue determinada directamente usando las expresiones analíticas para la corriente limitada por carga espacial (SCLC). La movilidad de huecos de $\mu_h = 2.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ también demuestra una corriente limitada por carga espacial. Los resultados experimentales mostraron una luminiscencia máxima de $L = 0.025 \text{ mW/m}^2$ cuando se enciende el dispositivo a 5 V.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo a futuro

Se fabricó de manera exitosa un diodo emisor de luz orgánico (OLED) con la estructura ITO / PEDOT:PSS / MDMO-PPV / Al. Se realizó un estudio de sus propiedades eléctricas y ópticas y la dependencia de las mismas al variar parámetros de la capa emisora. Los parámetros de la capa emisora fueron controlados variando la frecuencia de giro en la deposición por spin coating. Se obtuvo una movilidad de huecos para el MDMO-PPV de $\mu_h = 5.33 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ calculada utilizando las expresiones analíticas para la corriente limitada por carga espacial. Con la caracterización óptica se encontró una emisión máxima en $\lambda = 586 \text{ nm}$.

Se concluyó que al aumentar la frecuencia de giro de la deposición, el espesor de la película disminuye y se presenta un aumento en la intensidad de la corriente, una disminución en el voltaje de encendido, y un aumento en intensidad luminosa.

Adicionalmente, Se fabricó de manera exitosa un diodo emisor de luz orgánico (OLED) con la estructura ITO / PEDOT:PSS / CuPc / Alq3 / Cs₂O / Al. Se obtuvo una movilidad de electrones de $\mu_e = 2.30 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y una movilidad de huecos de $\mu_h = 2.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ analizando sus características de corriente contra voltaje. Se obtuvo una luminiscencia máxima de $L = 0.025 \text{ mW/m}^2$ cuando se enciende el dispositivo a 5 V.

De manera general, podemos resumir que el funcionamiento y la eficiencia del OLED

está relacionado directamente de las características de la película de capa activa. Para generar el fenómeno de electroluminiscencia y así de esta manera el funcionamiento del OLED, parámetros como la morfología y espesor de la capa activa deben estudiarse, ya que determinan la inyección y el transporte de portadores de carga.

Este trabajo de tesis abre las puertas a una línea de investigación con nuevas preguntas y con varios aspectos a estudiar y desarrollar en el área de OLEDs, utilizando nuevos materiales, más técnicas de caracterización para poder calcular la eficiencia del diodo, etc.

El ITO es muy utilizado en la fabricación de OLEDs a nivel investigación y a nivel comercial, sin embargo tiene como desventaja que es inflexible y no puede ser utilizado para crear OLEDs flexibles. Ha sido comprobado en los últimos años que es posible mejorar la conductividad de PEDOT:PSS mediante varios tratamientos, para que el mismo pueda ser utilizado como ánodo en un dispositivo flexible [31, 55, 92, 93]. Por lo tanto una de las propuestas para el trabajo a futuro sería fabricar dispositivos flexibles utilizando PEDOT:PSS como ánodo.

Bibliografía

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$,” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [2] S. Roth, “One dimensional metals: Physics and materials science,” *New York*, p. 69, 1995.
- [3] W. J. d. Silva, “Transistores híbridos com base pseudo-metálica quimicamente depositada,” 2009.
- [4] A. Campbell, D. Bradley, and D. Lidzey, “Space-charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 12, pp. 6326–6342, 1997.
- [5] M. Stolka, “Organic light emitting diodes (OLEDs) for general illumination update 2002,” *Optoelectronics Industry Development Association*, pp. 20036–4380, 2002.
- [6] A. Greiner, “Design and synthesis of polymers for light-emitting diodes,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 9, no. 7, pp. 371–389, 1998.
- [7] J. Shinar and V. Savvateev, *Introduction to organic light-emitting devices*. Springer, 2004.
- [8] Y. K. Seo, C. W. Joo, J. Lee, J. W. Han, D. J. Lee, S. A. N. Entifar, S. Kim, N. S. Cho, and Y. H. Kim, “Enhanced electrical properties of PEDOT: PSS films using solvent treatment and its application to ITO-free organic light-emitting diodes,” *Journal of Luminescence*, vol. 187, pp. 221–226, 2017.
- [9] B. Gündüz, “Optical properties of poly [2-methoxy-5-(3, 7-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] light-emitting polymer solutions: effects of molarities and solvents,” *Polymer Bulletin*, vol. 72, no. 12, pp. 3241–3267, 2015.
- [10] S. A. Choi, K. Kim, S. J. Lee, H. Lee, A. Babajanyan, B. Friedman, and K. Lee, “Effects of thermal preparation on copper phthalocyanine organic light emitting diodes,” *Journal of Luminescence*, vol. 171, pp. 149–153, 2016.
- [11] S. V. Canevarolo Jr, “Ciência dos polímeros,” *Artliber editora, São Paulo*, 2002.

