



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

Fabián Ricardo Carvajal Córdoba

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de física
Bogotá, Colombia

2018

Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

Fabián Ricardo Carvajal Córdoba

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ciencias Física

Director:

PhD. Ángel Miguel Ardila Vargas

Línea de Investigación:

Semiconductores Orgánicos

Grupo de Investigación:

Física aplicada

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de física
Bogotá, Colombia

2018

*Don't you wonder sometimes about sound and
vision*

*Blue, blue, electric blue
That's the colour of my room
Where I will live
Blue, blue
Pale blinds drawn all day
Nothing to do, nothing to say
Blue, blue*

*I will sit right down,
Waiting for the gift of sound and vision
And I will sing, waiting for the gift of sound and
vision
Drifting into my solitude, over my head*

*Don't you wonder sometimes, about sound and
vision*

David Bowie

Agradecimientos

Son muchas las personas que tendría que agradecer por hacer presencia de alguna manera en la ejecución de este trabajo de investigación. Aunque no los nombre a todos saben que su grano de ayuda es significativo para mí.

A mis padres Rocío y Alberto por su apoyo y amor en todo momento. A Fernanda por ser el cimiento de mi vida sentimental, el amor, la belleza y la tranquilidad. A mis compañeros de laboratorio que están y los que ya no están. A mi mentor, maestro y guía el profesor Ángel Miguel Ardila por permitirme ver y aprender la física de esta bella manera.

Resumen

El presente trabajo se basa en la fabricación por evaporación térmica y estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de películas delgadas orgánicas semiconductoras emisoras en el azul a partir del material compuesto orgánico 4,4-bis(2,2-difenil vinilo) bifenilo (DPVBi), usadas en dispositivos OLED fluorescentes de buena eficiencia de emisión. Se hace una revisión bibliográfica de estudios que incluyan estudios de caracterización y fabricación de dispositivos con DPVBi. En el estudio de las condiciones óptimas de fabricación se encontró que las condiciones de tasa y temperatura de deposición son de importancia en las propiedades de emisión. Entre las propiedades ópticas determinadas están el índice de refracción, la brecha de energía, el coeficiente de extinción y de absorción de las capas depositadas. Los resultados aquí presentados muestran la importancia de encontrar una óptima condición de deposición para posible uso del material orgánico DPVBi en dispositivos OLED emisores en la región del azul.

Palabras claves: semiconductores orgánicos, OLEDs, DPVBi, películas delgadas, capa emisora.

Abstract

This investigation is based on the manufacture by thermal evaporation and study of the morphological, structural and optical properties of thin organic emitting semiconductor films in blue region from organic composite material 4,4-bis (2,2-diphenyl vinyl) biphenyl (DPVBi), used in fluorescent OLED devices with good emission efficiency. A literature review is made of studies that include studies of characterization and manufacturing of devices with DPVBi. In the study of the optimal manufacturing conditions it was found that the conditions of deposition rate and temperature are of importance in the emission properties. Among the optical properties determined are the refractive index, the GAP and the extinction coefficient of the deposited layers. The results presented here show the importance of finding an optimum deposition condition for possible use of the organic material DPVBi in emitting OLED devices in the blue region.

Keywords: organic semiconductors, OLEDs, DPVBi, thin films, emission layer.

Contenido

	Pág.
1. Antecedentes de los OLEDs	5
1.1 Breve historia de los OLEDs.....	5
1.2 Aplicaciones de los OLEDs.....	7
1.3 Ventajas y desventajas de los OLEDs.....	12
1.4 Configuración y funcionamiento de un OLED	14
1.5 Antecedentes	16
1.5.1 Estudio de capas emisoras en OLEDs	16
1.5.2 Emisores fluorescentes en el azul	17
1.5.3 Algunos estudios de las características del DPVBi	18
1.5.3.1 Morfología.....	22
1.5.3.2 Medición del HOMO y LUMO	27
1.5.3.3 Propiedades ópticas.....	30
1.5.3.4 Dispositivos que contienen DPVBi como capa emisora azul.....	33
2. Aspectos teóricos de los OLEDs.....	37
2.1 Procedimiento experimental	37
2.1.1 Síntesis del material DPVBi	37
2.1.2 Obtención, preparación y limpieza de sustratos.....	37
2.1.3 Deposición de películas delgadas de DPVBi por evaporación térmica	39
2.1.4 Estudio de las películas depositadas de DPVBi por espectroscopía Raman .	40
3. Resultados experimentales.....	43
3.1 Película delgada semiconductor orgánica de DPVBi.....	43
3.2 Influencia de la temperatura de depósito y la tasa de depósito en las propiedades morfológicas del DPVBi	44

3.3	Propiedades ópticas del DPVBi.....	61
3.3.1	Transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción del DPVBi63	
3.3.2	Brecha de energía del DPVBi	73
3.3.3	Espectro de fotoluminiscencia del DPVBi.....	77
3.3.3.1	Estudio de la degradación y cristalización de las películas depositadas.	88
3.3.4	Diodo emisor de luz orgánico (OLED azul).....	103
4.	Conclusiones y recomendaciones	109
4.1	Conclusiones.....	109
4.2	Recomendaciones	111
5.	Bibliografía.....	113

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Heeger, MacDarmid y Shirakawa premio Nobel de Química en el año 2000. . 6	
Figura 1-2. Computador portátil con pantalla OLED transparente. 8	
Figura 1-3. Familias de patentes generadas sobre OLEDs emisores de luz. (CORNING, 2015) 9	
Figura 1-4. OLED flexible. 10	
Figura 1-5. Aplicaciones modernas de los OLEDs. (Behlke, 2013) 11	
Figura 1-6. Eficacia OLED vs. Eficacia de diferentes luminarias. Fuente: LED Lighting Facts, DOE, Feb. 2013. 12	
Figura 1-7. Configuración de un dispositivo OLED multicapa 14	
Figura 1-8. Molécula del material orgánico DPVBi 18	
Figura 1-9. Diagrama de energía de dispositivos EL multicapa. Los niveles de energía de los dopantes se muestran con líneas discontinuas. (Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)..... 19	
Figura 1-10. Espectro de EL para dispositivos multicapa comparado con el DPVBi. (Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)..... 19	
Figura 1-11. Diagrama de energía de dispositivos orgánicos emisores de luz. (Haskal, 1997) 20	
Figura 1-12. Voltaje a 1 mA (o 25 mA cm ⁻²) para dispositivos con diferente espesor de ETL y EML. (Haskal, 1997, pág. 189) 20	

Figura 1-13. Espectro de electroluminiscencia para los dispositivos ITO/TPD/DPVBi/LiF/ Al (línea solida) y ITO/TPD/DPVBi/Alq ₃ /Al (línea discontinua). (Shaheen, 1999)	21
Figura 1-14. Imagen superior izquierda; el patrón de brillo de la superficie emisora de un OLED con DPVBi en funcionamiento estable. Imagen superior derecho; el brillo del pico. Imagen inferior: la disminución de la emisión en los tres cuadros de la imagen de la derecha. El islote (a) y borde (b) juntos requirieron 2 tiempo de vida, con (a) $t_1=14.7$ ns, $t_2=435$ ns y (b) $t_1=11.7$ ns, $t_2=28$ ns. El cuadro (c) tiempo de decaimiento $t_1=16.9$ ns. V. (Savvate'ev, y otros, 2001, pág. 226).....	22
Figura 1-15. Microgramos ópticos de una película de DPVBi (a) mantenido a temperatura ambiente por 2 días, o calentado a 85 °C por (b) 30 s; (c) 120 s; o (d) 240 s. se creó un scratch con el propósito de proporcionar contraste. (Wu, y otros, 2005).....	23
Figura 1-16. Intensidades de electroluminiscencia de los dispositivos ITO/PVK/DPVBi/Al con variación del espesor de DPVBi. (Othman, Salleha, & Mat, Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers, 2006).....	24
Figura 1-17. Imágenes de AFM mostrando áreas de 5x5 mm de películas de DPVBi y TDPVBi evaporadas al vacío sobre ITO. a) Película de DPVBi evaporada en vacío. b) Película evaporada al vacío de DPVBi depositada a 90 °C durante 10 minutos. c) Película de TDPVBi evaporada en vacío. d) Película evaporada al vacío de TDPVBi depositada a 90 °C durante 1 hora. La escala vertical es de 10 nm. (Liu, y otros, 2008)	25
Figura 1-18. Topografía AFM (modo tapping) de (a) DPVBi sin superficie de ITO y (b) DPVBi sobre ITO. (Yun, Park, & Chung, 2013, pág. 2168)	26
Figura 1-19. UPS (sobre Ag) y espectro óptico de DPVBi. (Anderson, 1997, pág. 138)..	28
Figura 1-20. Dispositivo OLED doble capa con estructura ITO/PVK/DPVBi/Al. (Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004).....	31
Figura 1-21. Espectro de absorción de una película delgada de DPVBi sobre un sustrato de cuarzo. (Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)	31
Figura 2-1. Posición de los vidrios en el porta sustratos.	38
Figura 2-2. Cámara de alto vacío con evaporadores de material orgánico	39

Figura 2-3. Dispersión inelástica en la espectroscopía Raman	40
Figura 2-4. Diagrama de bloques de un espectrómetro Raman.	41
Figura 2-5. Espectroscopía de Raman para el DPVBi.....	42
Figura 3-1. Foto perfilómetro U. Nacional de Colombia. Dektak 150 - Veeco	46
Figura 3-2. Microscopio Tescan Vega 3 SBU.....	47
Figura 3-3. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,4 Å/s a una temperatura de 24 °C.	48
Figura 3-4. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,6 Å/s a una temperatura de 24 °C.	49
Figura 3-5. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,8 Å/s a una temperatura de 24 °C.	49
Figura 3-6. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 1,0 Å/s a una temperatura de 24 °C.	50
Figura 3-7. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 24 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s	51
Figura 3-8. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 24 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s	51
Figura 3-9. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,4 Å/s a una temperatura de 40 °C.	52
Figura 3-10. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,6 Å/s a una temperatura de 40 °C.	52
Figura 3-11. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,8 Å/s a una temperatura de 40 °C.	53
Figura 3-12. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 1,0 Å/s a una temperatura de 40 °C.	53
Figura 3-13. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 40 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s	54

Figura 3-14. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 40 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s	54
Figura 3-15. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,4 Å/s a una temperatura de 60 °C.	55
Figura 3-16. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,6 Å/s a una temperatura de 60 °C.	55
Figura 3-17. Imágenes del SEM de la muestra crecida una tasa de 0,8 Å/s a una temperatura de 60 °C.	56
Figura 3-18. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 1,0 Å/s a una temperatura de 60 °C.	56
Figura 3-19. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 60 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s	57
Figura 3-20. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 60 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s	57
Figura 3-21. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,4 Å/s a una temperatura de 75 °C.	58
Figura 3-22. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,6 Å/s a una temperatura de 75 °C.	59
Figura 3-23. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,8 Å/s a una temperatura de 75 °C.	59
Figura 3-24. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 1,0 Å/s a una temperatura de 75 °C.	60
Figura 3-25. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 75 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s	61
Figura 3-26. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 75 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s	61
Figura 3-27. Películas depositadas a temperatura de ~24 °C variando la tasa de depósito	64

Figura 3-28. Películas depositadas a temperatura de 40 °C variando la tasa de depósito	65
Figura 3-29. Películas depositadas a temperatura de 60 °C variando la tasa de depósito	66
Figura 3-30. Películas depositadas a temperatura de 75 °C variando la tasa de depósito	67
Figura 3-31. Películas crecidas a una tasa de 0,4 Å/s variando la temperatura de depósito	69
Figura 3-32. Películas crecidas a una tasa de 0,6 Å/s variando la temperatura de depósito	70
Figura 3-33. Películas crecidas a una tasa de 0,8 Å/s variando la temperatura de depósito	71
Figura 3-34. Películas crecidas a una tasa de 1,0 Å/s variando la temperatura de depósito	72
Figura 3-35. Determinación de brecha de energía para la muestra crecida a una tasa de 0,4 Å/s y temperatura de depósito de 40 °C.	73
Figura 3-36. Brecha de energía del DPVBi variando la tasa de depósito cuando se fija una temperatura de depósito.....	74
Figura 3-37. Brecha de energía del DPVBi variando la temperatura de depósito cuando se fija una tasa de depósito.....	75
Figura 3-38. Intensidad de PL de todas las muestras de DPVBi	78
Figura 3-39. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una tasa fija de 0,4 Å/s variando la temperatura de deposición.....	80
Figura 3-40. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una tasa fija de 1,0 Å/s variando la temperatura de deposición.....	81
Figura 3-41. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una temperatura fija de 60 °C variando la tasa de depósito	82
Figura 3-42. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una temperatura fija de 75 °C variando la tasa de depósito	83

Figura 3-43. Longitud de onda máxima de PL en función de la temperatura de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.	84
Figura 3-44. Longitud de onda máxima de PL en función de la tasa de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.	85
Figura 3-45. Ancho a altura media (FWHM) en función de la temperatura de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.....	86
Figura 3-46. Ancho a altura media (FWHM) en función de la tasa de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.	87
Figura 3-47. Fotografías de la película DPVBi sobre sustrato de vidrio emitiendo por PL88	
Figura 3-48. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de 0,4 Å/s y a una temperatura de depósito de 60 °C después de 111 días	89
Figura 3-49. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de 0,8 Å/s y a una temperatura de depósito de 75 °C después de 84 días	90
Figura 3-50. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de 0,4 Å/s y a una temperatura de depósito de 40 °C después de 35 días	91
Figura 3-51. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de 0,4 Å/s y temperatura ambiente de ~24 °C después de 27 días	93
Figura 3-52. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de 0,6 Å/s y temperatura de 75 °C después de 12 días	94
Figura 3-53. Resultados de la película depositada a temperatura de 60 °C con una tasa de depósito de 0,6 Å/s degradada 112 días.....	96
Figura 3-54. Resultados de la película depositada a temperatura de 60 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 113 días.....	97
Figura 3-55. Resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 0,8 Å/s degradada 85 días.....	98
Figura 3-56. Resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 1,0 Å/s degradada 85 días.....	99
Figura 3-57. Resultados de la película depositada a temperatura de 40 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 43 días.....	100

Figura 3-58. Resultados de la película depositada a temperatura de 24 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 27 días.....	101
Figura 3-59. Resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 0,6 Å/s degradada 20 días.....	102
Figura 3-60. Estructura del dispositivo OLED	104
Figura 3-61. Imagen SEM del dispositivo OLED	105
Figura 3-62. Corriente versus voltaje del dispositivo OLED	106
Figura 3-63. Electroluminiscencia del dispositivo OLED	107
Figura 3-64. Dispositivo OLED en funcionamiento	107

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Resumen de valores de HOMO, LUMO y becha de energía del DPVBi	29
Tabla 2. Resumen de valores de PL y EL del material DPVBi en la literatura	32
Tabla 3. Resumen de dispositivos que contienen DPVBi.....	34
Tabla 4. Muestras fabricadas del material DPVBi.	44
Tabla 5. Valores para la brecha de energía del DPVBi cuando se fija una temperatura de depósito y se varía la tasa de depósito.	75
Tabla 6. Valores para la brecha de energía del DPVBi cuando se fija una tasa de depósito y se varía la temperatura de deposición.	76
Tabla 7. Resumen valores de brecha de energía obtenidas de las muestras estudiadas	76
Tabla 8. Resumen valores intensidad máxima y FWHM de las dos curvas ajustadas.....	79
Tabla 9. Valores de la brecha de energía para muestras degradadas	103

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura Término

LED	Diodo emisor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
EL	Electroluminiscencia (<i>Electroluminescence</i>)
PL	Fotoluminiscencia (<i>Photoluminescence</i>)
Cd	Candela
EQE	Eficiencia cuántica externa (<i>external quantum efficiency</i>)
LCD	Pantalla de cristal líquido (<i>liquid crystal display</i>)
DPVBI	4,4 -bis(2,2 -diphenylvinyl)-1,1 -diphenyl
SEM	Microscopio electrónico de barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>)

Abreviatura Término

HOMO Orbital molecular ocupado de más energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO Orbital molecular no ocupado de más baja energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

SMOLED Small Molecule Organic LED

Introducción

La tecnología con diodos orgánicos emisores de luz (OLED, por sus siglas en inglés, Organic Light-Emitting Diode) está actualmente presente en dispositivos móviles, tabletas, iluminación de interiores y exteriores, vehículos comerciales y más. Entre las características de la tecnología OLED está la mejor calidad de imagen y los costos de fabricación más económicos con respecto a la tecnología a base inorgánica. Sin embargo, aunque esta tecnología ya esté presente en el mercado comercial, todavía se presentan problemas en la tecnología OLED, tales como la degradación al ambiente y la eficiencia. Adicionalmente, el emisor en azul tiene problemas de durabilidad y estabilidad.

Actualmente la investigación de los OLEDs, basados en pequeñas moléculas orgánicas y polímeros, prometen una mejora en términos de costos de fabricación, dispositivos electrónicos (celulares, televisores, bombillas, entre otros) y dispositivos de áreas grandes. Adicional a lo anterior, el OLED ofrece flexibilidad en su fabricación respecto a la tecnología LED lo que supone una ventaja.

En Colombia, la tecnología OLED es muy reciente y las publicaciones nacionales son muy escasas y limitadas. En Colombia no existe un personal calificado que haga eco para implementación de esta tecnología a gran escala en el país, por eso se hace necesaria la realización de la siguiente investigación, para aprender a fabricar este tipo de dispositivos, estudiarlos y analizarlos. Para el caso concreto que se estudiará aquí, la emisión en la región del azul tiene un gran campo de estudio debido a sus presentes dificultades. En este texto se describirá cómo fabricar, estudiar y caracterizar una capa emisora usando la técnica de evaporación en alto vacío. El grupo de Física Aplicada – Semiconductores Orgánicos de la Universidad Nacional cuenta con el equipo necesario para la elaboración de estas películas delgadas y así lograr el alcance de todos los objetivos.

En este trabajo se pretende fabricar, caracterizar y analizar una capa delgada emisora en la región del azul con materiales orgánicos como un aporte al estudio de esta nueva

tecnología OLED. Esto se logrará por medio de la técnica de deposición de películas delgadas en alto vacío con condiciones de depósito controladas (temperatura y tasa). Dentro del estudio se comprende analizar la caracterización de la morfología con microscopía electrónica de barrido SEM, perfilómetro, espectrofotometría y luminiscencia. Esta caracterización se hace con el objetivo de determinar espesor de las películas, rugosidad y transparencia entre otras, al realizar la película bajo las diferentes condiciones de depósito ya mencionadas.

Un OLED, es un diodo orgánico de emisión de luz. Se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.

Los electrodos metálicos de un OLED inyectan electrones y huecos en los lados opuestos de la capa orgánica de emisión. Sin embargo, en los modelos continuos, los portadores de carga deben superar las barreras de energía que resultan de la diferencia en la función trabajo del contacto y los orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del material semiconductor.

El material que más atención recibe en los dispositivos OLED es naturalmente aquel que genera la emisión. En el caso de la presente investigación, la emisión se dará en el rango del azul. En los SMOLEDs (por sus siglas en inglés, Small Molecule OLED), los materiales de pequeña molécula son procesados normalmente mediante técnicas de deposición en fase vapor. El material emisor puede ser depositado mediante la técnica de deposición por evaporación en alto vacío sobre sustratos transparentes de vidrio.

Los sustratos transparentes se someten a un proceso de limpieza usando alcohol isopropílico y acetona en un agitador de ultrasonido. Después, el material es puesto en el sistema de alto vacío donde mediante un sistema automatizado se programa las condiciones preestablecidas para evaporar el material y depositarlo sobre el sustrato en el que se crecen las películas.

La técnica de deposición por evaporación en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie del sustrato a una

temperatura controlada. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} mbar, con el objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es superior a las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato.

Al momento de caracterizar y obtener información sobre la capa emisora de luz, haciendo uso de material orgánico DPVBi, se utilizarán los siguientes métodos usando: microscopía SEM, perfilometría, espectrofotometría, y luminiscencia con los que se obtendrá información sobre la morfología de la muestra, el espesor de la película, propiedades ópticas, la radiación absorbida, transmitida o emitida, por la capa analizada. El espectro de fotoluminiscencia permitirá determinar picos de emisión y la brecha de energía de la muestra. De esta manera se analizará si es viable el uso de este tipo de capa emisora en diodos orgánicos emisores de luz (OLED).

1. Antecedentes de los OLEDs

El funcionamiento de un LED orgánico (OLED, *Organic Light Emitting Diode*) se asemeja al de los LEDs inorgánicos. Desde un cátodo y un ánodo se inyectan electrones y huecos en una región “activa” donde se recombinan emitiendo fotones. Los electrones se inyectan en los orbitales vacíos sobre el LUMO, mientras que los huecos se inyectan en los orbitales ocupados bajo el LUMO del material orgánico del cual se desea obtener la emisión. Estos portadores se mueven por difusión hasta que se encuentran y se recombinan para formar excitones. (Rankel, 2004, págs. 3-4). La emisión de fotones se da cuando los excitones decaen a su estado fundamental. Este es el mismo proceso que en fluorescencia, pero aquí causado por electricidad inducida y por lo tanto llamada electroluminiscencia.

En la década de 1960 los primeros LEDs se desarrollaron sobre la base de semiconductores y rápidamente encontraron su camino a las aplicaciones. Al mismo tiempo, el fenómeno de la electroluminiscencia también se observó para materiales orgánicos en monocristales de antraceno. (Rankel, 2004, págs. 3-4)

A continuación, se hace una breve recopilación de hechos históricos alrededor de la tecnología OLED.

1.1 Breve historia de los OLEDs

Los materiales orgánicos habían sido considerados tradicionalmente como aislantes hasta que a finales de los años 50 se demostró una débil conductividad eléctrica en moléculas orgánicas. (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008)

La primera electroluminiscencia (EL) de una molécula orgánica, el antraceno, fue informada por Pope y colaboradores en 1963. Ellos reportaron EL en un monocristal de antraceno ($10\mu m - 5mm$), al aplicar una diferencia de potencial de varios cientos de voltios

6 Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

a través de él. El logro no generó mucho interés ya que el voltaje aplicado fue muy alto. Sin embargo, P. S. Vincent y otros lograron EL de un azul brillante en películas de cristal de antraceno de $0,6\mu\text{m}$ depositadas en alto vacío; con un voltaje aplicado de menos de 100 V. (Choudhury, 2005)

En el año de 1977, Chiang y otros descubrieron un significativo aumento de 11 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica de un polímero al introducir un halógeno en poliacetileno (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008). Así el término de “semiconductor orgánico” es usado hasta la actualidad, y es ampliamente utilizado para esta nueva clase de materiales conductores. Heeger, MacDarmid y Shirakawa ganaron el premio Nobel de Química en el año 2000 por sus contribuciones en polímeros conductores.