- [12] I. M. Campbell, *Introduction to synthetic polymers*. Oxford University Press, USA, 1994.
- [13] I. N. Levine, D. H. Busch, and H. Shull, *Quantum chemistry*, vol. 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.
- [14] W. Salaneck and J. Brédas, “Conjugated polymers,” *Solid state communications*, vol. 92, no. 1-2, pp. 31–36, 1994.
- [15] L. O. Péres, *Caracterização de PPVs sintetizados eletroquimicamente*. 2001.
- [16] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, “PEDOT,” *Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, 2011.
- [17] B. A. Conchillo, *Fabrication, Characterization and Modelling of Organic Electroluminescent Diodes with Blue Emission. Application to the Design and Manufacturing of Organic Displays*. PhD thesis, Universidad Rey Juan Carlos, 2008.
- [18] N. Holonyak Jr and S. Bevacqua, “Coherent (visible) light emission from Ga (As_{1-x}P_x) junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 82–83, 1962.
- [19] M. Pope, H. Kallmann, and P. Magnante, “Electroluminescence in organic crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 8, pp. 2042–2043, 1963.
- [20] W. Helfrich and W. Schneider, “Recombination radiation in anthracene crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 14, no. 7, p. 229, 1965.
- [21] C. Tang and S. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [22] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. Mackay, R. Friend, P. Burns, and A. Holmes, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [23] D. Braun and A. J. Heeger, “Visible light emission from semiconducting polymer diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 18, pp. 1982–1984, 1991.
- [24] V. Bulović and S. Forrest, “Polymeric and molecular organic light emitting devices: A comparison,” *Semiconductors and Semimetals*, vol. 65, pp. 1–26, 1999.
- [25] N. C. Greenham, *Electroluminescence in conjugated polymer*. PhD thesis, University of Cambridge, 1995.
- [26] M. Wohlgenannt, X. Jiang, Z. Vardeny, and R. Janssen, “Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation rates in π -conjugated oligomers and polymers,” *Physical review letters*, vol. 88, no. 19, p. 197401, 2002.
- [27] J. S. Lewis and M. S. Weaver, “Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices,” *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 10, no. 1, pp. 45–57, 2004.

- [28] A. Yoshida, A. Sugimoto, T. Miyadera, and S. Miyaguchi, “Organic light emitting devices on polymer substrates,” *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 14, no. 2, pp. 327–332, 2001.
- [29] M. Weaver, L. Michalski, K. Rajan, M. Rothman, J. Silvernail, J. J. Brown, P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, *et al.*, “Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 16, pp. 2929–2931, 2002.
- [30] A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Yoshida, T. Miyadera, and M. Tsuchida, “Flexible OLED displays using plastic substrates,” *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 10, no. 1, pp. 107–114, 2004.
- [31] M. H. Yousefi, A. Fallahzadeh, J. Saghaei, and M. D. Darareh, “Fabrication of flexible ITO-free OLED using vapor-treated PEDOT:PSS thin film as anode,” *Journal of display technology*, vol. 12, no. 12, pp. 1647–1651, 2016.
- [32] R. G. Delatorre *et al.*, “Transistor de base metálica tipo p eletrodepositado,” 2007.
- [33] L. Rossi, “híbridos orgánico-inorgánico de base permeável preparada utilizando microesferas de poliestireno,” 2009.
- [34] M. Baldo and S. Forrest, “Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 8, p. 085201, 2001.
- [35] I. D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 1656–1666, 1994.
- [36] I. Hümmelgen, L. Roman, F. Nart, L. Péres, and E. De Sa, “Polymer and polymer/metal interface characterization via Fowler–Nordheim tunneling measurements,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 22, pp. 3194–3196, 1996.
- [37] M. Koehler and I. Hümmelgen, “Temperature dependent tunnelling current at metal/polymer interfaces potential barrier height determination,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 24, pp. 3254–3256, 1997.
- [38] J. Simmons, “Richardson-Schottky effect in solids,” *Physical Review Letters*, vol. 15, no. 25, p. 967, 1965.
- [39] T. Ogawa, D.-C. Cho, K. Kaneko, T. Mori, and T. Mizutani, “Numerical analysis of the carrier behavior of organic light-emitting diode: comparing a hopping conduction model with a SCLC model,” *Thin Solid Films*, vol. 438, pp. 171–176, 2003.
- [40] Z. Wang, J. Xin, X. Ren, X. Wang, C. Leung, S. Shi, A. Ruotolo, and P. Chan, “Low power flexible organic thin film transistors with amorphous Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ gate dielectric grown by pulsed laser deposition at low temperature,” *Organic Electronics*, vol. 13, no. 7, pp. 1223–1228, 2012.

- [41] P. W. Blom, M. De Jong, and J. Vlegaar, “Electron and hole transport in poly (p-phenylene vinylene) devices,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 23, pp. 3308–3310, 1996.
- [42] S. Sze, “Physics of semiconductor devices, wiley-interscience, new york, 1969, 812 , 16.5× 23.5 cm, 7,980 .,” , vol. 25, no. 4, p. 336, 1970.
- [43] S.-S. Sun and L. R. Dalton, *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*. CRC Press, 2008.
- [44] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press on Demand, 1999.
- [45] K. F. Freed and J. Jortner, “Radiative decay of polyatomic molecules,” *The Journal of Chemical physics*, vol. 50, no. 7, pp. 2916–2927, 1969.
- [46] J. C. Scott, “Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 3, pp. 521–531, 2003.
- [47] G. Hughes and M. R. Bryce, “Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 94–107, 2005.
- [48] T. U. Kampen, “Electronic structure of organic interfaces—a case study on perylene derivatives,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 82, no. 3, pp. 457–470, 2006.
- [49] I. Cruz, “Mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas de PEDOT: PSS,” *Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias, Instituto de Investigación en Comunicación Óptica. Tesis para optar el grado de Doctor en ciencias aplicadas*, 2011.
- [50] T. Nagata, S. Oh, T. Chikyow, and Y. Wakayama, “Effect of UV–ozone treatment on electrical properties of PEDOT: PSS film,” *Organic Electronics*, vol. 12, no. 2, pp. 279–284, 2011.
- [51] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. Heeger, “Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode,” *Synthetic Metals*, vol. 87, no. 2, pp. 171–174, 1997.
- [52] A. Aleshin, S. Williams, and A. Heeger, “Transport properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate),” *Synthetic Metals*, vol. 94, no. 2, pp. 173–177, 1998.
- [53] T. Nguyen, P. Le Rendu, P. Long, and S. De Vos, “Chemical and thermal treatment of PEDOT: PSS thin films for use in organic light emitting diodes,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 646–649, 2004.