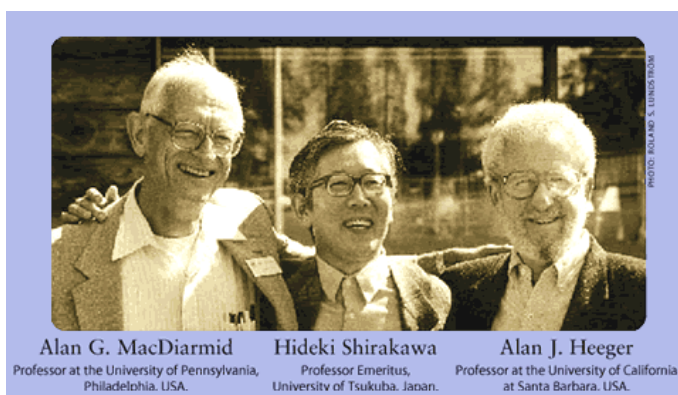


Figura 1-1. Heeger, MacDarmid y Shirakawa premio Nobel de Química en el año 2000.¹

En 1987 cuando Tang y otros publicaron dispositivos bicapa basados en películas moleculares depositadas en fase vapor, se produjo un gran avance en este campo.

¹ Imagen tomada de internet http://www2.uned.es/pea-electroquimica-y-medio-ambiente/images/Fig_Temas/Nobel2000.gif

Construyeron una capa de transporte de huecos a base de una diamina aromática y una capa emisora de tris (8- hidroxiquinoleina) aluminio (Alq_3), que generaban electroluminiscencia mayor de 1000 cd/m^2 para un voltaje de operación menor de 10 V (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008). Este diseño bicapa se ha convertido en un hito y constituye la estructura prototipo en OLEDs.

De esta manera comenzó la carrera en la investigación de los polímeros semiconductores y la construcción de dispositivos OLED con gran eficiencia. Así es como el trabajo de Baldo en 1998 rompió el límite de eficiencia interna del 25% mediante la recolección de excitones triplete utilizando un dopante de material fosforescente de platino octaethylporphine (PtOEP). Se alcanzó un máximo pico de EQE (eficiencia cuántica externa, external quantum efficiency) del 4%. Esto marcó otro hito desde el descubrimiento de Tang. Más adelante, Adachi y otros subieron la EQE a ~22%, lo que se traduce en 100% de eficiencia cuántica interna, utilizando un dopante fosforescente en una alta banda en la brecha de energía del anfitrión. Desde hace unos 18 años desde esta fecha, la tercera clase de materiales OLED (dendrímeros), ha comenzado a llamar la atención significativamente, además de las pequeñas moléculas y los polímeros (SMOLED y POLED).

En 2002, utilizando dendrímeros conjugados fosforescentes, Lo y colaboradores lograron el rendimiento del dispositivo 5 veces mejor que el polímero y comparable al de las moléculas evaporadas en el momento (Cai, 2010). Lo anterior se conoce como el inicio de la inmersión de la tecnología OLED en la industria que actualmente se encuentra en teléfonos celulares, televisores y otros.

1.2 Aplicaciones de los OLEDs

El dispositivo OLED es más delgado y más ligero que la pantalla de cristal líquido (LCD, *liquid crystal display*). El OLED tiene propiedades exclusivas tales como peso ligero, transparencia, flexibilidad y capacidad de afinación de color (Hung & Chen, 2002). Además, propiedades como ángulo de visión amplio, brillo mejorado, tiempo de respuesta más rápido, voltaje de funcionamiento bajo (menos de 5V) y amplia gama de color han aumentado el interés tanto en la academia como en la industria (Karzazi, 2014). Sin embargo, hay muchos avances y logros aún por alcanzar para esta tecnología a pesar de

8 Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

estarse usando ya comercialmente. El tiempo de vida de los materiales orgánicos sigue siendo un problema crítico. La luminancia del OLED se degrada debido a la descomposición química de las moléculas orgánicas. La eficiencia es también otra cuestión importante a mejorar (Hung & Chen, 2002).



Figura 1-2. Computador portátil con pantalla OLED transparente. ²

El diseño de materiales electroluminiscentes es un parámetro crítico para el rendimiento del dispositivo. Los científicos están realizando una investigación intensiva para superar los desafíos críticos que están tratando con esta tecnología (Rahman & Moniruzzaman, 2015).

² Imagen tomada de internet http://www.oled-display.net/files/u2/4-inch-amoled-transparent-digital-experience_1.jpg

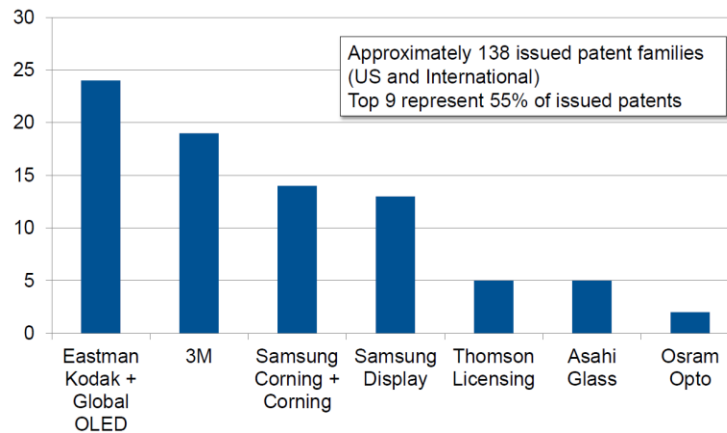


Figura 1-3. Familias de patentes generadas sobre OLEDs emisores de luz. (CORNING, 2015)

La figura 1-3 muestra las familias de patentes generadas de OLEDs emisores de luz. Aproximadamente 138 familias emitieron patentes (Estados Unidos e Internacional). Las 9 principales representan el 55% de las patentes expedidas. Estos datos fueron tomados en el 2015, y a la fecha muchas más empresas se adhieren a la investigación de los OLEDs.

Los OLED son extremadamente delgados ($< 0,4 \mu\text{m}$, excluyendo el sustrato) y compatibles con sustratos flexibles. Esto es especialmente ventajoso en términos de integración de dispositivos. A diferencia de las pantallas LCD, los OLEDs son auto-luminosos sin la necesidad de retroiluminación y polarizadores. Como resultado, son eficientes en el consumo de energía y tienen una relación de contraste extremadamente alta. Otra ventaja es su gran ángulo de visión, que puede superar los 170° . La superficie de emisión de los OLED es normalmente plana, lo que causa un perfil de emisión Lambertiano, es decir, el brillo es independiente del ángulo de visión. La gama completa de colores es accesible a través de una variedad de materiales luminiscentes orgánicos, que se han desarrollado para cubrir el espectro visible entero que se extiende desde el ultravioleta cercano al infrarrojo cercano. Además, el tiempo de activación de los OLEDs es muy corto y limitado por el tiempo de deriva antes de la recombinación de electrones y huecos (Cai, 2010).

Debido a las ventajas mencionadas, los OLEDs son prometedores en dos aplicaciones principales, iluminación de estado sólido y pantallas, que potencialmente podrían ser

competitivas en comparación con las tecnologías de visualización existentes. De hecho, los productos de visualización OLED ya se han presentado en el mercado. Por ejemplo, el teléfono celular Nokia 6215i, el multímetro digital de mano Agilent U1253A y la cámara Nikon Coolpix cuentan con pantallas OLED. A finales de 2009, Sony lanzó la primera TV OLED Xel-1 en el mercado estadounidense que sorprendentemente, tiene sólo 3 mm de espesor, consume energía de sólo 45 W. (Cai, 2010)



Figura 1-4. OLED flexible.³

Aunque la tecnología OLED se utiliza principalmente en pantallas, los actores industriales como Osram, Sylvania, Novalled, Philips, LG, GE y Konica Minolta han estado trabajando para producir productos de iluminación (Figura 1-2 y Figura 1-4). Se ha anunciado un rendimiento de ~40-64 lm/W con una vida media de hasta 100.000 horas al brillo inicial de 1000 nits. En la academia, Sun y otros han informado sobre el desempeño del estado de la técnica de los OLEDs blancos con una eficiencia máxima de 68 lm/W mediante el aprovechamiento tanto de excitones singlete y triplete.

Aunque se han logrado avances continuos en la tecnología OLED, aún quedan por resolver los desafíos para los materiales que emiten azul, los cuales tienen brechas de energía muy

³ Imagen tomada de internet
https://media.licdn.com/mpr/mpr/shrinknp_400_400/AEAAQAAAAAAAAAVtAAAAJDYyNDc1NDRjLTBiMzMtNDU5ZC1hMTY4LTA5NzBmOWU3MjdiNQ.jpg.

altas y son susceptibles de degradación. Es crucial entender los mecanismos de degradación para refinar la arquitectura y los materiales para una vida operativa razonable, en comparación con otras tecnologías existentes. (Cai, 2010)

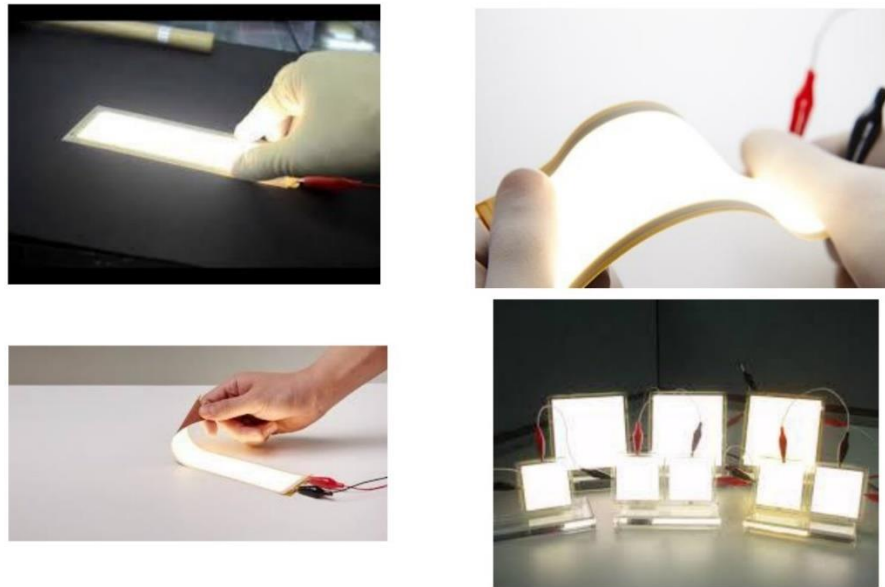


Figura 1-5. Aplicaciones modernas de los OLEDs. (Behlke, 2013)

A continuación, en la Figura 1-6 se muestra la relación entre la eficacia de los OLED contra la eficacia de otras luminarias, la cual expone el posicionamiento de los OLEDs actuales y su prometedor futuro en el mercado de productos con buena eficacia luminaria, ante otros que se han ido quedando y frente a otros que parecen más prometedores.

12 Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

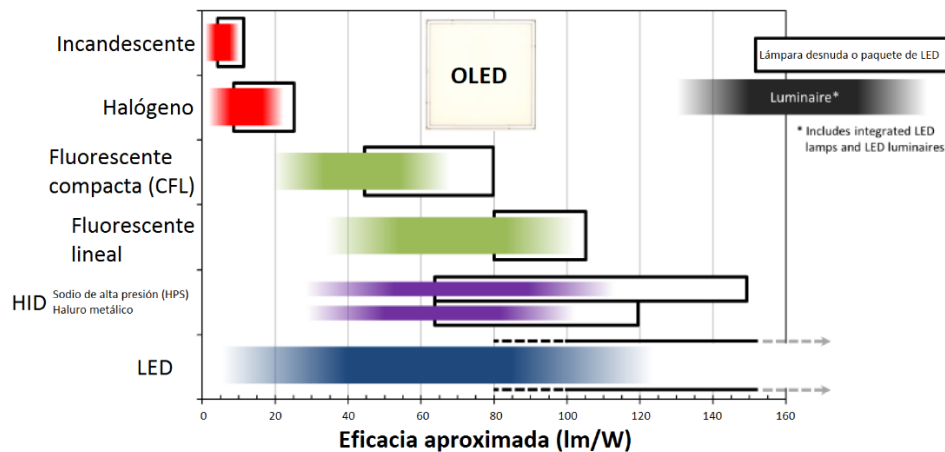


Figura 1-6. Eficacia OLED vs. Eficacia de diferentes luminarias. Fuente: LED Lighting Facts, DOE, Feb. 2013.

Convenciones de la Figura 1-6.



Eficacia del sistema: fuente de luz, conductor, pérdidas térmicas y ópticas

Eficacia de la lámpara o arreglo de LEDs

1.3 Ventajas y desventajas de los OLEDs

Los LEDs inorgánicos son idóneos sólo para dispositivos en donde se requieran sistemas ópticos de alta calidad (por ejemplo, sistemas de proyección) o para pantallas grandes en condiciones de luz natural. Por el contrario, los OLEDs son una opción mejor para aplicaciones de pantallas grandes y planas en un entorno de luz artificial, como pantallas de portátil o de televisión. La eficiencia energética y el voltaje de operación de los OLEDs están en el rango de los mejores LEDs inorgánicos, pero aquellos cuentan con la ventaja adicional de que los procesos de fabricación son mucho más rentables. Los LEDs inorgánicos necesitan capas perfectamente ordenadas (por ejemplo, monocristalinas) sobre sustratos altamente reflectantes para alcanzar un buen rendimiento en términos de eficiencia, mientras los materiales orgánicos utilizados en OLEDs son simplemente sublimados a estado vapor a bajas temperaturas y sobre grandes áreas.

Otras ventajas técnicas y medio-ambientales de los OLEDs son, por ejemplo, que las capas orgánicas de un OLED son más delgadas, más ligeras y más flexibles que las capas cristalinas de los LEDs o los LCDs. En concreto, el hecho de que las capas emisoras de un OLED sean más ligeras hace que el sustrato de un OLED pueda ser flexible en vez de rígido y, en consecuencia, que los sustratos OLED puedan ser plásticos en vez de vítreos como los LEDs y los LCDs.

Una importante consecuencia derivada de la delgadez de los dispositivos OLED es su mayor luminosidad: debido a que las capas orgánicas de un OLED son más delgadas que las correspondientes capas cristalinas de un LED, aquellas pueden ser multicapa. Además, LEDs y LCDs requieren vidrio como soporte y este vidrio absorbe algo de luz. Los OLEDs no requieren vidrio, por lo que pueden ser depositadas sobre otro tipo de sustratos transparentes.

Otra importante consecuencia de la naturaleza esencialmente plástica de los OLEDs es su mayor susceptibilidad a la fabricación en grandes tamaños que los LEDs y los LCDs: es mucho más difícil hacer crecer y desplegar cristales líquidos que simples hojas delgadas de plástico (mayor escalabilidad).

Los OLEDs no requieren iluminación trasera como los LCDs. Los LCDs operan bloqueando selectivamente áreas de la iluminación trasera para realizar las imágenes que visualizamos, mientras que los OLEDs generan la luz por sí mismos. Al no requerir iluminación trasera, los OLEDs consumen mucha menos potencia que los LCD, lo que resulta especialmente importante para dispositivos portátiles como teléfonos móviles.

Los OLEDs tienen campos de visión grandes, al rededor a 170 grados. Debido a que los LCDs basan su funcionamiento en el bloqueo de luz, tienen un obstáculo inherente desde ciertos ángulos. Los OLEDs, que producen su propia luz, tienen por tanto un rango de visión mucho más amplio.

Dos inconvenientes serios de los OLED son, sin embargo, su degradación por la humedad y su coste de fabricación actual (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008).

1.4 Configuración y funcionamiento de un OLED

Un diodo orgánico emisor de luz (OLED) consiste en una secuencia de capas orgánicas entre dos electrodos, un ánodo para la inyección de huecos y un cátodo para la inyección de electrones, respectivamente. Esquemáticamente, las capas básicas tienen asignadas las siguientes funciones:

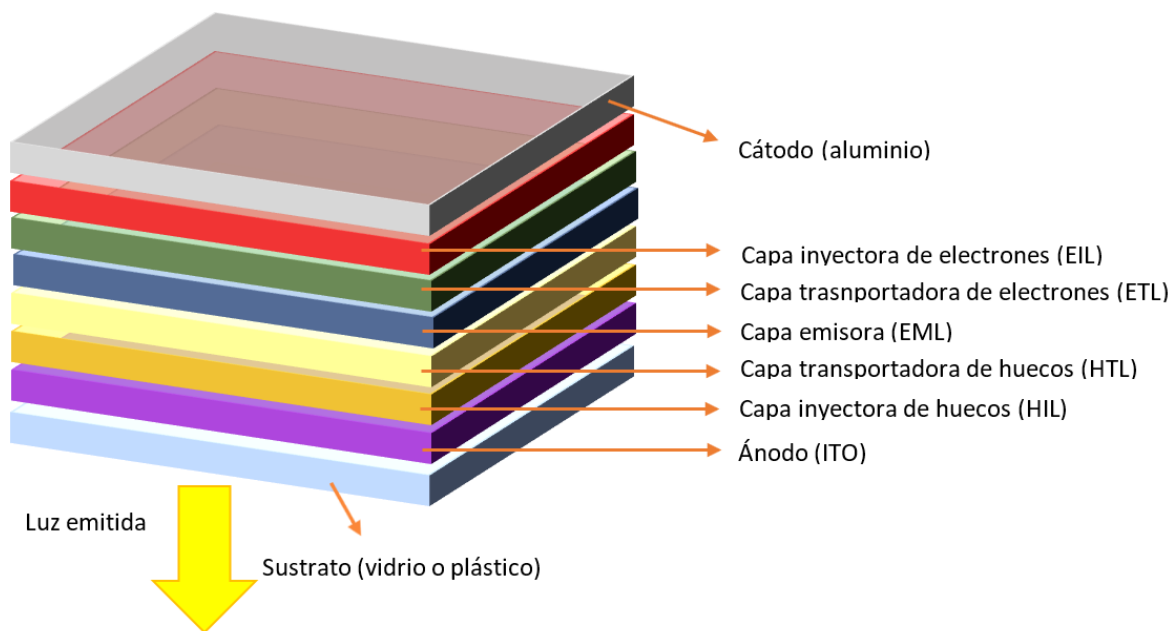


Figura 1-7. Configuración de un dispositivo OLED multicapa

Bajo una corriente de polarización positiva, los huecos son inyectados desde el ánodo y los electrones desde el cátodo. Los portadores de carga se mueven a través de las capas de transporte (mediante un mecanismo de hopping) y se encuentran en la capa de emisión, donde se forman excitones (estados neutros excitados o pares electrón-hueco enlazados) que presentan una cierta probabilidad de decaer radiativamente. (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008)

Para alcanzar una eficiencia elevada (fotones emitidos con respecto a electrones inyectados), las capas deben cumplir ciertos requisitos.

HIL (Hole injection layer) capa de inyección de huecos: tiene que facilitar la inyección de huecos desde el ánodo a la capa transportadora de huecos (HTL, Hole transporting layer). Esto puede lograrse eligiendo el nivel energético del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de forma que esté entre el HOMO de la HTL y el potencial de ionización del ánodo.

La figura 1-8 simplifica el esquema de los niveles HOMO y LUMO que se tratan de forma análoga a las bandas de valencia y conducción en semiconductores inorgánicos.

HTL (Hole transporting layer) capa transportadora de huecos: debe tener una alta movilidad de los mismos y debe impedir que los electrones procedentes del cátodo lleguen al ánodo (dando lugar a una corriente de derivación).

EML (Emission layer) capa emisora: la transmisión de todas las capas orgánicas debe ser alta en la región de la longitud de onda de emisión. Las posiciones de los orbitales HOMO y LUMO de la capa de emisión (EML) deben posibilitar la inyección de huecos y electrones desde las capas vecinas. Adicionalmente, la eficiencia de fotoluminiscencia (proporción de excitones recombinados radiativamente frente a excitones generados) del material emisor debe ser alta.

Las propiedades de las capas de transporte de electrones (ETL, *electron transporting layer*) y de inyección de electrones (EIL, *electron injection layer*) serían complementarias a las ya vistas para las capas HIL y HTL (es decir, niveles LUMO adecuados, alta movilidad de electrones).

El ánodo debe tener un potencial de ionización alto para inyectar huecos en el HOMO de la HIL. Por consiguiente, el cátodo debe ser un metal con una función de trabajo baja. Finalmente, al menos un electrodo debe ser transparente para lograr una alta eficiencia de extracción de la luz. Por esta razón, en la mayor parte de los casos se utiliza ITO (óxido de estaño-indio) como ánodo transparente. (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008)

1.5 Antecedentes

A continuación, se hace un resumen de la investigación previa a este trabajo. Los antecedentes de investigación en torno al estudio de las capas emisoras en los OLEDs y un recorrido por el estado actual de la investigación.

1.5.1 Estudio de capas emisoras en OLEDs

El material que más atención recibe en los dispositivos OLED es naturalmente aquel que genera la emisión. No obstante, en muchos casos, el material emisor de luz es de hecho una mezcla de dos o más materiales, que consta de al menos un material emisor electroluminiscente y un material anfitrión transportador de carga.

Considerando las funciones que debe desempeñar la EML, muchas propiedades deben ser combinadas eficazmente. La capa debe ser capaz de transportar carga – tanto electrones como huecos – para que los portadores puedan moverse y recombinarse. Las cargas recombinadas deben después formar un estado excitado en el material tal que, al volver a su estado fundamental, emita un fotón. Este proceso debe realizarse de forma eficiente, con disipación poca o nula de la energía de entrada en forma de calor o de transformaciones electroquímicas de los materiales. Además, si se utilizan mezclas de materiales, deben mantenerse uniformemente dispersas para dispositivos con vidas largas (T_g alta y buenas propiedades de formación de películas como solución sólida) y no debe producirse migración de materiales al aplicar un campo eléctrico (que no haya electroforesis). Este último requisito tiende a excluir los materiales iónicos de esta aplicación.