- [54] R. Lessmann and I. A. Hümmelgen, “Thin copolymer-cased light-emitting display made with fluorine-doped tin oxide substrates,” *Materials Research*, vol. 7, no. 3, pp. 467–471, 2004.
- [55] L. Kinner, S. Nau, K. Popovic, S. Sax, I. Burgués-Ceballos, F. Hermerschmidt, A. Lange, C. Boeffel, S. A. Choulis, and E. J. List-Kratochvil, “Inkjet-printed embedded Ag-PEDOT: PSS electrodes with improved light out coupling effects for highly efficient ITO-free blue polymer light emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 10, p. 101107, 2017.
- [56] K. Saxena, P. Kumar, and V. Jain, “Studies on the fluorescence properties of conjugated polymer poly [2-methoxy-5-(3, 7-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylenevinylene in presence of nitrogen dioxide gas,” *Synthetic Metals*, vol. 161, no. 5, pp. 369–372, 2011.
- [57] K. Vishnumurthy, M. Sunitha, and A. V. Adhikari, “Synthesis and characterization of thiophene-based donor–acceptor type polyimide and polyazomethines for optical limiting applications,” *Polymer bulletin*, vol. 70, no. 1, pp. 147–169, 2013.
- [58] Y.-G. Ha, E.-A. You, B.-J. Kim, and J.-H. Choi, “Fabrication and characterization of OLEDs using MEH-PPV and SWCNT nanocomposites,” *Synthetic metals*, vol. 153, no. 1-3, pp. 205–208, 2005.
- [59] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Applied physics letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [60] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. Chen, “Electroluminescence of doped organic thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 9, pp. 3610–3616, 1989.
- [61] S. A. Van Slyke, C. Chen, and C. W. Tang, “Organic electroluminescent devices with improved stability,” *Applied physics letters*, vol. 69, no. 15, pp. 2160–2162, 1996.
- [62] H. Vestweber and W. Rieß, “Highly efficient and stable organic light-emitting diodes,” *Synthetic Metals*, vol. 91, no. 1, pp. 181–185, 1997.
- [63] M. S. Meruvia and I. A. Hümmelgen, “Hybrid molecular/inorganic semiconductor transistors in vertical architectures,” *Advanced functional materials*, vol. 16, no. 4, pp. 459–467, 2006.
- [64] M. S. Meruvia, *Transistor de Base Metálica e Transistor de Válvula de Spin Híbridos Orgânico/Inorgânico*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [65] I. Sokolik, R. Priestley, A. D. Walser, R. Dorsinville, and C. W. Tang, “Bimolecular reactions of singlet excitons in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum,” *Applied physics letters*, vol. 69, no. 27, pp. 4168–4170, 1996.
- [66] K. Yamashita, J. Futenma, T. Mori, and T. Mizutani, “Effect of location and width of doping region on efficiency in doped organic light-emitting diodes,” *Synthetic metals*, vol. 111, pp. 87–90, 2000.

- [67] G. Giro, M. Cocchi, P. Di Marco, V. Fattori, P. Dembech, and S. Rizzoli, “Organic light-emitting device with a mixed ligand 8-quinolinolato aluminium chelate as emitting and electron transporting material,” *Synthetic metals*, vol. 123, no. 3, pp. 529–533, 2001.
- [68] J. Huang, Z. Xu, and Y. Yang, “Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 12, pp. 1966–1973, 2007.
- [69] J. Yang, D. Choo, T. Kim, Y. Jin, J. Seo, and Y. Kim, “Electron injection mechanisms of green organic light-emitting devices fabricated utilizing a double electron injection layer consisting of cesium carbonate and fullerene,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 22, pp. 6149–6152, 2010.
- [70] T. Briere and A. Sommer, “Low-work-function surfaces produced by cesium carbonate decomposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 8, pp. 3547–3550, 1977.
- [71] Y. Li, D.-Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L.-D. Wang, and Y. Qiu, “Elucidation of the electron injection mechanism of evaporated cesium carbonate cathode interlayer for organic light-emitting diodes,” *Applied physics letters*, vol. 90, no. 1, p. 012119, 2007.
- [72] T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, “Electron-injection layers for top-emission OLEDs,” in *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 35, pp. 154–157, Wiley Online Library, 2004.
- [73] S.-Y. Chen, T.-Y. Chu, J.-F. Chen, C.-Y. Su, and C. H. Chen, “Stable inverted bottom-emitting organic electroluminescent devices with molecular doping and morphology improvement,” *Applied physics letters*, vol. 89, no. 5, p. 053518, 2006.
- [74] D. Bornside, C. Macosko, and L. Scriven, “Spin coating: One-dimensional model,” *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 11, pp. 5185–5193, 1989.
- [75] M. Y. C. Martín, *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensión sol-gel*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- [76] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2013.
- [77] B. Suart, “Infrared spectroscopy: Fundamental and applications,” 2004.
- [78] D. Bradley, “Conjugated polymer electroluminescence,” *Synthetic Metals*, vol. 54, no. 1-3, pp. 401–415, 1993.
- [79] A. Brown, N. Greenham, J. Burroughes, D. Bradley, R. Friend, P. Burn, A. Kraft, and A. Holmes, “Electroluminescence from multilayer conjugated polymer devices: Spatial control of exciton formation and emission,” *Chemical physics letters*, vol. 200, no. 1-2, pp. 46–54, 1992.