En los SMOLEDs, los materiales de pequeña molécula son procesados normalmente mediante técnicas de deposición en fase vapor, aunque también es factible fabricarlos desde solución. El material emisor puede ser fluorescente (emisión a partir de estados excitados singlete) o fosforescente (emisión a partir de estados excitados triplete). (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008)

1.5.2 Emisores fluorescentes en el azul

En este caso, el gran reto en el diseño de dispositivos en el azul reside en conseguir emisores y anfitriones estables. Se han explorado muchos materiales orgánicos como emisores en el azul, que pueden resumirse en las siguientes familias (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008):

- (1) Derivados del distirilarileno (DSA):
- (2) Derivados del antraceno
- (3) Otros compuestos heterocíclicos
- (4) Emisores en el azul con espiroderivados
- (5) Aminas aromáticas
- (6) Cromóforos orgánicos basados en compuestos de organosilicio
- (7) Quelatos metálicos:

En esta investigación, se estudiará el material orgánico **DPVBi (4,4'-bis(2,2-difenylvinyl)-1,1'-biphenyl)** (figura 1-9) del grupo (1) Derivados del distirilarileno (DSA) que constituyen el grupo de emisores en el azul más eficientes hasta la fecha, y son los utilizados en la primera generación de OLEDs azules comerciales, tanto como emisores como anfitriones.

Hosokawa et al. (Idemitsu Kosan Co. Ltd.) fueron los primeros en utilizar un distirilarileno, DPVBi, como anfitrión combinado con DSA amino sustituidos (BCzVB y BCzVBI) como dopantes. La estructura del OLED fue: ITO/CuPc/TPD/DPVBi:BCzVB o BCzVBI/Alq₃/Mg:Ag101. Ambos DSAs amino sustituidos presentan emisión EL casi idéntica, con máximo en 468 nm y, secundariamente, en 445 y 510 nm. La eficiencia luminosa más alta se alcanzó para el dispositivo dopado con BCzVBI: 1.5 lm/W y eficiencia cuántica externa del 2.4%. La luminosidad máxima, superior a 10000 cd/m² se logró para un voltaje de funcionamiento de 14 V. La eficiencia es aproximadamente el doble en el dispositivo dopado frente al dispositivo sin dopar (que alcanza los 0.7-0.8 lm/W). Adicionalmente, el material presenta buenas propiedades de formación de películas, y los dispositivos presentan vidas medias de más de 5000 horas.

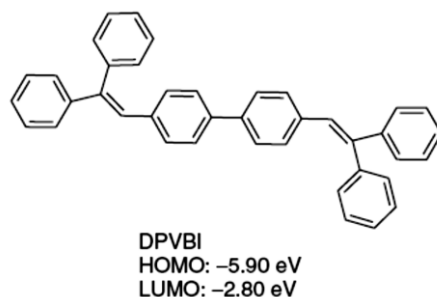


Figura 1-8. Molécula del material orgánico DPVBi

1.5.3 Algunos estudios de las características del DPVBi

En la realización de la presente investigación, se estudió el material de pequeña molécula orgánica **DPVBi (4,4'-bis(2,2-difenilvinil)-1,1'-bifenil)** que es usada típicamente como capa emisora de luz (EML) en los dispositivos OLED. Para ello se hace este resumen de estudios importantes que ha tenido este material, y lo que puede aportar esta investigación.

Para comenzar, del material DPVBi se puede decir en forma general que: su fórmula química es $C_{40}H_{30}$, su peso molecular es 510.67 g/mol, tiene absorción típica máxima en 351 nm, fluorescencia máxima en 447 nm, valor de HOMO $\cong -5.9$ eV, valor de LUMO $\cong -2.8$ eV, con una brecha de energía de $\cong 3.1$ eV y densidad de $\cong 1.125$ g/cm³.

La patente del material sintetizado fue lograda por el equipo de trabajo de H. Tokailin, H. Higashi, and C. Hosokawa, *U.S. Patent No. 513,063,0 (1992)*.

Ellos mismos (Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995) construyen el primer dispositivo OLED usando el material orgánico DPVBi como capa emisora en la región del azul con la arquitectura que se aprecia en la figura 1-10.

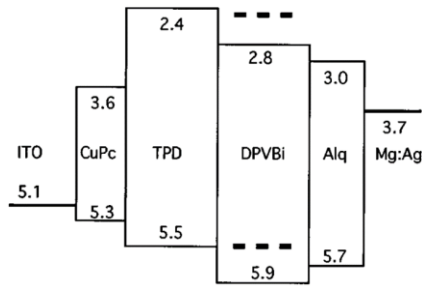


Figura 1-9. Diagrama de energía de dispositivos EL multicapa. Los niveles de energía de los dopantes se muestran con líneas discontinuas. (Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)

El espectro de EL para dispositivos con capa emisora dopada es reportado en ese mismo artículo (Figura 1-10). Concluyen que la excitación del dopante es generada por la transferencia de energía de las moléculas del DPVBi a los dopantes. También anuncian la durabilidad de los dispositivos bajo una corriente constante de conducción en nitrógeno seco con un tiempo de vida de 500 h y una luminancia inicial de 100 cd/m².

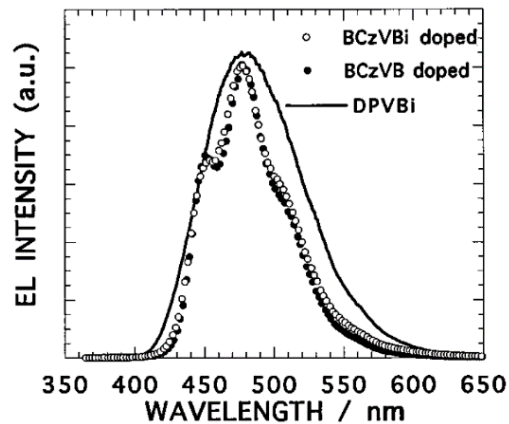


Figura 1-10. Espectro de EL para dispositivos multicapa comparado con el DPVBi. (Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)

En otro artículo posterior se usa el material orgánico DPVBi en un dispositivo OLED como capa emisora en la región del azul (Haskal, 1997) quien construye un dispositivo ITO/CuPc/NPB/DPVBi/Alq₃/Mg:Ag con una tasa de deposición para los materiales orgánicos de 2 Å/s y emisión en un área de 2 mm × 2 mm. Encontró una dependencia del espesor del DPVBi con el color de emisión. Y concluye que la movilidad de cargas en Alq₃ es 3.4 ± 0.2 veces mayor que del DPVBi.

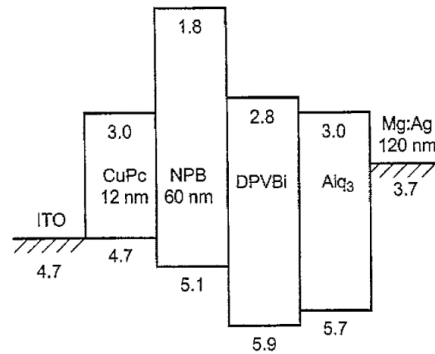


Figura 1-11. Diagrama de energía de dispositivos orgánicos emisores de luz. (Haskal, 1997)

Haskal concluye en su trabajo que la movilidad de huecos en el NPB tiene al menos 2 órdenes de magnitud más que de electrones en Alq₃, llegando a la conclusión de que el corrimiento del voltaje observado (figura 1-12) no se debe al transporte de huecos en el CuPc y NPB sino en función del espesor de la capa de DPVBi.

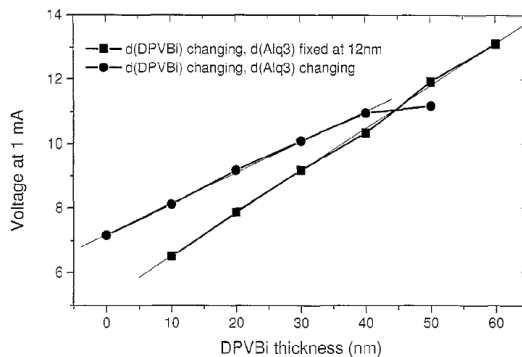


Figura 1-12. Voltaje a 1 mA (o 25 mA cm⁻²) para dispositivos con diferente espesor de ETL y EML. (Haskal, 1997, pág. 189)

En otro trabajo, la tesis doctoral titulada “*Device physics of organic light-emitting diodes*” de Sean E. Shaheen (Shaheen, 1999) abarca un amplio estudio del DPVBi en 2 dispositivos con estructura (ITO/TPD/DPVBi/ Al y para ITO/TPD/DPVBi/LiF/Al),

El capítulo 5 “*Enhancement of electron injection in a blue OLED*” toma el material DPVBi en la capa emisora en azul dentro de un dispositivo. Aquí es caracterizado todo el dispositivo usando el DPVBi.

El espectro EL para el dispositivo ITO/TPD/DPVBi/LiF/Al se muestra en la figura 1-14 con un pico máximo en la posición de 476 nm y un ancho completo a altura media FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum) de 78 nm. Se compara con el dispositivo ITO/TPD/DPVBi/Alq₃/Al, indicando que la capa de Alq₃ contribuye al espectro de emisión en el verde y tiene una eficiencia cuántica externa de 0.3%. El espectro de emisión tiene un pico en 482 nm y un ancho completo a altura media de FWHM = 87 nm.

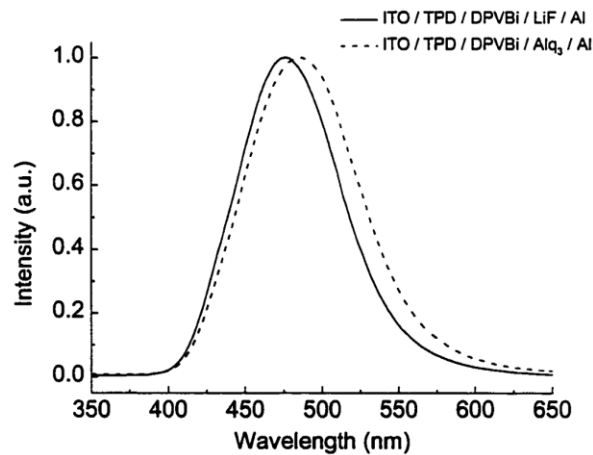


Figura 1-13. Espectro de electroluminiscencia para los dispositivos ITO/TPD/DPVBi/LiF/Al (línea sólida) y ITO/TPD/DPVBi/Alq₃/Al (línea discontinua). (Shaheen, 1999)

En el mismo artículo se encuentra una tabla “*Table B-1. Luminous flux conversion factor for common emission materials* (Shaheen, 1999, pág. 131)”. En esta relación encontramos estudios independientes para el DPVBi y el Alq₃, entre otros materiales, de pico de emisión de 473 nm y 524 nm respectivamente (Figura 1-13).

Estos son los artículos pioneros en el uso del DPVBi como capa emisora en la región del azul en la tecnología con dispositivos OLED. A continuación, se presenta un recuento de artículos posteriores que indican estudios del material orgánico DPVBi en su morfología, medición del HOMO y LUMO, fotoluminiscencia, otras propiedades ópticas y dispositivos que contienen al DPVBi como capa emisora en OLEDs.

1.5.3.1 Morfología

Muy pocos artículos reportan en detalle la morfología del material orgánico. Para el caso del DPVBi se ha indicado que es degradable al ambiente como muchos otros materiales orgánicos, pero no hay mucho detalle en este aspecto.

A continuación, se presentan algunos reportes en morfología del material que se encontró en la búsqueda hasta la fecha actual.

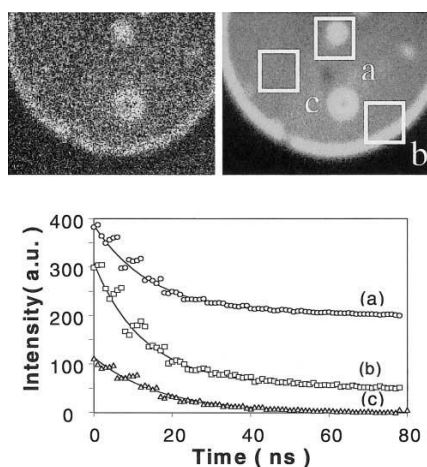


Figura 1-14. Imagen superior izquierda; el patrón de brillo de la superficie emisora de un OLED con DPVBi en funcionamiento estable. Imagen superior derecho; el brillo del pico. Imagen inferior: la disminución de la emisión en los tres cuadros de la imagen de la derecha. El islote (a) y borde (b) juntos requirieron 2 tiempo de vida, con (a) $t_1=14.7$ ns, $t_2=435$ ns y (b) $t_1=11.7$ ns, $t_2=28$ ns. El cuadro (c) tiempo de decaimiento $t_1=16.9$ ns. V. (Savvate'ev, y otros, 2001, pág. 226)

La figura 1-14 muestra una imagen de la superficie emisora de un dispositivo OLED con DPVBi en funcionamiento. Acá se aprecia un estudio de la emisión del dispositivo desde una propiedad morfológica.

En el trabajo investigativo de Wu y sus colaboradores se menciona la estabilidad morfológica de materiales orgánicos mediante microscopía. La figura 1-15 muestra los microgramos ópticos dependientes del tiempo de una película de DPVBi depositada al vacío. Las grietas y agujeros estaban presentes en la película después de su depósito al ambiente durante 30 minutos. Dos días después, toda la película parecía haber

cristalizado. Cuando es calentado a 85 °C el cambio morfológico es observado en menos de un minuto. (Wu, y otros, 2005).

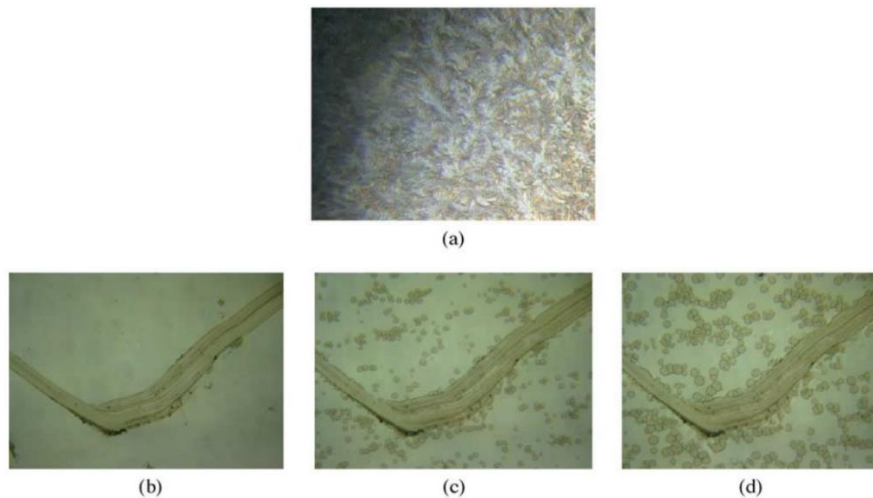


Figura 1-15. Microgramos ópticos de una película de **DPVBi** (a) mantenido a temperatura ambiente por 2 días, o calentado a 85 °C por (b) 30 s; (c) 120 s; o (d) 240 s. se creó un scratch con el propósito de proporcionar contraste. (Wu, y otros, 2005)

En un trabajo posterior (Othman, Salleha, & Mat, Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers, 2006) reportan otro trabajo con películas delgadas usando el material DPVBi que fueron depositadas por evaporación térmica a 2.5×10^{-5} mbar y con una tasa de deposición controlada a 0.5-1.0 Å/sec. El espesor del DPVBi se fijó en 56 nm. Se fabricaron cuatro dispositivos diferentes con las siguientes estructuras:

- Device A: ITO/DPVBi/Al
- Device B: ITO/PEDOT:PSS/DPVBi/Al
- Device C: ITO/PVK/DPVBi/Al
- Device D: ITO/CuPc/PVK/DPVBi/Al

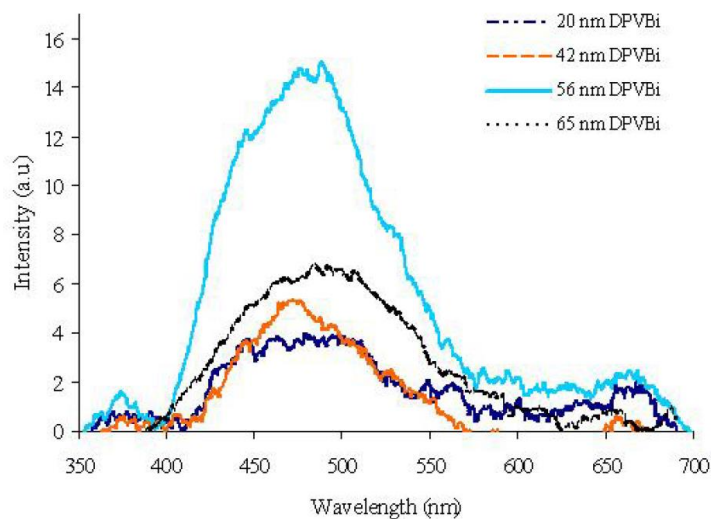


Figura 1-16. Intensidades de electroluminiscencia de los dispositivos ITO/PVK/DPVBi/Al con variación del espesor de DPVBi. (Othman, Salleha, & Mat, Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers, 2006)

Los dispositivos con un espesor de 56 nm y 65 nm mostraron mejores propiedades en el diodo. La intensidad de EL de los dispositivos incrementa con el cambio de espesor de la capa de DPVBi hasta que alcanza una intensidad óptima en 56 nm de espesor de DPVBi. La capa más delgada de DPVBi muestra menos recombinación electrón-hueco en la zona del DPVBi. (Othman, Salleha, & Mat, Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers, 2006)

En el trabajo de Bang y colaboradores es el único que menciona la temperatura a la que se depositó el material en el sustrato, siendo 27 °C e indicando la presión de alto vacío de 5×10^{-8} Torr. Adicionalmente indica el proceso de limpieza y preparación del dispositivo y la tasa de deposición de las capas orgánicas (incluyendo DPVBi) aproximadamente entre 0.1 y 0.5 Å/s. (Bang, y otros, 2006).

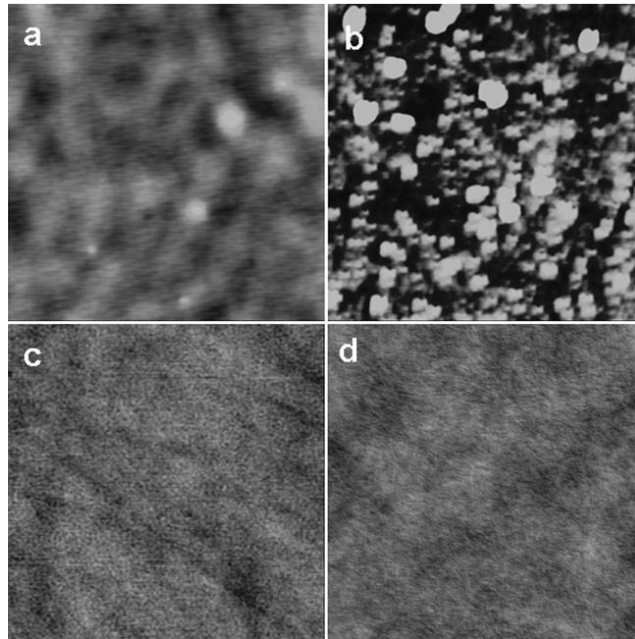


Figura 1-17. Imágenes de AFM mostrando áreas de 5×5 nm de películas de DPVBi y TDPVBi evaporadas al vacío sobre ITO. a) Película de DPVBi evaporada en vacío. b) Película evaporada al vacío de DPVBi depositada a 90 °C durante 10 minutos. c) Película de TDPVBi evaporada en vacío. d) Película evaporada al vacío de TDPVBi depositada a 90 °C durante 1 hora. La escala vertical es de 10 nm. (Liu, y otros, 2008)

En el trabajo de Yang, Chang y otros del 2008 indican con algo de detalle el proceso de fabricación de las películas depositadas desde la limpieza. Ellos indican que, la superficie del ITO fue limpiada con un solvente orgánico y luego secada usando nitrógeno gaseoso altamente puro. Todos los materiales orgánicos fueron evaporados a una tasa de deposición de 0.06 a 0.1 nm/s en un alto vacío del orden de 10^{-6} Torr para prevenir que la humedad atmosférica y el oxígeno penetren en la cámara durante el proceso de depósito de los materiales. (Yang, Chang, Hong, & Huang, 2008)

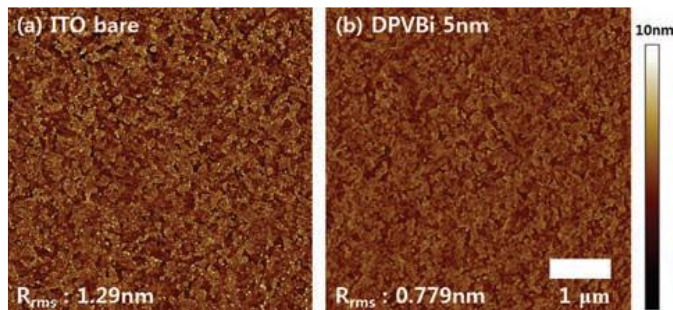


Figura 1-18. Topografía AFM (modo tapping) de (a) DPVBi sin superficie de ITO y (b) DPVBi sobre ITO. (Yun, Park, & Chung, 2013, pág. 2168)

En la figura 1-18 se muestra un resultado importante y útil para el desarrollo del presente trabajo de investigación. En la imagen de AFM hay una muestra de ITO sin DPVBi y otra de ITO con DPVBi. Aquí se menciona que se aprecia homogeneidad y una rugosidad baja de ~1 nm. Yun y otros concluyen que este resultado implica que se puede excluir aproximadamente cualquier problema morfológico como una razón del rendimiento mejorado de OLED con DPVBi. Excluyendo los factores morfológicos, la dependencia observada de la tensión de operación del dispositivo y la eficiencia de la corriente en el espesor de HIL puede relacionarse con el cambio de las barreras de energía entre el ánodo y la capa de emisión. (Yun, Park, & Chung, 2013)

Finalizando la búsqueda aparece el artículo de Kim y colaboradores que menciona el valor de alto vacío al cual deposita las capas orgánicas con 1.0×10^{-6} Torr por evaporación térmica y con una tasa de 0.1 \AA/s para hacer crecer la capa emisora de DPVBi. (Kim, y otros, 2010)

De esta búsqueda de propiedades morfológicas se puede decir que no hay mucha información y estudios acerca de la relación entre las propiedades morfológicas y la óptima fabricación de capas emisoras con DPVBi para ser utilizadas en dispositivos OLED. No hay valores establecidos de tasa de deposición para evaporar el material DPVBi y tampoco la temperatura ideal a la cual depositarlo sobre el sustrato, ni la relación que hay con la calidad de emisión o propiedades ópticas.

A pesar de la cantidad de estudios acerca de la relación entre el espesor de la capa emisora de DPVBi en dispositivos OLED y su funcionamiento, no hay precedentes acerca de estudios de la influencia de los parámetros de depósito (temperatura de depósito y tasa de deposición) ni la dependencia de la morfología (homogeneidad y cristalización) en el funcionamiento de dispositivos OLED usando el material orgánico DPVBi como capa emisora. Este trabajo hace un estudio detallado de lo mencionado anteriormente.

1.5.3.2 Medición del HOMO y LUMO

En el estudio de materiales orgánicos que cumplan algunas de las funciones en dispositivos OLED se encuentran generalmente valores de HOMO y LUMO muy distintos así se hable del mismo material. Es por ello que es necesario hacer una revisión de los valores de HOMO y LUMO que se reportan para el material orgánico DPVBi.

Pero antes, ¿cómo se miden estos valores? En la tesis doctoral de Anderson en 1997 titulada "*Characterization of organic/organic and organic/inorganic heterojunctions and their light-absorbing and light-emitting properties*" (Anderson, 1997) se hace la explicación de la medición del HOMO y LUMO por medio de Espectroscopía de fotoelectrones con ultravioleta (UPS, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Varios materiales orgánicos son estudiados incluyendo el DPVBi. Aquí se menciona que el DPVBi emite radiación azul bajo fotoexcitación.

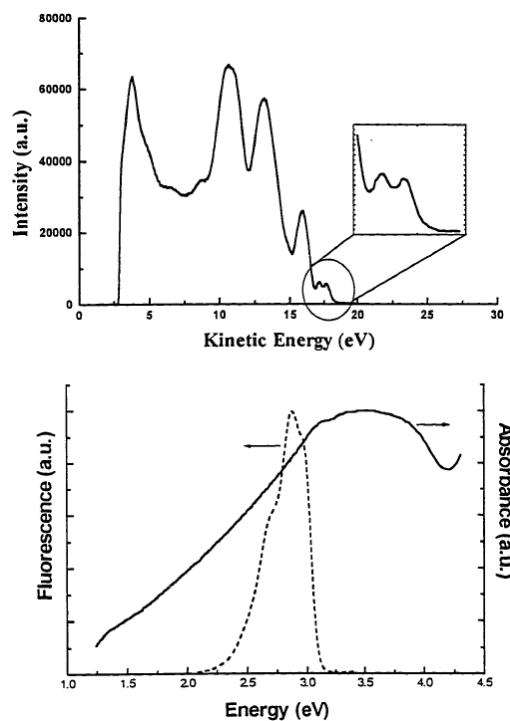


Figura 1-19. UPS (sobre Ag) y espectro óptico de DPVBi. (Anderson, 1997, pág. 138)

Anderson reporta el espectro UPS y el espectro óptico del DPVBi como se aprecia en la figura 1-19 que es extraída del documento de tesis doctoral. Indica para el DPVBi un potencial de ionización (IP) de 5.96 eV y HOMO de 6.27 eV, coincidiendo con el valor de IP con el reportado por (Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995). La absorbancia máxima ocurre en 354 nm (3.50 eV) y la fotoluminiscencia (PL) en 430 nm (2.88 eV) para el DPVBi. El pico de EL es el mismo que el de PL (Anderson, 1997). Adicionalmente, la fosforescencia visible del DPVBi es relativamente corta.

Siguiendo con la búsqueda de valores reportados de HOMO y LUMO para el material DPVBi, se encuentra que en la tabla "Table 1. Parameters for the numerical simulation of the singlet exciton distribution. The most important parameters are the mobilities and energy levels. (Cheon K.-O. , 2003, pág. 82)". Se reportan valores numéricamente simulados con valor de -2.8 eV para el LUMO y -5.9 eV para el HOMO.

En un trabajo posterior Wu y colaboradores reportan valores de HOMO de -5.59 eV y LUMO -2.41 eV y una brecha de energía óptica E_g^{opt} de 3.07 eV y band-gap electroquímico E_g^{el} de 3.18 eV. Estos valores fueron rescatados de la “Table 2. Electrochemical properties of *DPVSBF* and *DPVBi*” (Wu, y otros, 2005, pág. 289).

La siguiente tabla resume los valores típicos que se pueden encontrar del HOMO, LUMO y band-gap del material orgánico DPVBi en artículos de varias partes del mundo desde el año 1995.

Tabla 1. Resumen de valores de HOMO, LUMO y brecha de energía del DPVBi

Fuente	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Brecha de energía (eV)
(Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)	-5.9	-2.8	3.1
(Haskal, 1997)	-5.9	-2.8	3.1
(Anderson, 1997)	$-(6.27 \pm 0.15)$	-2.77	3.5
(Shaheen, 1999)	-5.9	-2.8	3.1
(Cheon K.-O. , 2003)	-5.9	-2.8	3.1
(Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)	-	-	2.98
(Wu, y otros, 2005)	-5.59	-2.41	3.18
(Fischer, y otros, 2006)	-5.9	-2.8	3.1
(Othman, Salleha, & Mat, Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers, 2006)	-5.9	-2.8	3.1
(Yang S. H., 2006)	-5.9	-2.8	3.1
(Choukri, y otros, 2006)	-5.9	-2.8	3.1
(Huang, Meen, Liao, & Su, 2009)	-5.9	-2.8	3.1
(Bang, y otros, 2007)	-5.9	-2.8	3.1

Fuente	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Brecha de energía (eV)
(Fukagawa, y otros, 2012)	-5.9	-2.9	3.0
(Yoon, y otros, 2014)	-5.9	-2.8	3.1
(Wu, Huang, & Yang, 2014)	-5.8	-3.0	2.8

La tabla 1 resume los resultados de la búsqueda en investigaciones alrededor del material orgánico DPVBi. Se puede concluir de la búsqueda que el valor promedio de HOMO es 5,9 eV y el valor que más se reporta es 5,9 eV. El valor promedio de LUMO es 2,8 eV y el valor que más es reportado es 2,8 eV. El valor de la brecha de energía en este caso es la diferencia entre los niveles de HOMO y LUMO con un valor promedio de 3,1 eV y el que más se repite es 3,1 eV. De estos resultados se puede afirmar que los valores de estos niveles de energía reportados para el DPVBi son:

HOMO: $(-5,9 \pm 0,1)$ eV

LUMO: $(-2,8 \pm 0,1)$ eV

Brecha de energía: $(3,1 \pm 0,1)$ eV

1.5.3.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del DPVBi se reportan desde el primer artículo mostrado anteriormente.

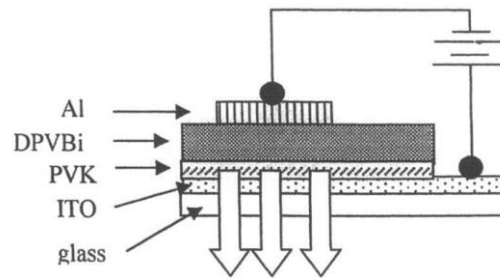


Figura 1-20. Dispositivo OLED doble capa con estructura ITO/PVK/DPVBi/Al. (Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)

Se encuentra el estudio de la absorción del DPVBi que fue evaporado sobre un sustrato de cuarzo que se resume en la siguiente figura.

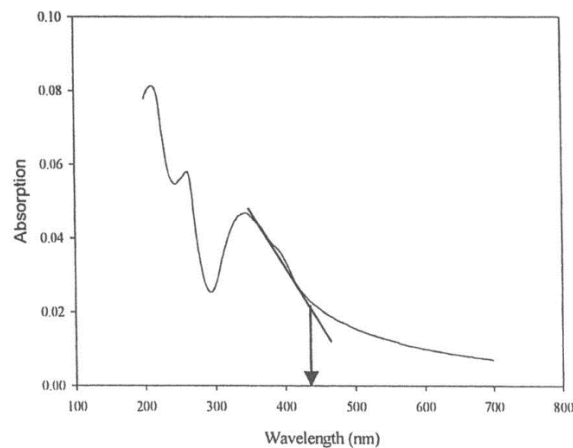


Figura 1-21. Espectro de absorción de una película delgada de DPVBi sobre un sustrato de cuarzo. (Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)

En este estudio se indica que el rendimiento del dispositivo depende del espesor de la capa emisora DPVBi. La capa más gruesa de DPVBi puede tener más espacio para que los electrones inyectados y los agujeros se recombinen para producir luz. Por lo tanto, la intensidad de la luz emitida es mayor. Así, el dispositivo con un espesor de 56 nm en la capa de DPVBi exhibe el mejor rendimiento cuando el voltaje de activación fue de 8.0 V y el pico de emisión de color azul fue de 483 nm. (Othman & Salleh, Blue organic light

emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)

Tabla 2. Resumen de valores de PL y EL del material DPVBi en la literatura

Fuente	PL ($\lambda_{m\acute{a}x} = \text{nm}$)	EL ($\lambda_{m\acute{a}x} = \text{nm}$)	Material (M) o Dispositivo (D)
(Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)	-	~475	D
(Anderson, 1997)	430	-	M
(Shaheen, 1999)	-	~470, ~475	D
(Spreitzer, y otros, 1999)	-	~465	M
(Cheon & Shinar, 2002)	460	-	M
(Cheon & Shinar, 2002)	445	-	D
(Xie, Hou, & Liu, 2003)	460	-	D
(Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)	-	483	D
(Wen, Lee, & Chen, 2005)	~445		M
(Wu, y otros, 2005)	444, 458		M
(Fischer, y otros, 2006)	-	~460	D
(Jou, Chiu, Wang, Wang, & Hu, 2006)	~445	-	M
(Bang, y otros, 2007)	-	455, 463	D
(Wu, Cheng, & Chou, 2007)	443		M
(Wang, Yu, Li, Tang, & Jiang, 2008)	448	-	M
(Yang, Chang, Hong, & Huang, 2008)	-	~465	D
(Huang, Meen, Liao, & Su, 2009)	-	460, 462, 468	D

Fuente	PL ($\lambda_{m\acute{a}x} = \text{nm}$)	EL ($\lambda_{m\acute{a}x} = \text{nm}$)	Material (M) o Dispositivo (D)
(Fukagawa, y otros, 2012)	~460	~460	M
(Lin & Chen, 2013)	-	436, 444, 448	D
(Petrova, Ivanov, & Tomova, 2014)	--	496, 497, 513, 522, 570, 572, 575	D
(Yoon, y otros, 2014)		~465	D
(Wu, Huang, & Yang, 2014)	-	456, 520	D
(Lu, Weng, Kao, Chu, & Juang, 2016)	~460	-	M

La tabla 2 muestra la gran variedad de resultados de PL y EL en tanto estudios del material DPVBi como dentro de un dispositivo OLED. Esta información determina el rango de resultados así:

$$\text{PL: } \lambda_{m\acute{a}x} = (450 \pm 10) \text{ nm}$$

$$\text{EL: } \lambda_{m\acute{a}x} = (465 \pm 15) \text{ nm}$$

El valor que más se reporta para PL es 460 nm y para EL es 465 nm. Esto indica que el dispositivo OLED emite en una longitud de onda más alta que la del material individual por PL.

1.5.3.4 Dispositivos que contienen DPVBi como capa emisora azul

A continuación, se hace un resumen de las investigaciones consultadas acerca de los dispositivos OLED que han sido estudiados que incluyen al DPVBi dentro de su estructura y en la mayoría de ocasiones se usa como capa emisora en la región del azul o del blanco.

Tabla 3. Resumen de dispositivos que contienen DPVBi

Estructura del dispositivo OLED	Autor(es), referencia bibliográfica
ITO/CuPC/TPD/ DPVBi /Alq ₃ /Mg:Ag	(Hosokawa, Higashi, Nakamura, & Kusumoto, 1995)
ITO/CuPc/TPD/ DPVBi /Alq/Mg:Ag	(Anderson, 1997)
ITO/CuPc/NPB/ DPVBi /Alq ₃ /Mg:Ag	(Haskal, 1997)
ITO/TPD/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Shaheen, y otros, 1998)
ITO/TPD/ DPVBi /Al ITO/TPD/ DPVBi /LiF/Al ITO/TPD/ DPVBi /Alq ₃ /Al	(Shaheen, 1999)
ITO/ CuPc/Spiro-TAD/ DPVBi /Alq ₃ /Ca	(Spreitzer, y otros, 1999)
ITO/CuPc/ α -NPB/ DPVBi /Alq ₃ /CsF/Al	(Cheon & Shinar, 2002)
ITO/NPB/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Xie, Hou, & Liu, 2003)
ITO/PVK/ DPVBi /Al	(Othman & Salleh, Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK., 2004)
ITO/CuPC/NPB/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Fischer, y otros, 2006)
ITO/ DPVBi /Al ITO/PEDOT:PSS/ DPVBi /Al ITO/PVK/ DPVBi /Al ITO/CuPc/PVK/ DPVBi /Al	(Othman, Salleha, & Mat, Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers, 2006)
ITO/NPB/ DPVBi / Alq ₃ :DCJTB/LiF/Al ITO/m-MTDATA/NPB/ DPVBi /Alq ₃ :DCJTB/LiF/Al	(Yang S. H., 2006)

Estructura del dispositivo OLED	Autor(es), referencia bibliográfica
ITO/CuPc/NPB/ DPVBi /Rubrene/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Choukri, y otros, 2006)
ITO/NPB/ DPVBi /BCP/Alq ₃ /LiF/Al ITO/NPB/ DPVBi /CBP/BCP/ Alq ₃ /LiF/Al	(Bang, y otros, 2007)
ITO/CuPc/α-NPB/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al ITO/CuPc/NPB:rubrene/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Geffroy, y otros, 2007)
ITO/CuPc/NPB/ DPVBi /(OcCz2CN) ₂ / DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Choukri, y otros, 2007)
ITO/CuPC/NPD/ DPVBi /Alq ₃ /CsF/Al	(Tian, y otros, 2007)
<ul style="list-style-type: none"> • Si/SiO₂/Ag/AgO₂/<i>m</i>-MTDATA/ NPB/DPVBi/Alq₃/LiF/Sm/Ag • Si/SiO₂/Ag/AgO₂/<i>m</i>-MTDATA/ NPB/DPVBi/Alq₃/LiF/Sm/Ag/BCP 	(Chen, Li, & Huang, 2008)
ITO/NPB/ DPVBi /TPBI/LiF/Al	(Liu, y otros, 2008)
ITO/NPB/CBP:(t-bt) ₂ Ir(acac)/ DPVBi /BCP/Alq/Mg:Ag	(Wang, Yu, Li, Tang, & Jiang, 2008)
ITO/NPB/LT-N421:C6/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al	(Yang, Chang, Hong, & Huang, 2008)
ITO/NPB/ DPVBi /Alq ₃ /Al ITO/NPB/DCJTb/ DPVBi /Alq ₃ /Al	(Huang, Meen, Liao, & Su, 2009)
ITO/TPD/ DPVBi /BCP/LiF/Al ITO/2-TNATA/NPB/ DPVBi /Alq ₃ /LiF/Al ITO/NPB/ DPVBi /TPBI/LiF/A	(Lin & Chen, 2013)
ITO/NPB/BCP/ DPVBi /CBP/Alq ₃ /LiF/Al ITO/NPB/BCP/ DPVBi /CBP/BPhen/LiF/Al ITO/NPB/BCP/ DPVBi /BCP/ DPVBi /CBP/BPhen/LiF/Al	(Chen, y otros, 2013)
ITO/PVK:TPD/ DPVBi /Zn(BTz) ₂ /Al ITO/PVK:TPD/ DPVBi /DCM/Zn(BTz) ₂ /Al ITO/PVK:TPD/DCM/ DPVBi /Zn(BTz) ₂ /Al	(Petrova, Ivanov, & Tomova, 2014)

Estructura del dispositivo OLED	Autor(es), referencia bibliográfica
ITO/NPB/DPVBi/Bphen/Liq/Al ITO/NPB/DPVBi/BAIq/DPVBi/Bphen/Liq/Al	(Yoon, y otros, 2014)
ITO/DPVBi/NPB/Alq ₃ /LiF/Al	(Yun, Park, & Chung, 2013)
ITO/NPB/DPVBi/TPBi/Alq/LiF/Al	(Wu, Huang, & Yang, 2014)

Nota: los dos puntos significan que el material está dopado. No se tiene en cuenta dispositivos donde el DPVBi sea material anfitrión para realizar dopado en este resumen de búsquedas.

La tabla 3 resume la búsqueda de dispositivos reportados que usen el material orgánico DPVBi en su arquitectura. Como se puede apreciar, el material orgánico DPVBi es ampliamente usado y estudiado en dispositivos OLED usado para ser capa emisora o como la combinación de otras capas. Incluso el DPVBi es ampliamente usado para hacer dispositivos que iluminen en el rango del blanco. Otros estudios no incluidos acá muestran como el uso del DPVBi en dispositivos OLED permiten la generación de otros colores diferentes al azul o el blanco.

De la revisión bibliográfica realizada hasta este momento queda claro que hay una relación directa entre la intensidad y el color de emisión con el espesor de la capa emisora de DPVBi en un dispositivo OLED. Este aspecto ha sido ampliamente estudiado como se mostró en los inicios del presente documento (capítulo 1.5). También se ha visto recientemente que en la síntesis del material en laboratorios la brecha de energía del DPVBi ha sido disminuida a valores cercanos a 2,8 eV. Lo anterior se puede notar en que los últimos registros de valores de niveles HOMO y LUMO y la diferencia entre ellos (brecha de energía) indica que la brecha de energía está por el orden de ~3,0 eV y en el último artículo reportado un valor de 2,8 eV.

2.Aspectos teóricos de los OLEDs

2.1 Procedimiento experimental

2.1.1 Síntesis del material DPVBi

El DPVBi (4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl) fue sintetizado y purificado como se reporta en la patente de Tokailin Higashi (Tokailin, Higashi et al. Alabama. 1992) con una preparación inicial de 4,4'-bis (bromometil) bifenilo por bromometilación de bifenilo. El DPVBi fue adquirido por el laboratorio 102 de nanoestructuras de física aplicada de la Universidad Nacional de Colombia.

2.1.2 Obtención, preparación y limpieza de sustratos

La fabricación de la capa emisora de luz se realiza sobre un sustrato de vidrio con dimensiones específicas de 10×15 mm. Los vidrios deben ser cuidadosamente tratados y cortados de tal manera que no afecte la posterior deposición del material sobre este.

La limpieza de los sustratos de vidrio es fundamental para la calidad de la película delgada que se desea obtener. Para lograr una buena limpieza se sigue la siguiente rutina:

- Cortar los vidrios con medidas de 10 mm ×15 mm.
- Limpiar con desengrasante y quitar el producto usando abundante agua desionizada.
- Durante 15 minutos colocar los sustratos de vidrio en ultrasonido en un recipiente con agua desionizada.

- Durante 10 minutos sumergir los sustratos de vidrio en acetona y dejarlos sumergidos en ultrasonido.
- Durante 10 minutos sumergir los sustratos de vidrio en alcohol isopropílico y dejarlos sumergidos en ultrasonido.
- Repetir los dos pasos anteriores hasta 3 veces, terminando con el baño en alcohol isopropílico.
- Hacer secado con nitrógeno gaseoso.
- Nuevamente, durante 15 minutos colocar los sustratos de vidrio en ultrasonido en un recipiente con agua desionizada.
- Hacer secado con nitrógeno gaseoso.
- Terminar de secar calentando los sustratos de vidrio usando un horno a 100 °C durante 10 a 15 minutos.

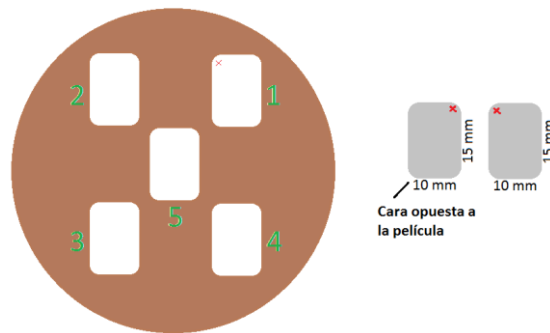


Figura 2-1. Posición de los vidrios en el porta sustratos.

Para terminar con la preparación de los sustratos, se deben colocar correctamente en el portasustratos diseñado para la cámara de vacío. La figura 2-2 muestra el portasustratos por su cara superior por donde va a incidir el material. Por lo tanto, los vidrios deben seguir las reglas que indican la figura para fácil manejo después de realizada la película delgada.

2.1.3 Deposición de películas delgadas de DPVBi por evaporación térmica

El laboratorio 102 de la Universidad Nacional del Departamento de Física cuenta con su propia cámara de alto vacío. La figura 2-2 ilustra las partes de la máquina que cuenta con 4 evaporadores para realización de dispositivos OLED. Por ello, es que se debe tener cuidado con la preparación de los sustratos ya que debe coincidir para seguimiento del proceso.

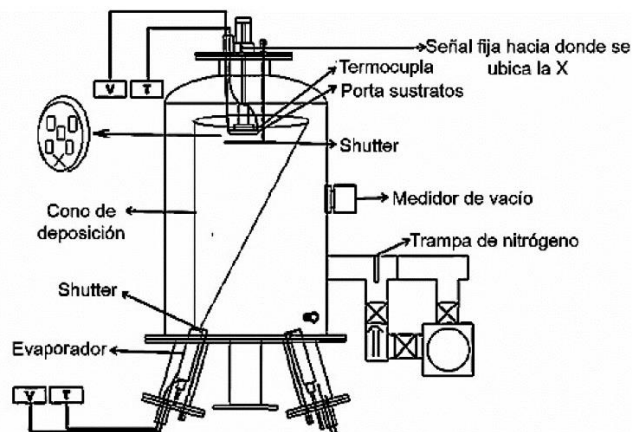


Figura 2-2. Cámara de alto vacío con evaporadores de material orgánico

El material orgánico DPVBi se coloca en uno de los evaporadores de tal manera que la zona del cono de deposición coincida con el portasustratos.

La cámara usa una difusora con una trampa de nitrógeno líquido o una bomba turbomolecular con la cual se busca llegar a alto vacío (5×10^{-6} mbar) que se mide con un medidor de presión adaptado a la cámara.

Una vez con las condiciones de vacío alcanzadas óptimamente, se calienta el material aplicando una diferencia de potencial generando una corriente eléctrica al evaporador que la contiene. Este proceso se realiza con una fuente de voltaje que se gradúa manualmente o sistematizado hasta alcanzar una temperatura de evaporación, evidenciada cuando un oscilador de cuarzo marque una tasa de deposición. Esta temperatura y tasa deben

permanecer constantes para empezar la deposición de la película delgada sobre el sustrato.