- [80] H. A. Méndez-Pinzón, D. R. Pardo-Pardo, J. P. Cuéllar-Alvarado, J. C. Salcedo-Reyes, R. Vera, and B. A. Páez-Sierra, “Analysis of the current-voltage characteristics of polymer-based organic light-emitting diodes (OLEDs) deposited by spin coating,” *Universitas Scientiarum*, vol. 15, no. 1, pp. 68–76, 2010.
- [81] G. Qin, D. Li, Z. Feng, and S. Liu, “First principles study on the properties of p-type conducting In: SnO₂,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 11, pp. 3345–3349, 2009.
- [82] S. A. Bashar, “Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices,” *UMIST, Manchester*, pp. 106–109, 1998.
- [83] D. Mühlbacher, H. Neugebauer, A. Cravino, N. Sariciftci, J. Van Duren, A. Dhana-balan, P. Van Hal, R. Janssen, and J. Hummelen, “Comparison of electrochemical and spectroscopic data of the low-bandgap polymer PTPTB,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 385, no. 1, pp. 85–92, 2002.
- [84] W. Geens, S. Shaheen, B. Wessling, C. Brabec, J. Poortmans, and S. Sariciftci, “Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent,” *Organic Electronics*, vol. 3, no. 3-4, pp. 105–110, 2002.
- [85] T.-Q. Nguyen, V. Doan, and B. J. Schwartz, “Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions,” *The Journal of chemical physics*, vol. 110, no. 8, pp. 4068–4078, 1999.
- [86] M. Dongge, I. Hümmelgen, J. Xiabin, W. Daike, H. Zhiyong, W. Lixiang, Z. Xiaojiang, and W. Fosong, “Charge carrier mobility and electroluminescence in a green-emitting alternating block copolymer with a methoxy bi-substituted chromophore,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 30, no. 2, pp. 392–397, 2000.
- [87] D. Ma, I. Hümmelgen, X. Jing, Z. Hong, L. Wang, X. Zhao, F. Wang, and F. Karasz, “Charge transport in a blue-emitting alternating block copolymer with a small spacer to conjugated segment length ratio,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 1, pp. 312–316, 2000.
- [88] A. G. Mückl, S. Berleb, W. Brütting, and M. Schwoerer, “Transient electroluminescence measurements on organic heterolayer light emitting diodes,” *Synthetic metals*, vol. 111, pp. 91–94, 2000.
- [89] N. Patel, S. Cina, and J. Burroughes, “High-efficiency organic light-emitting diodes,” *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 8, no. 2, pp. 346–361, 2002.
- [90] X. Gong, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Electrophosphorescence from a polymer guest–host system with an iridium complex as guest: Förster energy transfer and charge trapping,” *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 6, pp. 439–444, 2003.
- [91] M. Fujita, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohhata, T. Tsuji, H. Nakada, and N. Shimoji, “Organic light-emitting diode with ITO/organic photonic crystal,” *Electronics Letters*, vol. 39, no. 24, pp. 1750–1752, 2003.

- [92] C. Kao, “The study of enhanced PEDOT: PSS conductivity via various solvent with different treatments for ito-free organic light emitting diodes,” 2017.
- [93] Y.-s. Liu, J. Feng, X.-L. Ou, H.-f. Cui, M. Xu, and H.-B. Sun, “Ultrasooth, highly conductive and transparent PEDOT: PSS/silver nanowire composite electrode for flexible organic light-emitting devices,” *Organic Electronics*, vol. 31, pp. 247–252, 2016.