El objetivo de la deposición es variar parámetros de deposición tales como la tasa de depósito medida en Å/s, la temperatura (°C) de evaporación del material y la temperatura del sustrato (°C). El control de la temperatura del sustrato permite mejorar la adhesión del material al sustrato por lo cual es un parámetro importante en este estudio ya que mejora las características morfológicas de la película delgada.

2.1.4 Estudio de las películas depositadas de DPVBi por espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman apenas empezó a ser utilizada por los químicos cuando se pudo disponer de los rayos láser en los años sesenta, lo cual facilitó la obtención de espectros. En los años recientes la espectroscopía Raman se ha vuelto una herramienta de rutina gracias a los rayos láser, los detectores en serie y la disponibilidad de instrumentos modernos comerciales de costo moderado. (Skoog, Holler, & Crouch, 2007)

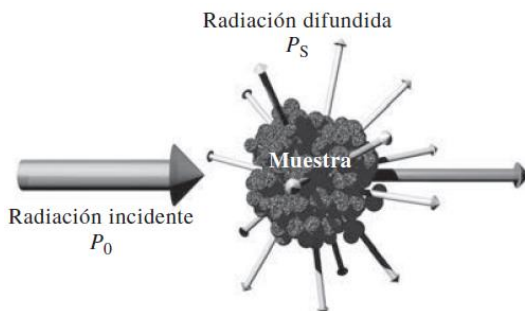


Figura 2-3. Dispersión inelástica en la espectroscopía Raman

La figura 2-3 muestra que cuando la radiación incidente de frecuencia ν_{ex} choca con la muestra, las moléculas excitadas de ésta pasan de uno de sus estados vibracionales fundamentales a uno superior llamado estado virtual.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el

espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado.

Los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro apropiado, como se ilustra en la figura 2-4.

La radiación de rayo láser se dirige hacia la celda de la muestra. La dispersión Raman se mide por lo regular en ángulos rectos para evitar ver la fuente de radiación. Un selector de longitud de onda aísla la región del espectro deseada. El transductor convierte la señal Raman en una señal eléctrica proporcional que es procesada mediante el sistema de datos de la computadora. (Skoog, Holler, & Crouch, 2007)

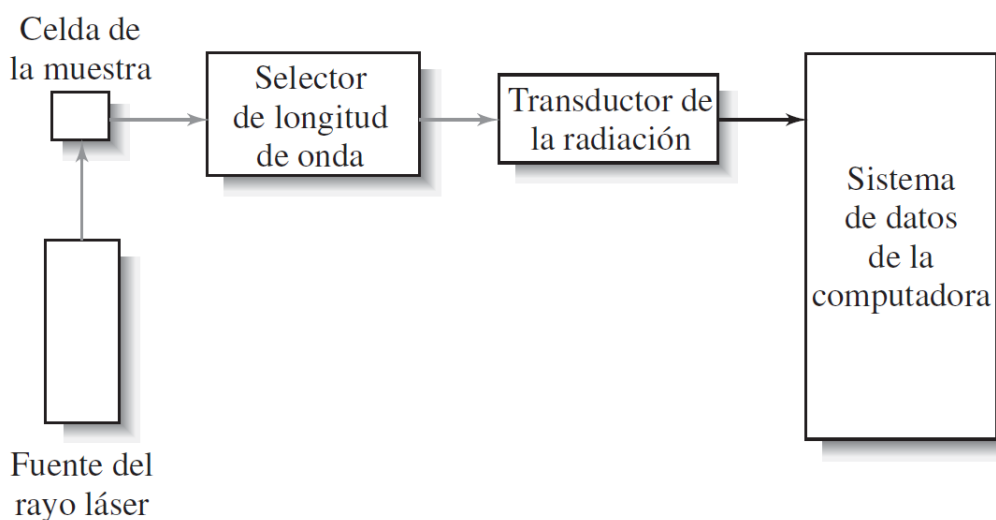


Figura 2-4. Diagrama de bloques de un espectrómetro Raman.

Los espectros Raman son semejantes a los espectros de infrarrojo en cuanto a que presentan regiones útiles para la detección de grupos funcionales y regiones de “huella dactilar” que permiten identificar compuestos específicos. Los espectros Raman proporcionan más información acerca de ciertos tipos de compuestos orgánicos que los correspondientes espectros de infrarrojo. (Skoog, Holler, & Crouch, 2007)

Se realiza el análisis para el DPVBi por medio de espectroscopía Raman. Este estudio ya se había realizado en este grupo de investigación en una tesis anterior (Forero Torres, 2015) que analizaba propiedades estructurales del DPVBi que concluye que el material usado sí corresponde al DPVBi y que así el material se encuentre cristalizado mostrará los mismos picos característicos, pero más intensos.

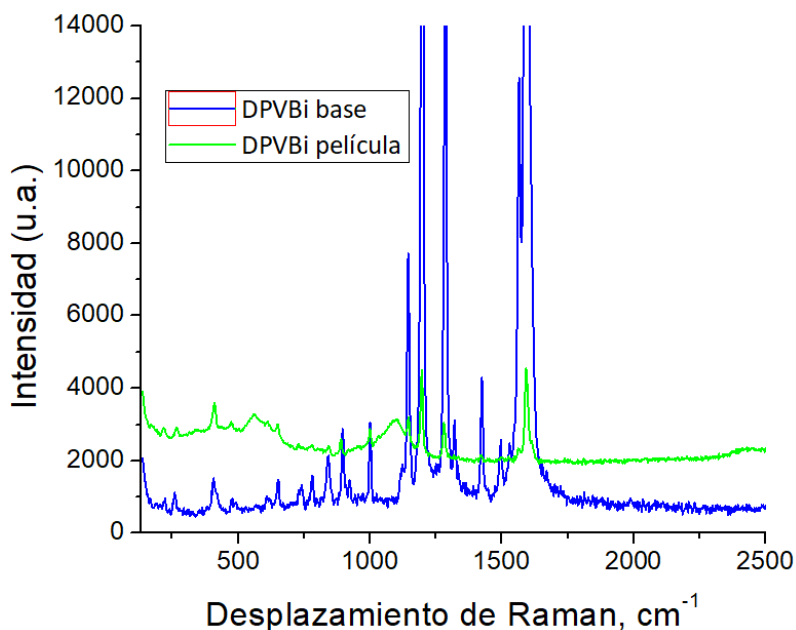


Figura 2-5. Espectroscopía de Raman para el DPVBi

La figura 2-5 indica que el material orgánico, que se usa en el laboratorio para hacer esta investigación, corresponde efectivamente al DPVBi. Lo anterior, se deduce de la coincidencia de picos con la base del material (DPVBi línea azul) y la obtenida por espectroscopía Raman de la película nanométrica depositada (DPVBi línea verde).

3. Resultados experimentales

A continuación, se presentan los resultados experimentales producto de muchas deposiciones del material DPVBi con la técnica de evaporación térmica en alto vacío. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y fueron estudiadas casi de inmediato.

3.1 Película delgada semiconductor orgánica de DPVBi

Como ya se mencionó anteriormente, los sustratos de vidrio son previamente preparados con el método de limpieza indicado. Una vez puestos en el portasustratos dentro de la cámara, se dispone a alcanzar alto vacío hasta una presión de 5×10^{-6} mbar y se empieza con la evaporación térmica del material orgánico DPVBi.

Una vez depositada la película delgada, se determinan y estudian las propiedades morfológicas y ópticas de las películas semiconductoras orgánicas hechas con el material DPVBi. Para esto es importante que las condiciones de ambiente en que se mantengan los dispositivos después de construidos sean apropiadas ya que la degradación afecta la homogeneidad de las películas.

Cada muestra se realizó tratando de mantener constante el espesor de la película delgada de DPVBi variando la tasa de deposición (Angstrom por segundo, Å/s) y también la temperatura de depósito (temperatura en °C del sustrato). A continuación, se muestra en la tabla 4 las diferentes muestras realizadas y que fueron estudiadas.

Tabla 4. Muestras fabricadas del material DPVBi.

Nombre muestra	Tasa (Å/s) ± 0,1 Å/s	Temperatura (°C) ± 1 °C	Espesor (nm) ± 5 nm
D63	0,4	26 (ambiente)	150
D64	0,6	26 (ambiente)	161
D45	0,8	24 (ambiente)	152
D43	1,0	24 (ambiente)	160
D60	0,4	40	150
D61	0,6	40	155
D46	0,8	40	150
D65	1,0	40	157
D52	0,4	60	160
D51	0,6	60	158
D48	0,8	60	152
D50	1,0	60	150
D57	0,4	75	148
D67	0,6	75	158
D58	0,8	75	150
D59	1,0	75	150

La tabla 4 resume que la variación de la tasa de deposición se hizo desde 0,4 Å/s hasta 1,0 Å/s variando las temperaturas de depósito desde ~24° C (ambiente), 40 °C, 60 °C y 75 °C. La deposición del material se hace por evaporación térmica en alto vacío del 5×10^{-6} mbar. La temperatura ambiente varió debido a cambios climáticos dependientes del día de depósito.

3.2 Influencia de la temperatura de depósito y la tasa de depósito en las propiedades morfológicas del DPVBi

Las películas delgadas de semiconductores orgánicos usados en dispositivos OLED deben contar con homogeneidad y uniformidad para un mejor acople con otras capas y calidad de la luz emitida (Chamorro Posada, Martín Gil, Martín Ramos, & Navas Gracia, 2008). El

sensor de cuarzo con el que cuenta la cámara de alto vacío permite regular el espesor que se desea deposita. Como el material se deposita por primera vez, entonces debe hacerse una corrección al espesor determinando el factor Tooling (T_o). Este factor se ajusta realizando una evaporación de prueba con un espesor esperado d_i y un Tooling inicial $T_{o_{inicial}}$. Una vez depositada la película, se lleva a un perfilómetro o un microscopio de fuerza atómica (AFM) para medir el espesor medio de la película depositada. De esta manera se puede obtener el Tooling correcto con la siguiente expresión:

$$T_{o_{correcto}} = T_{o_{inicial}} \left(\frac{d_{medido}}{d_i} \right)$$

Si el factor Tooling no se ha realizado antes entonces $T_{o_{inicial}} = 1$. De lo contrario se debe ajustar para encontrar el Tooling correcto.

Una vez que el factor Tooling es el correcto, las medidas de espesor serán confiables y entonces se podrá empezar con la caracterización de la película delgada hecha con DPVBi.

Para comenzar, ya se ha mencionado el uso del perfilómetro en la medida del espesor, pero también este instrumento permite la medida de la rugosidad. El perfilómetro, está compuesto por una punta fina con un radio 12.5 μm , la cual presiona la superficie a medir (ver Figura 3-1) con una fuerza del orden de μN , moviéndose sobre la superficie una longitud de barrido horizontal. El movimiento vertical de la punta, que es consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada a través de un sistema de cómputo. La resolución lateral, la cual viene determinada por el radio de la punta es del orden de 0,5 μm . Mientras que la resolución vertical alcanza el orden de los 0,5 nm.

Los espesores de las muestras se midieron en un perfilómetro mecánico Dektak 150 Veeco de radio de punta de 12.5 μm , aplicándose una fuerza de $\sim 2,0 \mu\text{N}$ sobre la superficie de la muestra y una longitud de barrido horizontal diferente dependiendo de cada muestra.

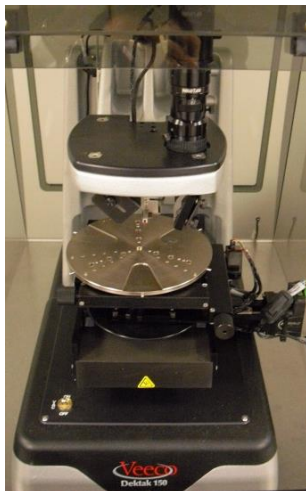


Figura 3-1. Foto perfilómetro U. Nacional de Colombia. Dektak 150 - Veeco

De esta manera, se usa el perfilómetro para determinar el espesor de la película y observar homogeneidad de la muestra, entendiendo las limitaciones que tiene usar este instrumento sobre películas delgadas semiconductoras que se degradan fácilmente al ambiente y que posiblemente la aguja afecte la estructura misma.

Para complementar el estudio morfológico se hace uso del microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes tomadas del SEM (Microscopio Tescan Vega 3 SBU) fueron realizadas en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia (ver figura 3-2).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un fino haz de electrones, acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30kV y que permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras (por EDX) produciendo imágenes de alta resolución (de hasta 3 nm). El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz de electrones con la muestra produce diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.), que son recogidas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.



Figura 3-2. Microscopio Tescan Vega 3 SBU.⁴

Se hace un estudio del efecto de la tasa de deposición y la temperatura de depósito sobre la homogeneidad de la película delgada analizando las imágenes del SEM y datos recogidos del perfilómetro.

Se analizaron en total 16 muestras en 4 grupos en los cuales se varió la temperatura desde temperatura ambiente ~ 24 °C hasta 75 °C pasando por 40 °C y 60 °C. También se varió la tasa de depósito pasando por 0,4 Å/s, 0,6 Å/s, 0,8 Å/s y finalmente 1,0 Å/s.

Lo que se busca encontrar en las imágenes es uniformidad y homogeneidad en la película y evitar la formación de estructuras cristalinas (cristalización) u otros factores que mal formen la estructura como por ejemplo la humedad o efectos de reevaporación. Así se determinará la tasa o las posibles tasas a una temperatura o temperaturas óptimas para la fabricación de películas delgadas emisoras en la región del azul usando el material DPVBi.

⁴ Foto tomada de internet <http://ciencias.bogota.unal.edu.co/departamentos/fisica/servicios-de-extension/laboratorios-y-taller/microscopia-electronica-de-barrido/>

La primera tanda de la tabla 3 muestra la realización de muestras a temperatura de depósito de ~ 24 °C (ambiente). Las muestras fueron llevadas al SEM y al perfilómetro para medir su espesor.

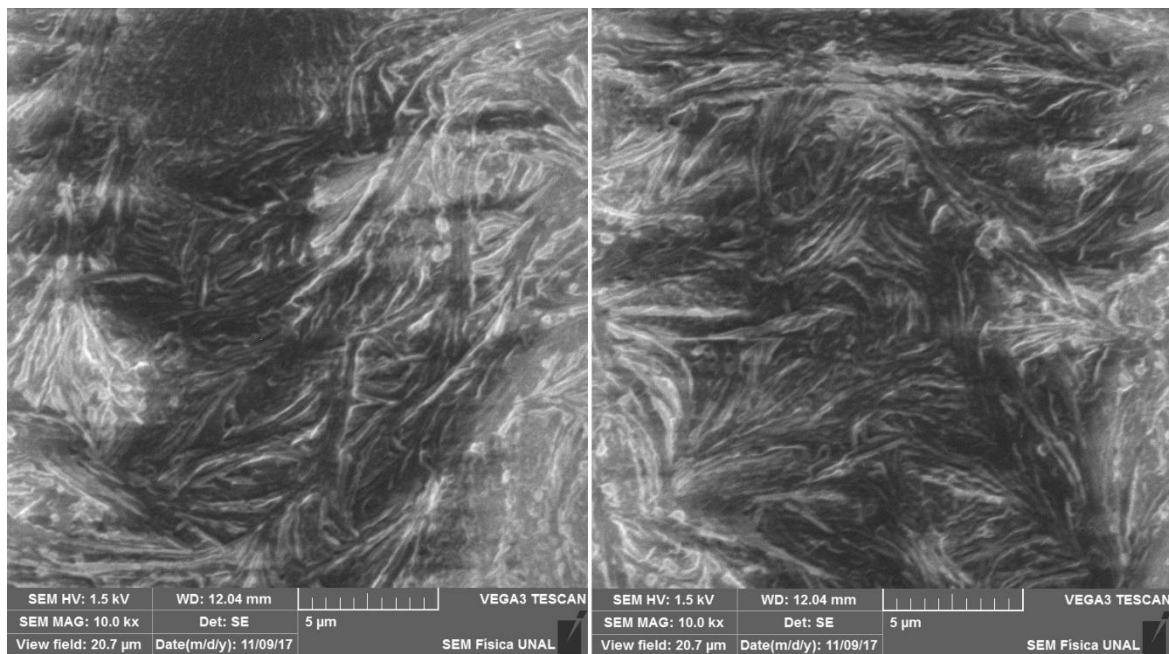


Figura 3-3. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de 24 °C.

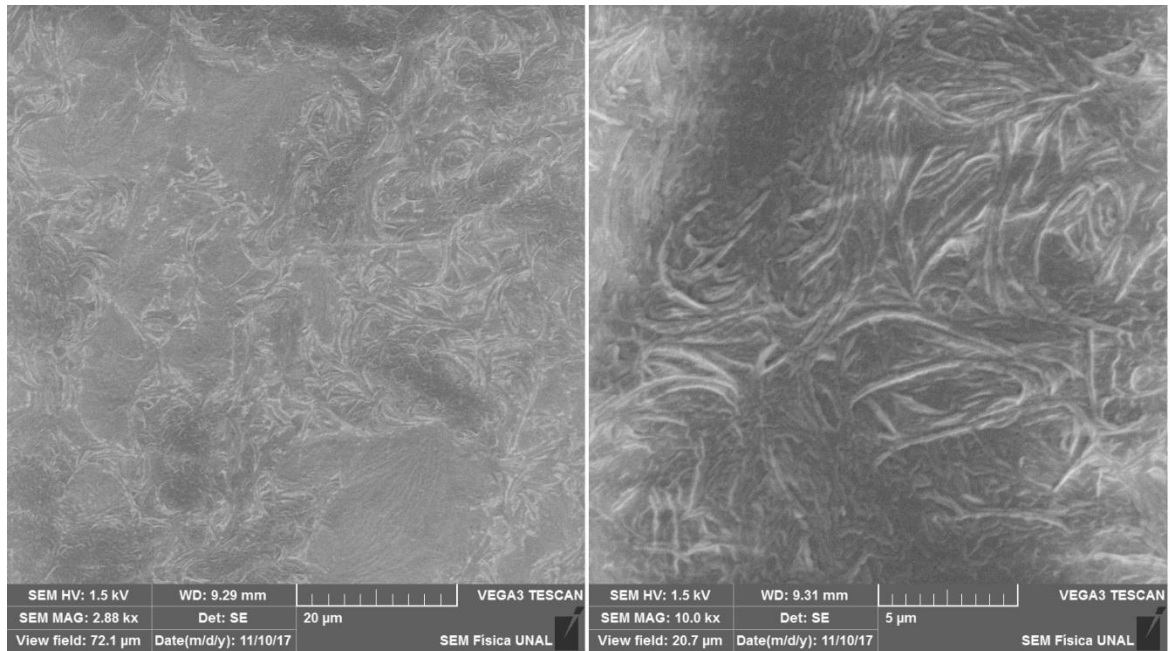


Figura 3-4. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

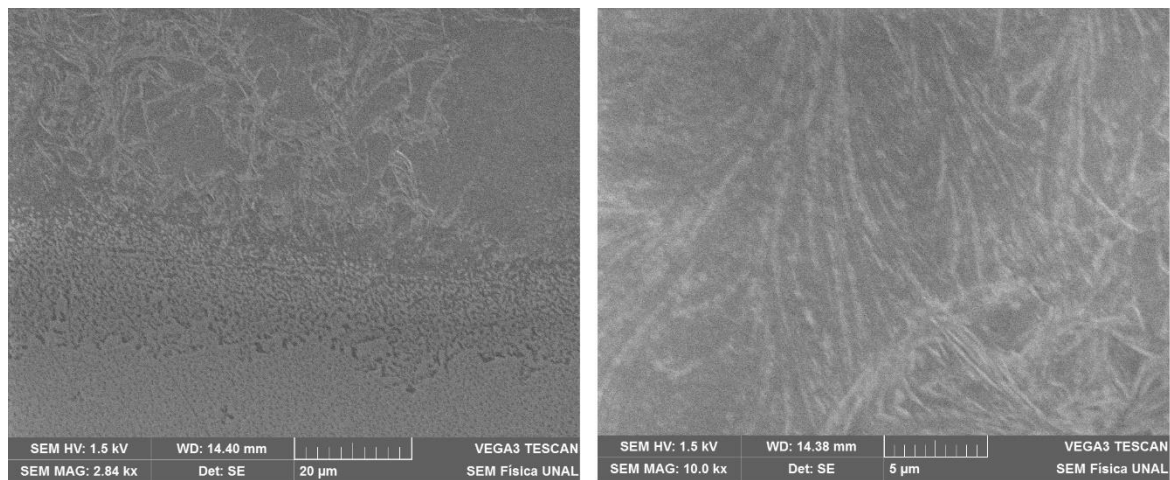


Figura 3-5. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

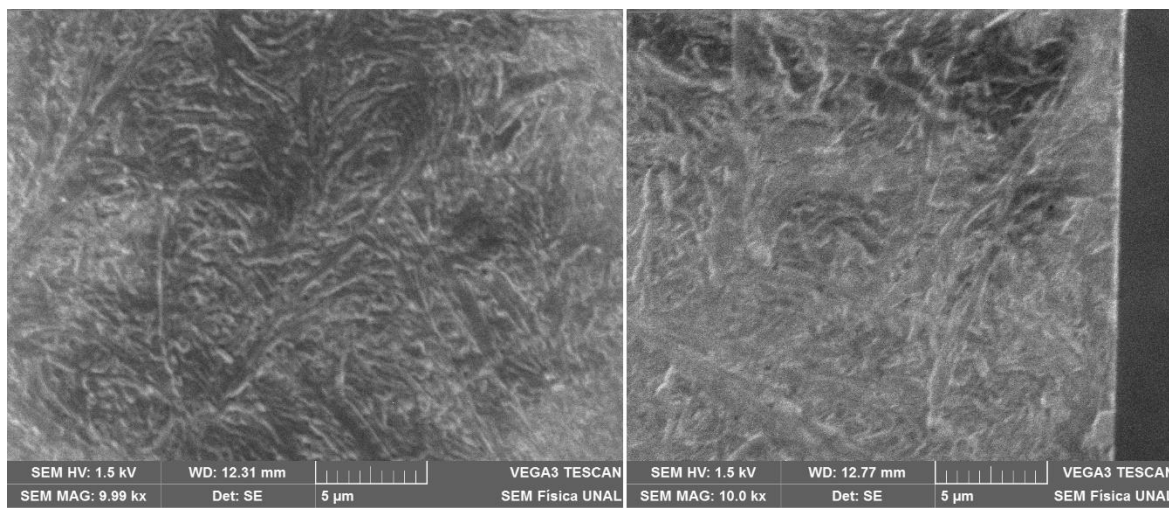


Figura 3-6. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $1,0 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las figuras 3-3, 3-4, 3-5 y 3-6 muestran zonas de la película en las que se aprecia la formación de estructuras que han sido relacionadas en otros trabajos con procesos de cristalización del material. Para las tres primeras tasas no se observan variaciones apreciables, mientras que a la tasa de $1,0 \text{ \AA/s}$ se observa la formación de cavidades, probablemente debidas a que la tasa para este tipo de material es alta y las moléculas de DPVBi no alcanzan a reacomodarse sobre la superficie del sustrato.

Probablemente, a esta temperatura las películas son bastante porosas y el efecto de la humedad hace que el proceso de cristalización del compuesto sea más efectivo. Se requiere de estudios adicionales para llegar a una conclusión más precisa.

La aparición de estas estructuras evidencia que la temperatura de depósito ambiente no es óptima para la fabricación de capas emisoras con el material orgánico DPVBi.

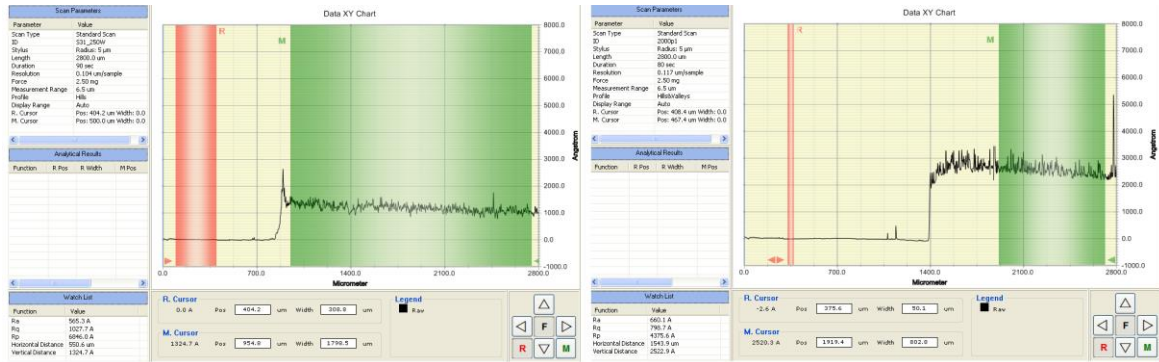


Figura 3-7. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 24 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s

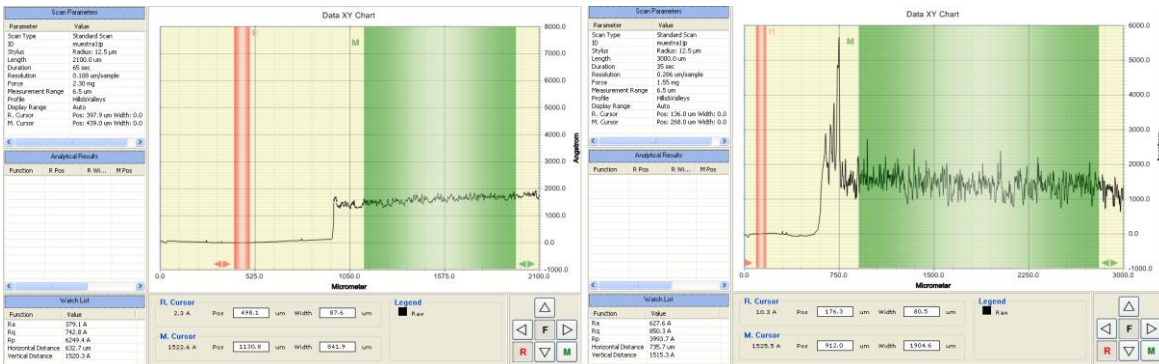


Figura 3-8. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 24 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s

Las Figuras 3-7 y 3-8 muestran imágenes del perfilómetro con el que se determina el espesor de las capas y aunque muestra poca rugosidad en algunas, sigue siendo un parámetro no óptimo para la fabricación de las capas emisoras con DPVBi.

La segunda tanda de la tabla muestra la realización de muestras a temperatura de depósito de 40 °C. Las muestras fueron llevadas al SEM y al perfilómetro.

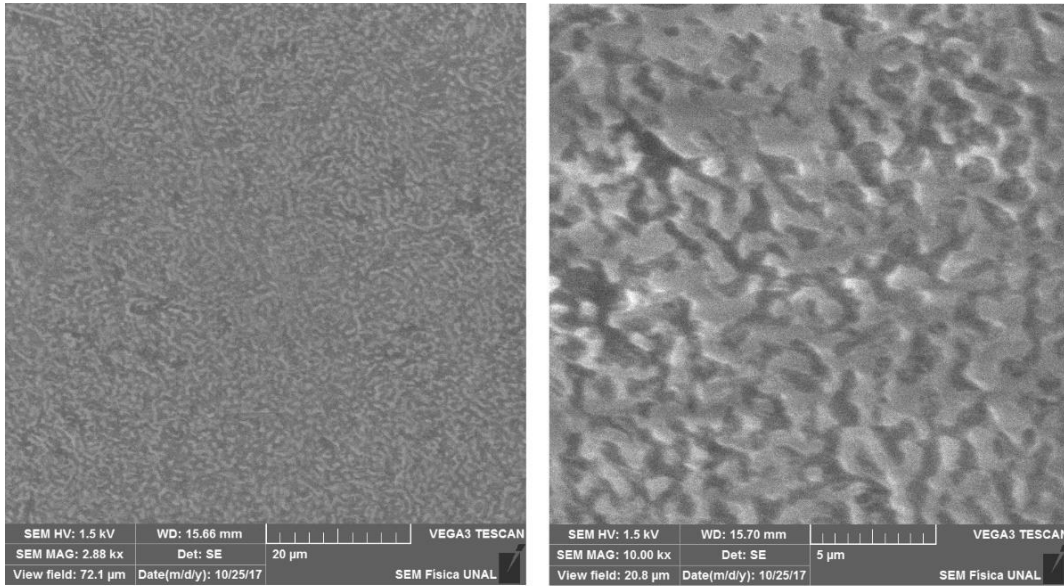


Figura 3-9. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

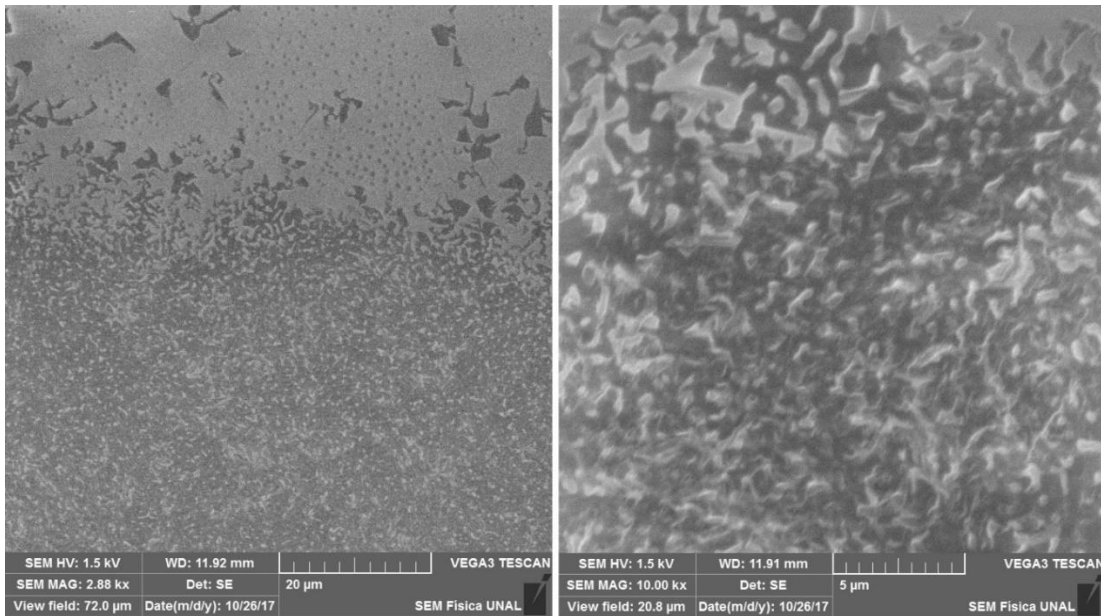


Figura 3-10. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

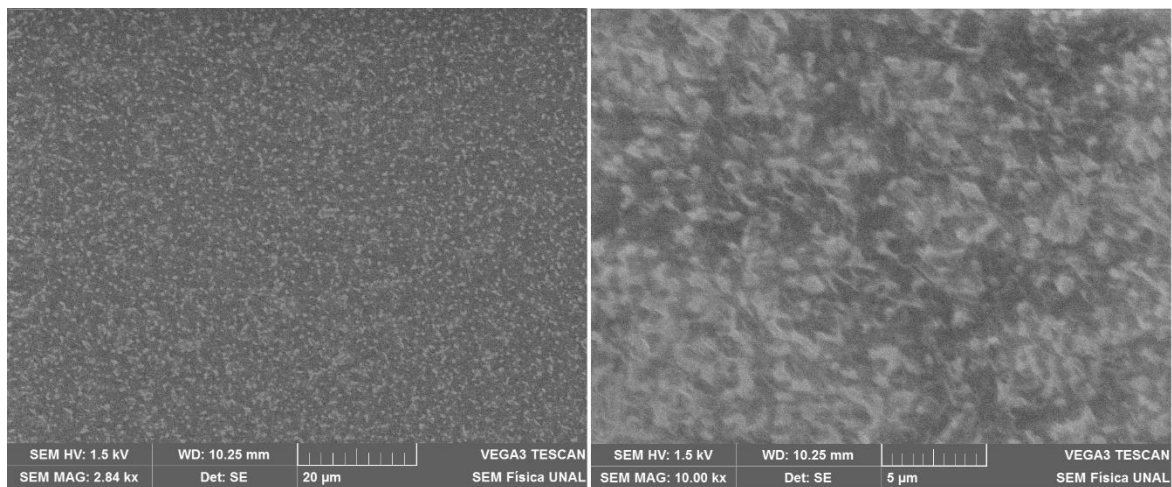


Figura 3-11. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,8 Å/s a una temperatura de 40 °C.

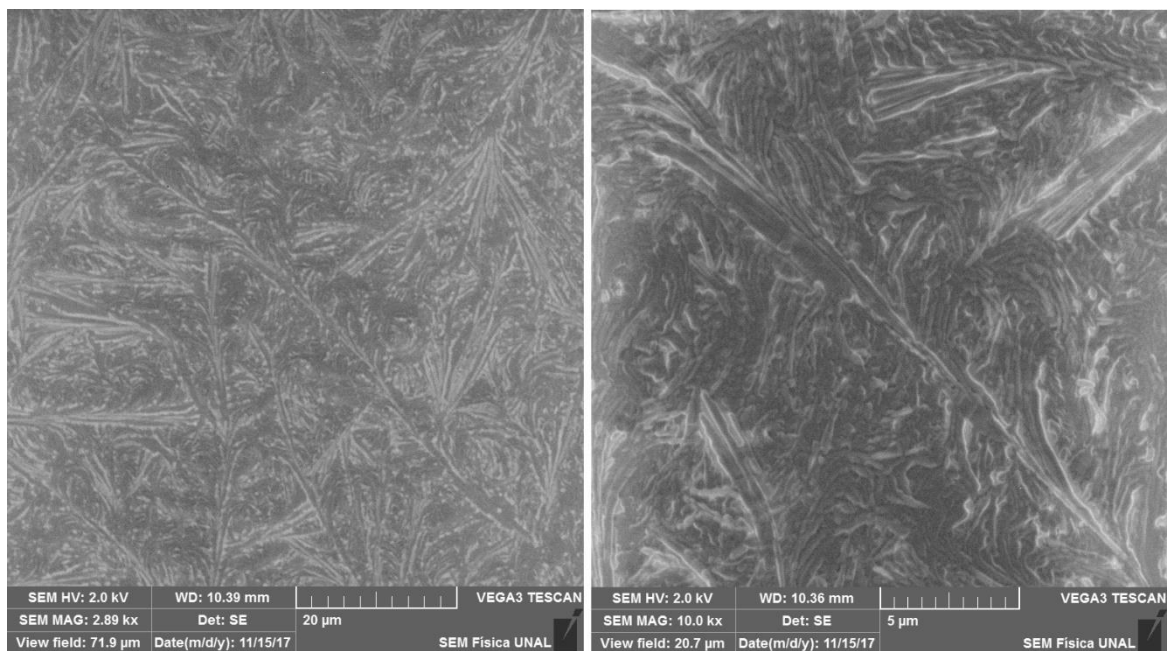


Figura 3-12. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 1,0 Å/s a una temperatura de 40 °C.

Las figuras 3-9, 3-10, 3-11, y 3-12 muestran que a una temperatura de depósito de 40 °C el comportamiento de homogeneidad es mucho mejor a la temperatura de depósito ambiente, ya que además de verse una mejor homogeneidad las estructuras que aparecían antes parecen no formarse. Es probable que al aumentar la temperatura de

54 Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

depósito reduzca el grado de porosidad de las películas disminuyendo el efecto de cristalización por efectos ambientales. Cuando la tasa es máxima (1,0 Å/s) se presenta nuevamente la cristalización de la película. La temperatura de depósito a 40 °C y una tasa de deposición de 0,6 y 0,8 Å/s parece ser un parámetro óptimo para la fabricación de capas emisoras con el material orgánico DPVBi.

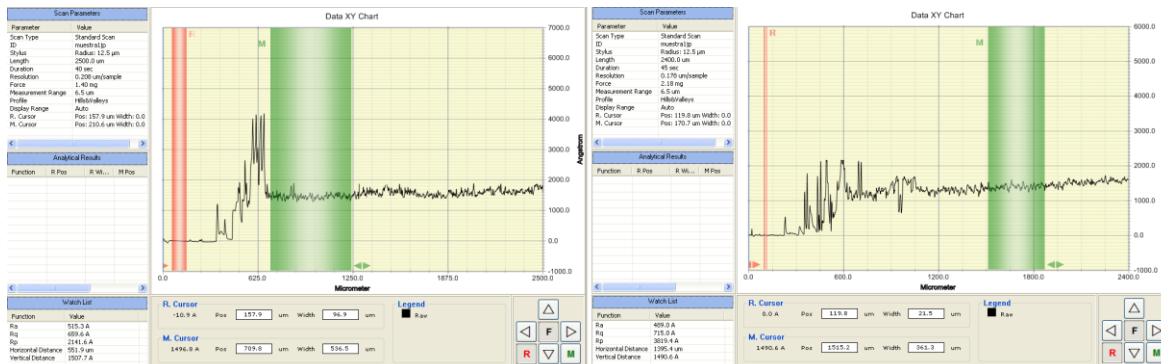


Figura 3-13. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 40 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s

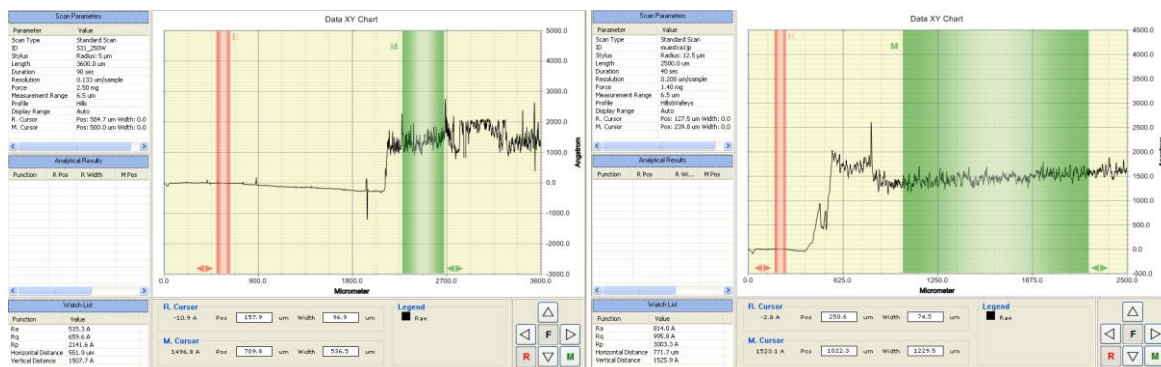


Figura 3-14. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 40 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s

Las medidas en el perfilómetro de las muestras además de reflejar que se puede controlar el crecimiento de la película mejor y por lo tanto un valor más aproximado al de las condiciones iniciales la rugosidad y homogeneidad no es óptima. Las zonas donde parece que el material DPVBi no se adhiere afecta la rugosidad y la homogeneidad.

Las siguientes muestras se realizaron a una temperatura de depósito de 60 °C. Las muestras fueron llevadas al SEM y al perfilómetro.

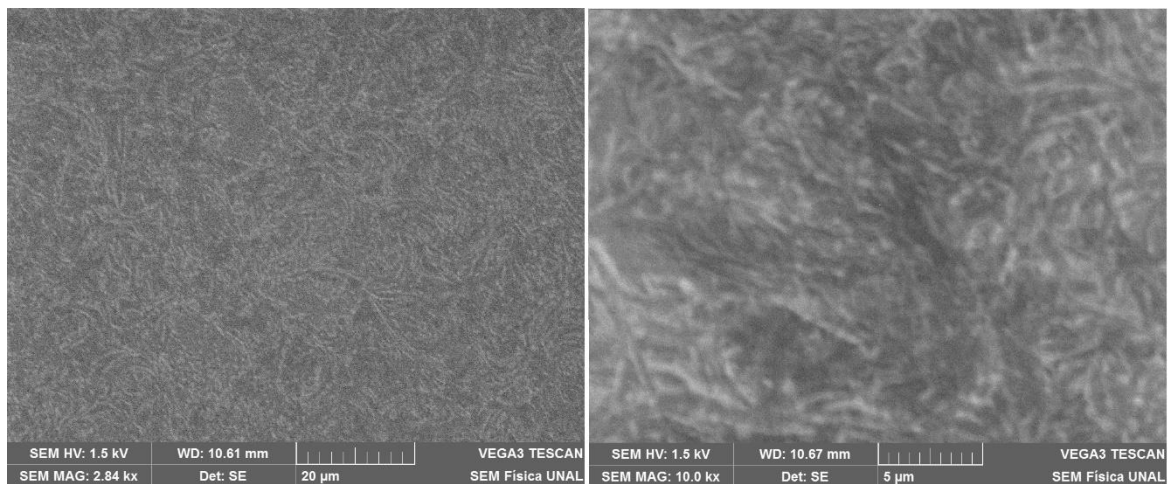


Figura 3-15. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,4 Å/s a una temperatura de 60 °C.

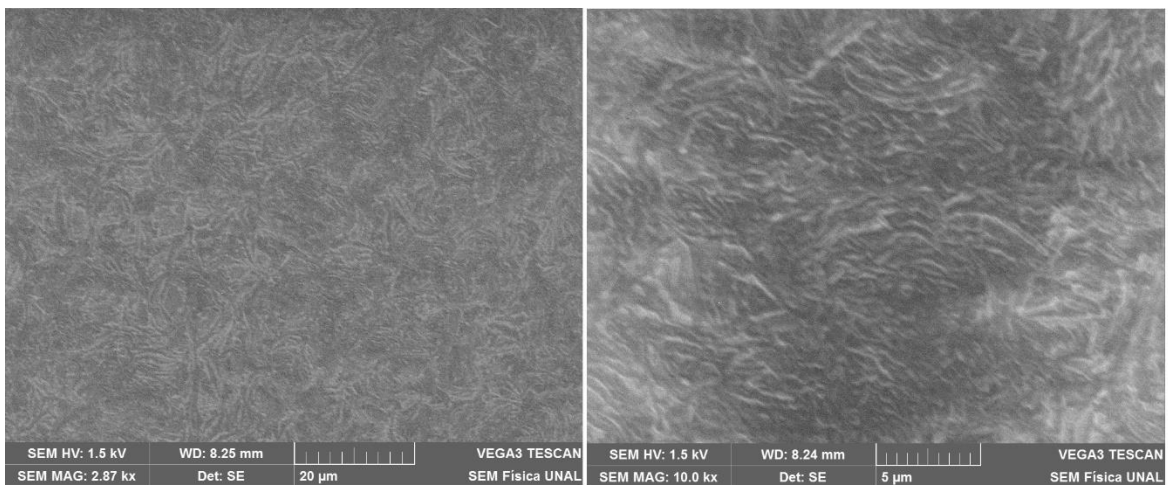


Figura 3-16. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,6 Å/s a una temperatura de 60 °C.

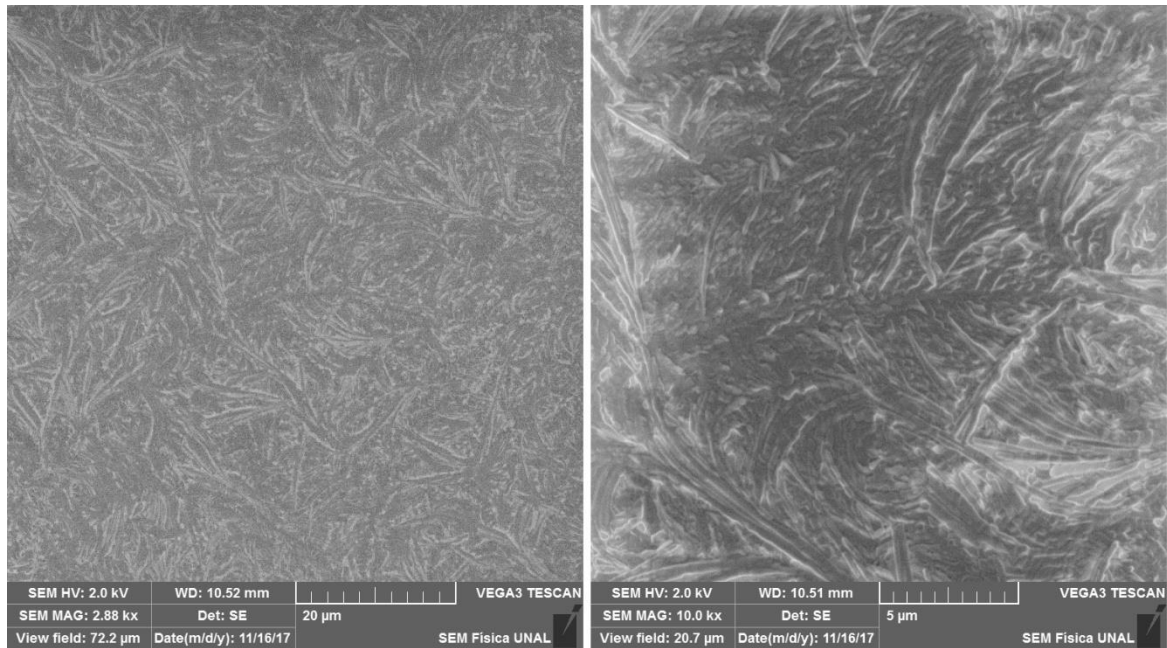


Figura 3-17. Imágenes del SEM de la muestra crecida una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

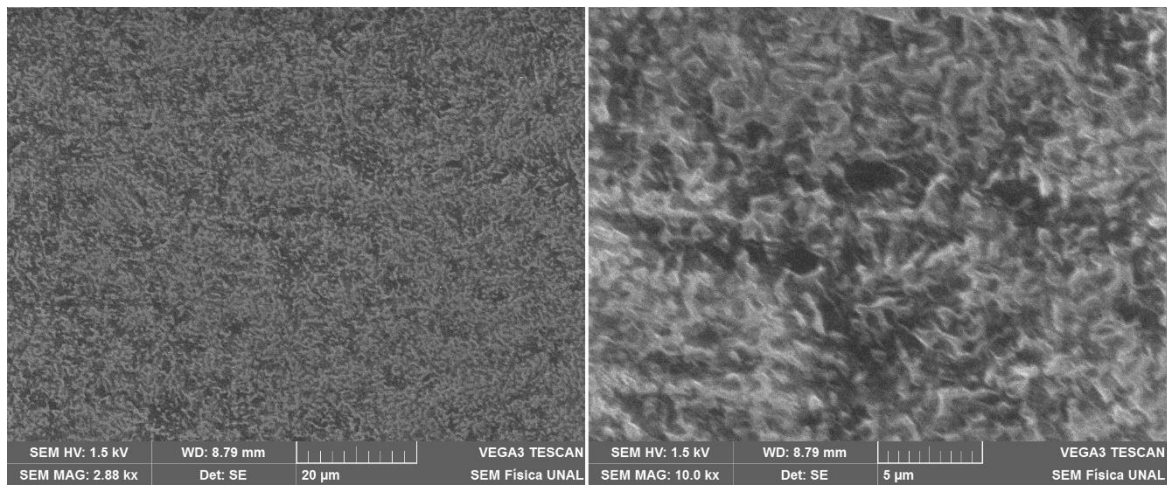


Figura 3-18. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $1,0 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

La muestra de la figura 3-18 a la tasa de $1,0 \text{ \AA/s}$ presentó una capa con un alto grado de formación de cristales tipo coral. Esta estructura presenta cavidades no óptimas para la fabricación buscada.

Las figuras 3-15, 3-16 y 3-17 muestran que a una temperatura de depósito de 60 °C el comportamiento de homogeneidad mejora notablemente especialmente en las muestras D51 y D66 que corresponden a tasas de crecimiento de la película de 0,6 Å/s y 0,8 Å/s. Es la homogeneidad que se espera tener en este tipo de películas delgadas ya que no se aprecia cristalización. Estos parámetros suponen una óptima fabricación de capas emisoras con el material orgánico DPVBi. Se espera que el perfilómetro confirme lo que se ha analizado de esta tanda a una T = 60 °C.

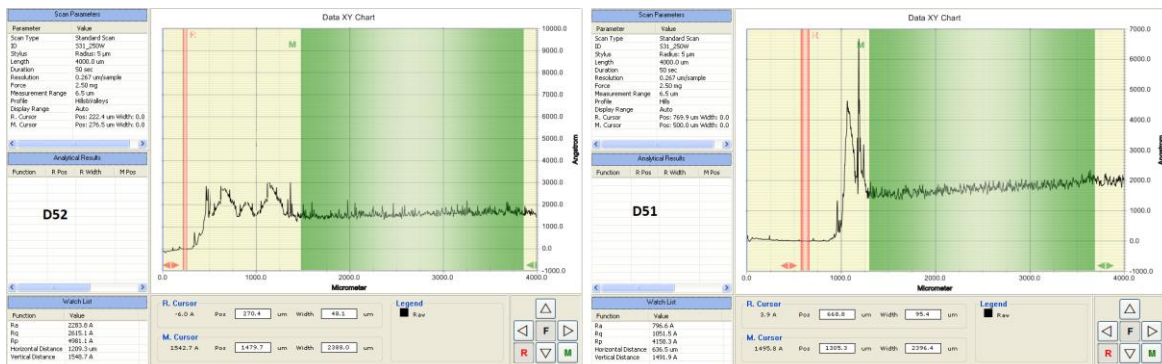


Figura 3-19. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 60 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s

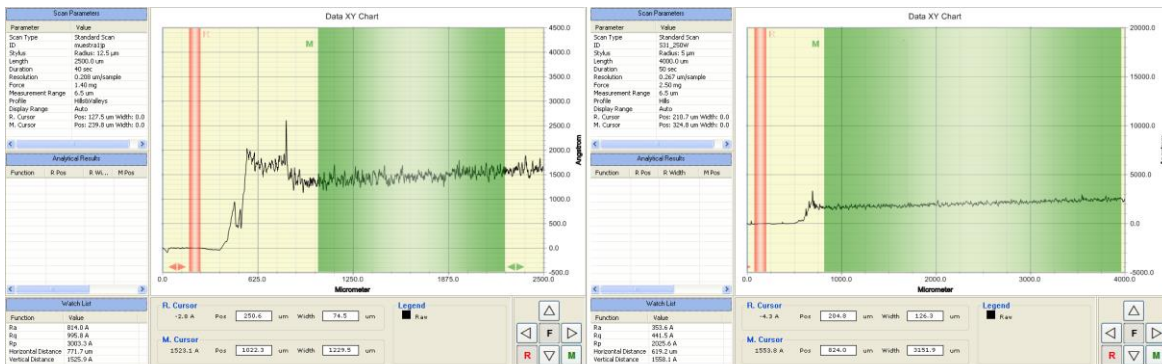


Figura 3-20. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 60 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s

Las figuras 3-19 y 3-20 confirman los buenos resultados que se observan en la homogeneidad que dan las imágenes del SEM. El perfilómetro muestra regiones donde hay pocos saltos, es decir que hay menor rugosidad. Además, el control del crecimiento de la película es mucho mejor y se reduce más el error con respecto al valor programado

del espesor, confirmando así que a la temperatura de depósito de 60°C y tasas de 0,6 y 0,8 Å/s son parámetros óptimos para la fabricación de capas emisoras con el material orgánico DPVBi

La última tanda de muestras se realizó a una temperatura de depósito de 75 °C. Esta temperatura se considera la más alta posible ya que encontramos que la temperatura de evaporación del material DPVBi es ~90 °C. Las muestras fueron llevadas al SEM y al perfilómetro.

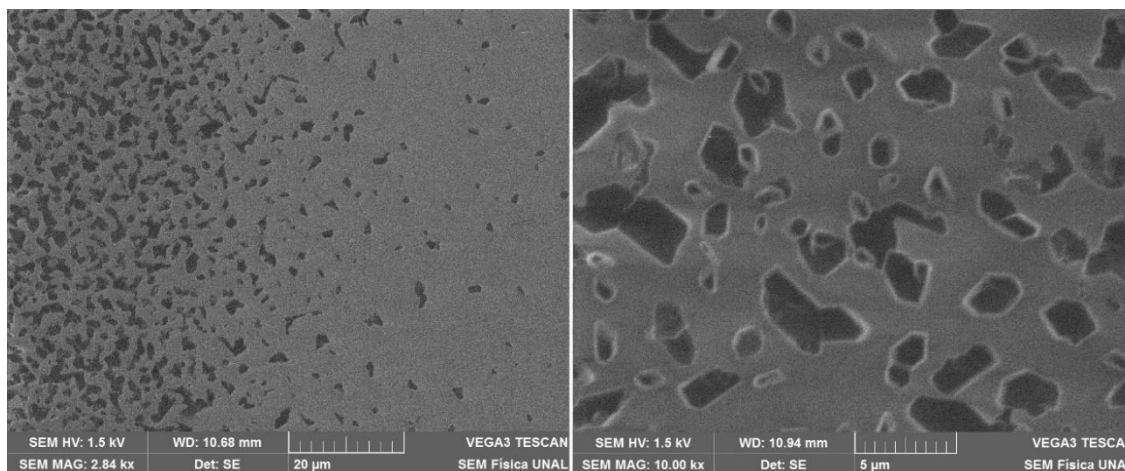


Figura 3-21. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de 0,4 Å/s a una temperatura de 75 °C.

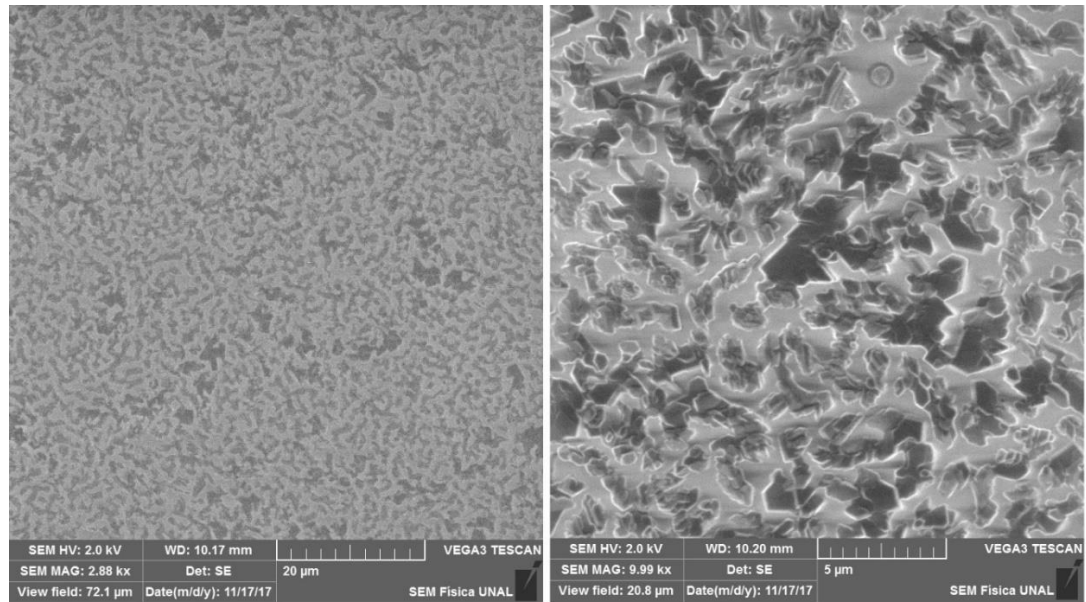


Figura 3-22. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

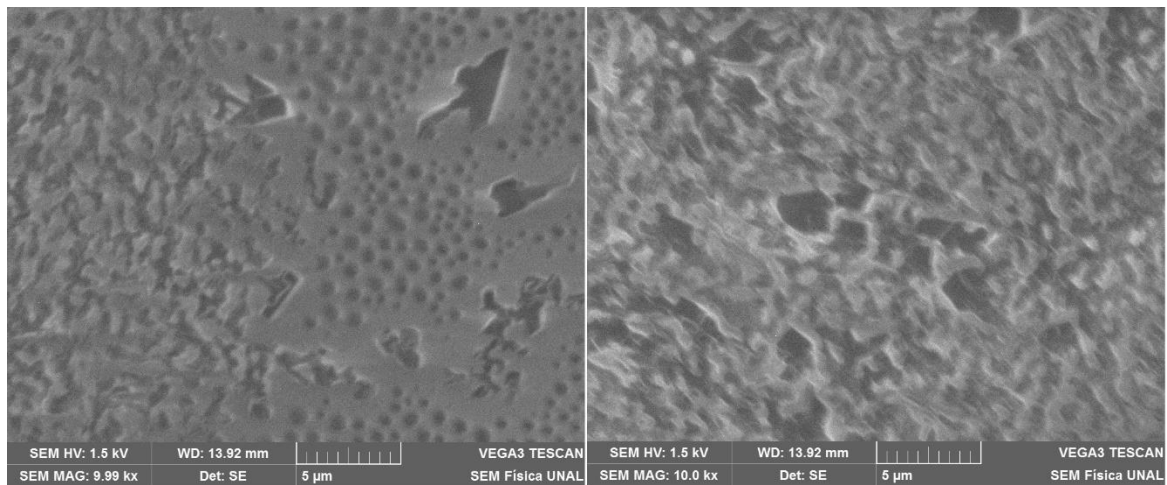


Figura 3-23. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

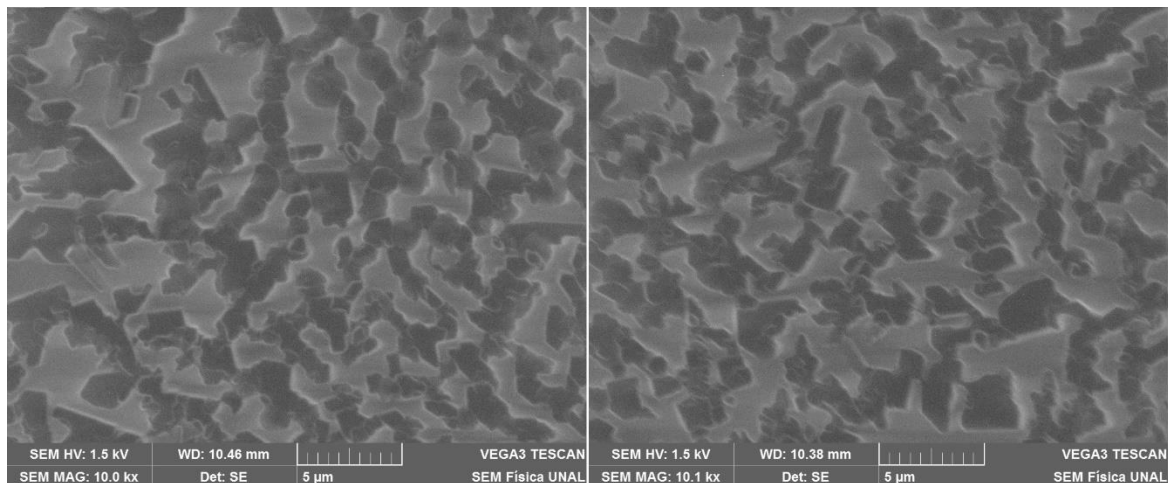


Figura 3-24. Imágenes del SEM de la muestra crecida con una tasa de $1,0 \text{ \AA/s}$ a una temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las figuras 3-21, 3-22, 3-23, y 3-24 muestran que a una temperatura de depósito de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ el crecimiento de las películas no es homogéneo. Para la tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ sólo se observa islas, a $0,6 \text{ \AA/s}$ las películas presentan muchas cavidades, a $0,8 \text{ \AA/s}$ mejora la homogeneidad al disminuir el tamaño de las cavidades y a $1,0 \text{ \AA/s}$ nuevamente se observa la formación de cavidades relativamente grandes. La aparición de estas estructuras se debe al fenómeno de reevaporación del material debido a la cercanía de la temperatura de depósito de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ con la de evaporación del material $\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Se concluye de esta tanda que la temperatura de depósito a $>75 \text{ }^\circ\text{C}$ no es óptima para la fabricación de capas emisoras con el material orgánico DPVBi.

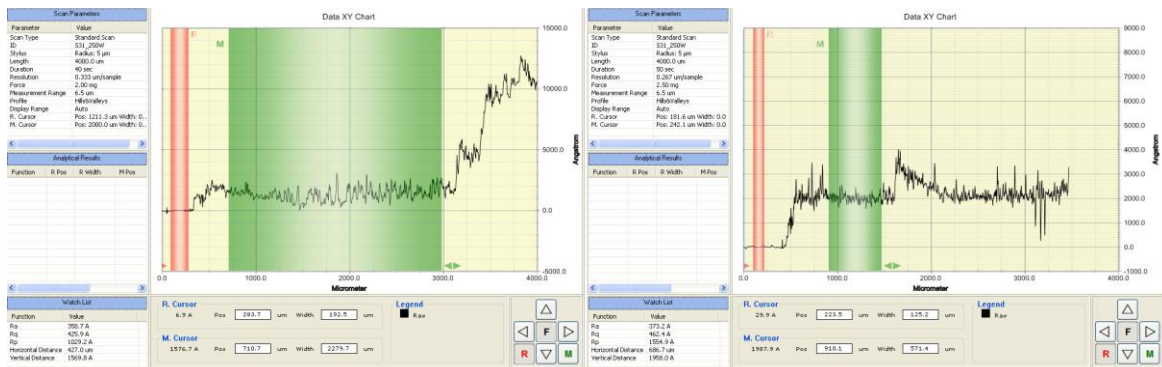


Figura 3-25. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 75 °C con tasa de 0,4 y 0,6 Å/s

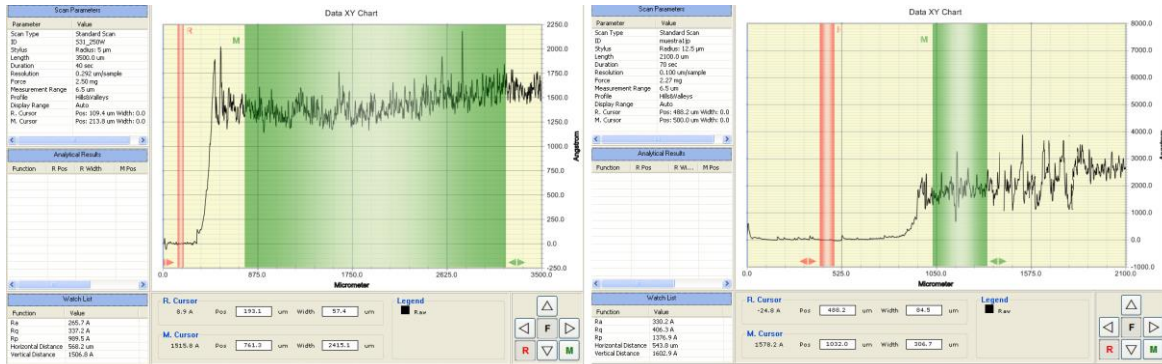


Figura 3-26. Perfilometría de las muestras fabricadas a una temperatura de 75 °C con tasa de 0,8 y 1,0 Å/s

El perfilómetro confirma la ausencia de homogeneidad debido a la cercanía de la temperatura de depósito de 75 °C con la de evaporación del material ~90 °C en la cual hay reevaporación del material lo que hace que no permita la adherencia y la rugosidad aumente considerablemente como se aprecia en las medidas de las figuras 3-25 y 3-26. Cuando la tasa es muy baja (ver figura 3-21) el material se reevapora tan rápido que sólo se forman islas sobre la superficie del sustrato.

3.3 Propiedades ópticas del DPVBi

Ya se ha mencionado que las películas delgadas semiconductoras orgánicas de DPVBi se degradan al ambiente fácilmente. Por ello, la caracterización de las propiedades ópticas

debe hacerse cuidadosamente y bajo condiciones especiales para que no afecte los resultados.

- Transmitancia:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

- Absorbancia:

$$A = \log(T)$$

- Coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{A}{L}$$

- Coeficiente de extinción:

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

- Reflectancia:

$$R = 1 - T - A = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

- Índice de refracción:

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \kappa^2}$$

Para comenzar, se realiza la medida de la transmitancia y absorbancia en la región espectral entre 300 nm hasta 800 nm. Los resultados de estos análisis permitieron

establecer las propiedades ópticas del material semiconductor tal como el índice de refracción, el coeficiente de extinción y absorción y la brecha de energía.

Con los datos de transmitancia es posible hallar el índice de refracción n , obteniéndose una gráfica de índice de refracción n vs. longitud de onda (nm). También se obtiene el coeficiente de extinción κ vs. Longitud de onda (nm).

Los resultados de las propiedades ópticas se muestran a continuación.

3.3.1 Transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción del DPVBi

El propósito de este apartado es mostrar si existe alguna dependencia entre las condiciones de fabricación de la película tales como la temperatura de deposición y la tasa de depósito. Para ello se mostrará simultáneamente lo que le ocurre con la transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción cuando se varía la tasa y se deja constante la temperatura de depósito. Adicionalmente, se mostrará la relación entre estas magnitudes físicas cuando se varía la temperatura de depósito a una tasa constante.

En las gráficas que aparecen más adelante en el texto se muestran la transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción respectivamente en función de la longitud de onda en nm.

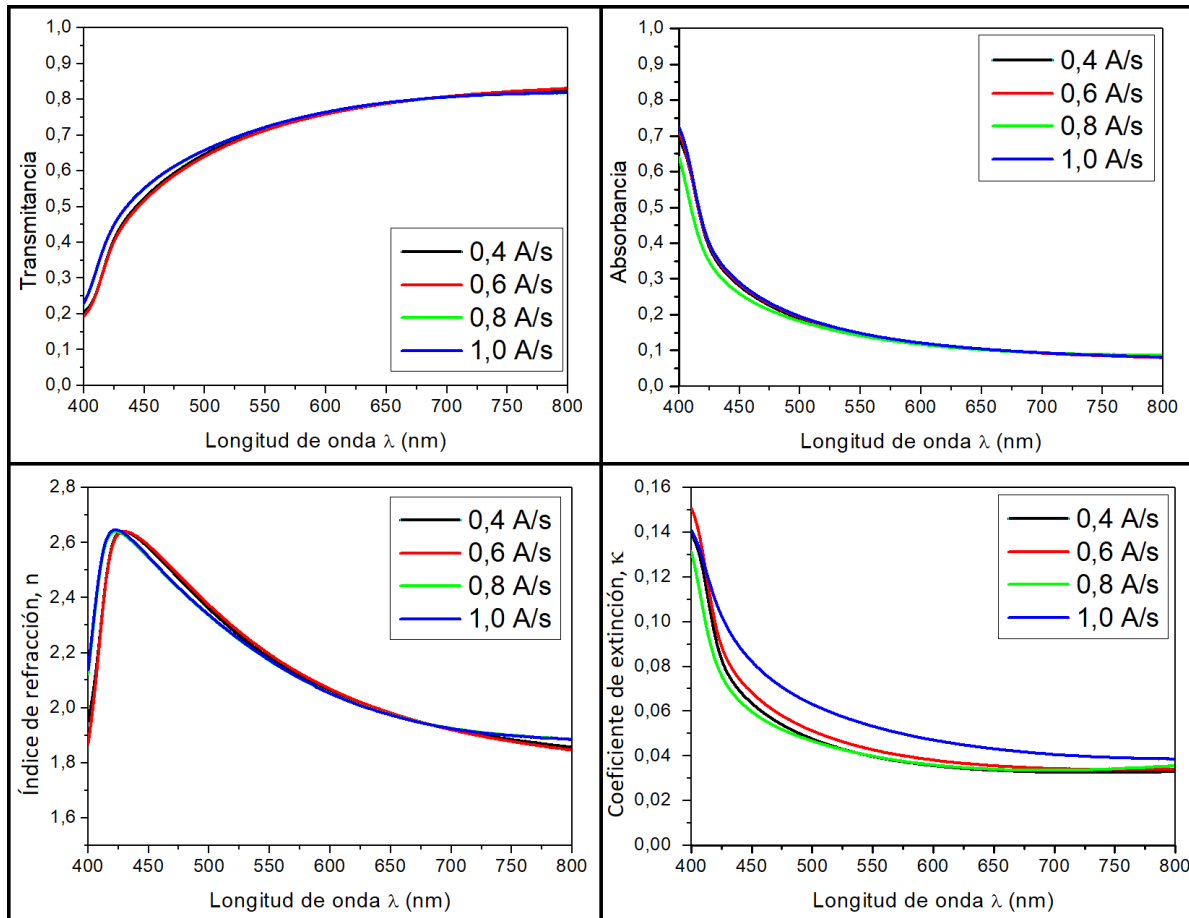


Figura 3-27. Películas depositadas a temperatura de ~ 24 °C variando la tasa de depósito

En la figura 3-27 se muestran los resultados de las películas depositadas a una temperatura ambiente ~ 24 °C variando la tasa de depósito en 0,4 Å/s, 0,6 Å/s, 0,8 Å/s y 1,0 Å/s. Se observa que, en las curvas de transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción son muy similares y casi solapadas.

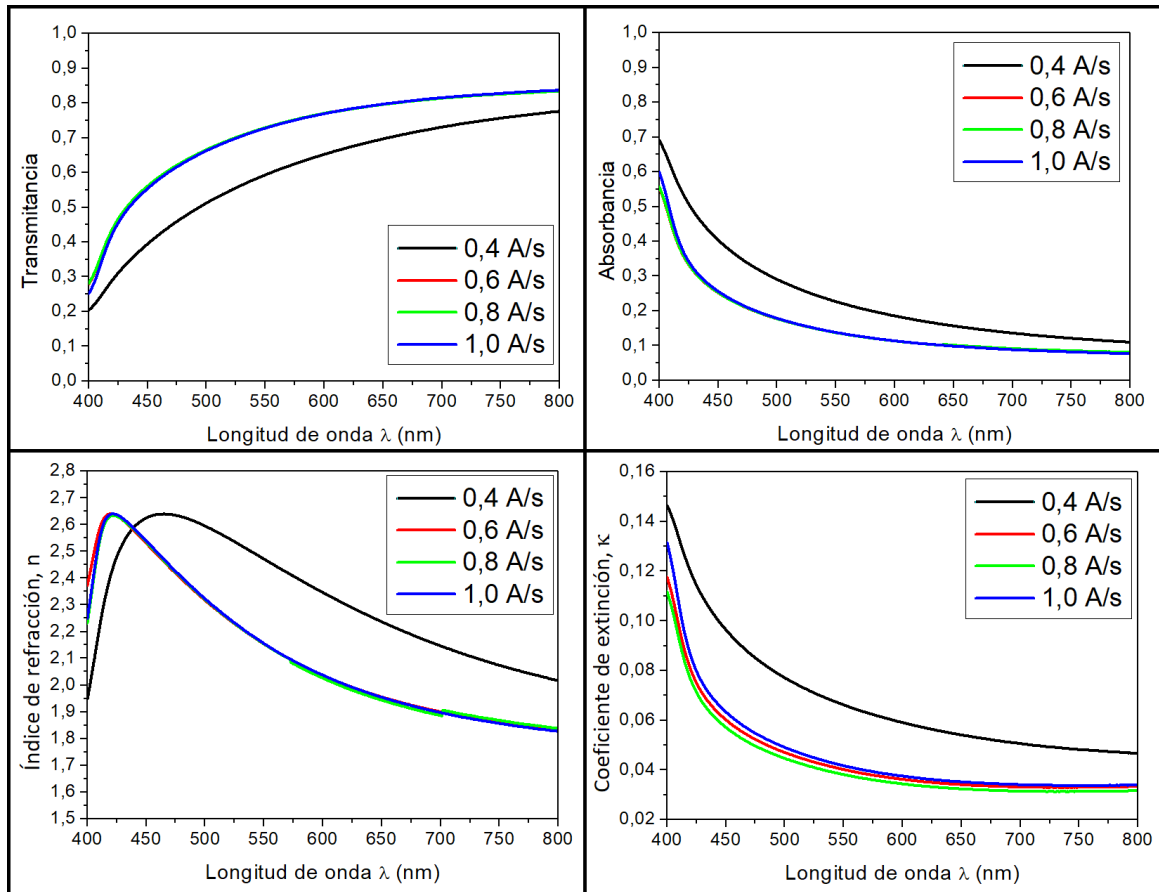


Figura 3-28. Películas depositadas a temperatura de 40 °C variando la tasa de depósito. En la figura 3-28 se muestran los resultados de las películas depositadas a una temperatura de 40 °C variando la tasa de depósito en 0,4 Å/s, 0,6 Å/s, 0,8 Å/s y 1,0 Å/s. En las curvas de transmitancia y absorbancia se solapan los datos de las películas depositadas a 0,8 Å/s y 1,0 Å/s y aparte se solapan los datos de las películas depositadas a 0,4 Å/s y 0,6 Å/s. En las curvas obtenidas de índice de refracción y coeficiente de extinción, los datos de la película depositada a 1,0 Å/s difiere significativamente de los otros datos que parecen solaparse.

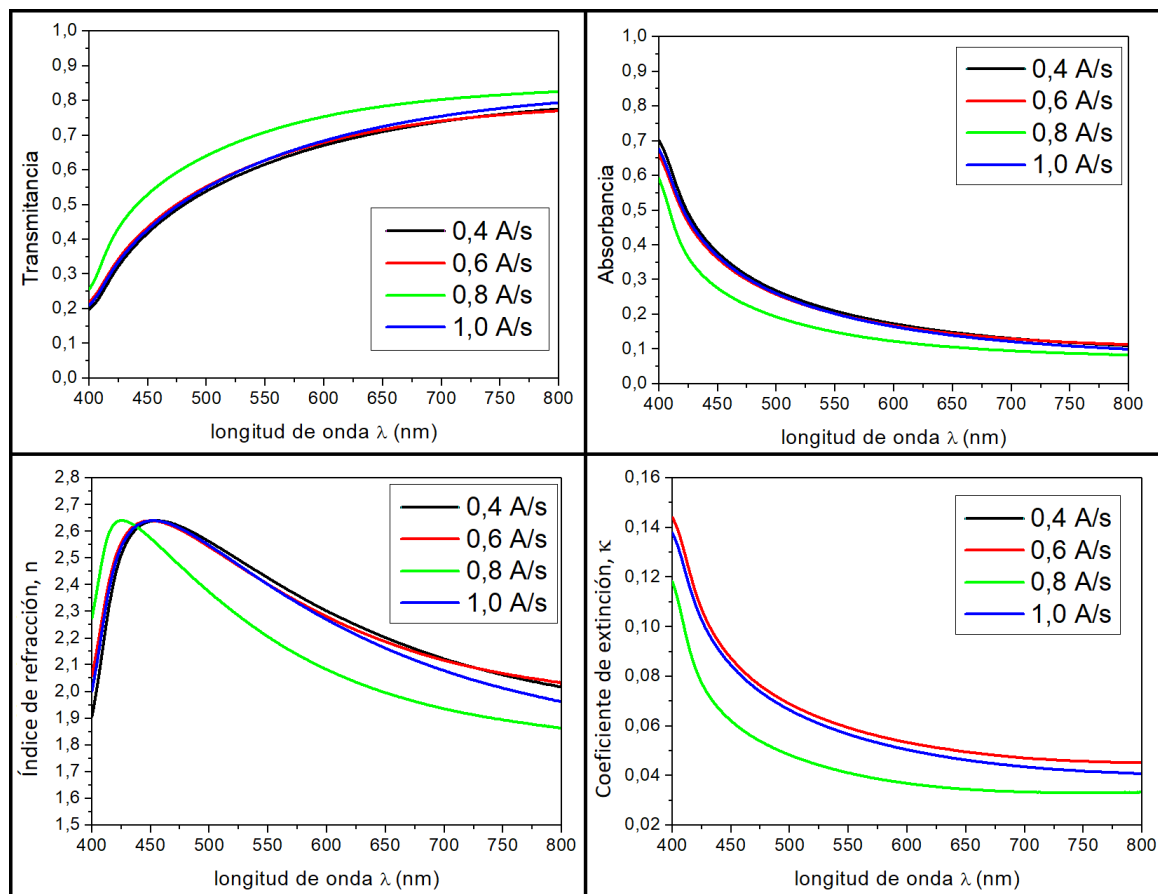


Figura 3-29. Películas depositadas a temperatura de 60 °C variando la tasa de depósito

En la figura 3-29 se muestran los resultados de las películas depositadas a una temperatura de 60 °C variando la tasa de depósito en 0,4 Å/s, 0,6 Å/s, 0,8 Å/s y 1,0 Å/s. En las curvas de transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción, los datos de la película depositada a 0,8 Å/s se distancian de los otros datos que parecen solaparse.

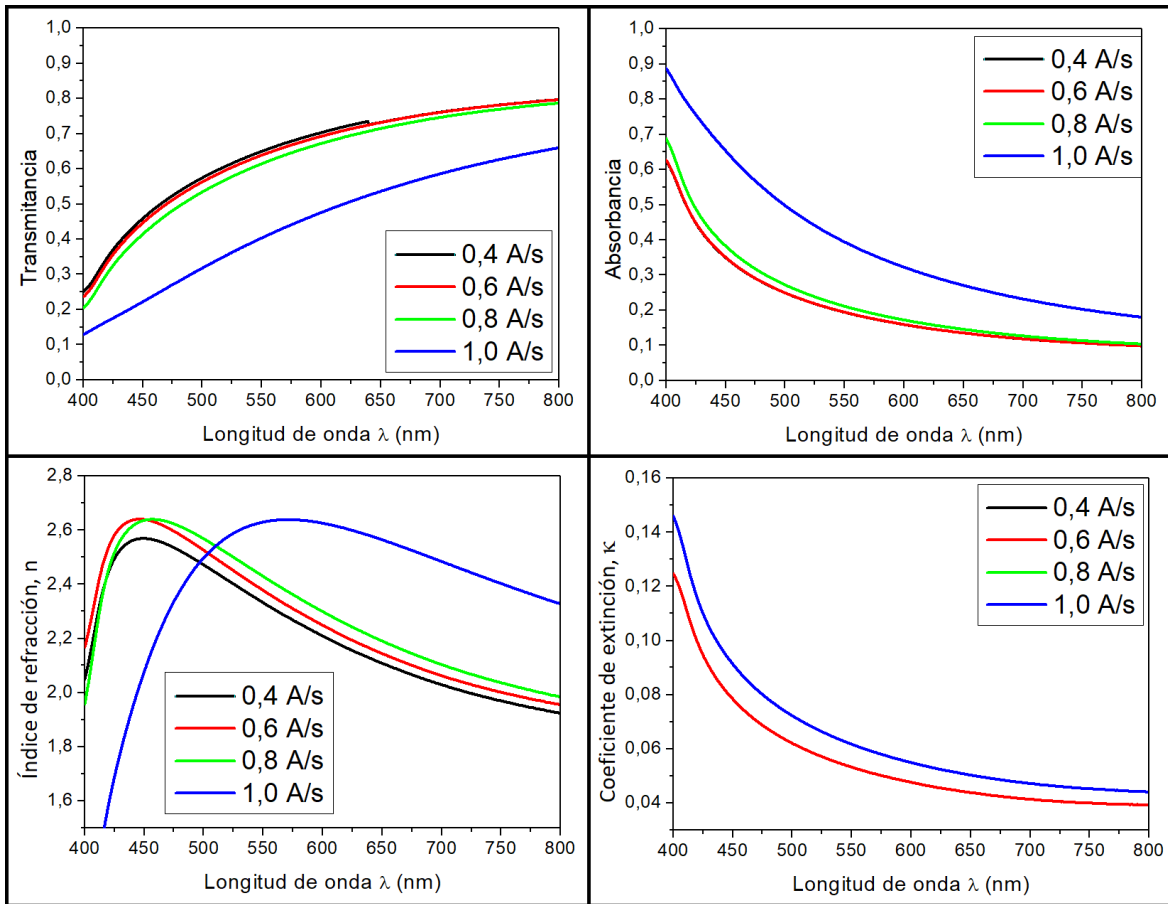


Figura 3-30. Películas depositadas a temperatura de 75 °C variando la tasa de depósito

En la figura 3-30 se muestran los resultados de las películas depositadas a una temperatura de 75 °C variando la tasa de depósito en 0,4 Å/s, 0,6 Å/s, 0,8 Å/s y 1,0 Å/s. En las curvas de transmitancia, absorbancia e índice de refracción, los datos de la película depositada a 1,0 Å/s se distancian de los otros datos que están solapados o con valores cercanos. En el caso las curvas obtenidas para el coeficiente de extinción se aprecia solapamiento entre los datos de las películas depositadas a 0,4 Å/s y 0,6 Å/s y con valores mayores se encuentran solapadas las de las tasas 0,8 Å/s y 1,0 Å/s.

En general, se aprecia que en las figuras 3-27 y 3-29 no hay un evidente cambio en las propiedades ópticas cuando se varía la tasa.

En las gráficas 3-28 y 3-30 se observa que la película delgada hecha a una tasa de 0,4 Å/s y 1,0 Å/s sufre algunos cambios en cuanto a las propiedades ópticas. Se puede ver que transmite menos en el rango indicado y el índice de refracción tiene un máximo corrido hacia al rojo. Cabe recordar que del análisis morfológico que se hizo anteriormente las temperaturas de depósito de 40 °C y 75 °C no presentaban homogeneidad en la superficie y las tasas altas no permitían apreciar suavidad y por lo tanto presentaban mucha rugosidad, además en la película de 75 °C se presentaba reevaporación del material evidenciado acá que afecta las propiedades ópticas. Las demás películas a diferentes tasas con temperatura de depósito constante parecen no tener cambio significativo.

Ahora se muestra la relación entre las propiedades ópticas (tales como transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción) cuando se varía la temperatura de depósito a una tasa constante.

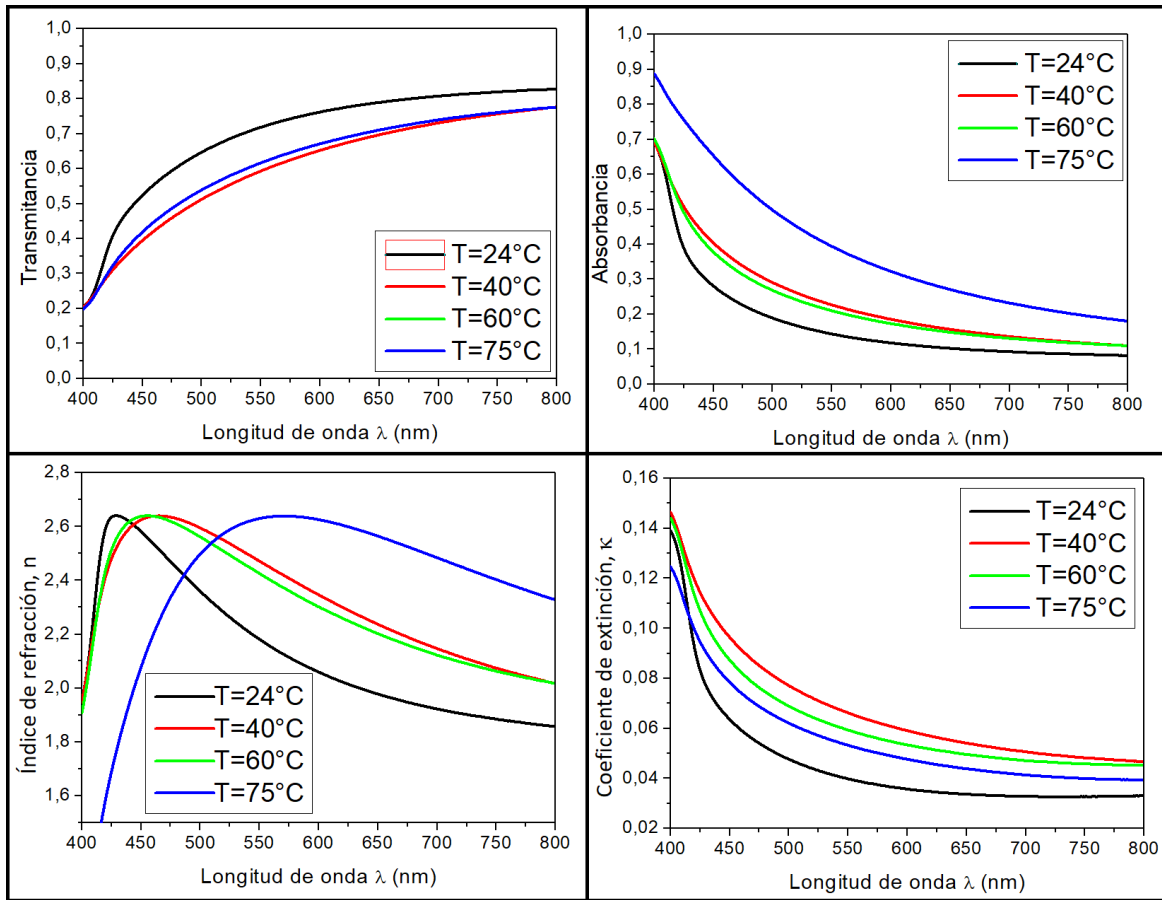


Figura 3-31. Películas crecidas a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito

En la figura 3-31 se muestran los resultados de las películas depositadas a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito en $24 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $75 \text{ }^\circ\text{C}$. En las curvas obtenidas de transmitancia se aprecian que la película depositada a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ transmite notoriamente más que las otras que tienen valores muy similares. Así mismo se entiende que la película depositada a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ es la que menos absorbe. En cuanto al índice de refracción, la película depositada a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta valores menores a longitudes de onda mayores. Y como tendencia, el coeficiente de extinción de la película depositada a una temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta los valores más bajos.

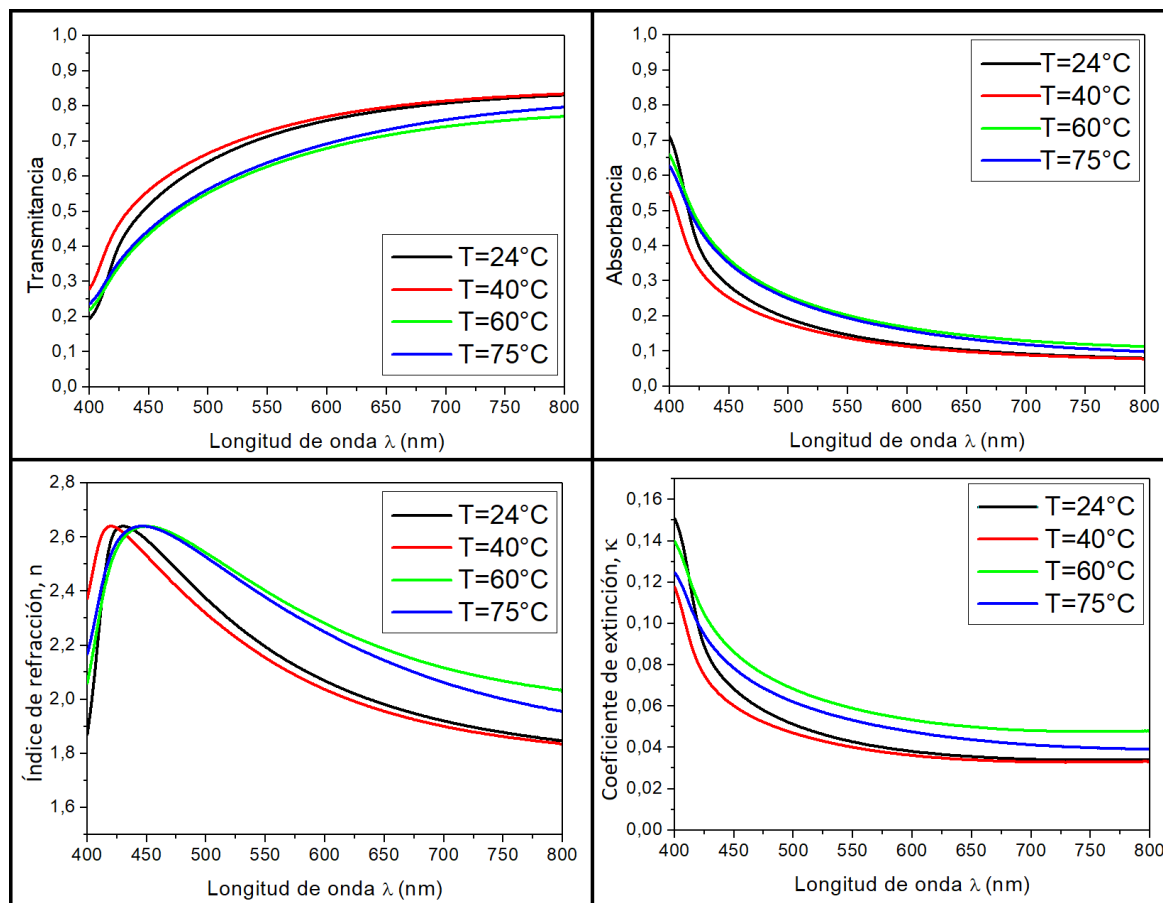


Figura 3-32. Películas crecidas a una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito

En la figura 3-32 se muestran los resultados de las películas depositadas a una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito en $24 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que, en las curvas de transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción son muy similares por lo que no se aprecia un cambio significativo.

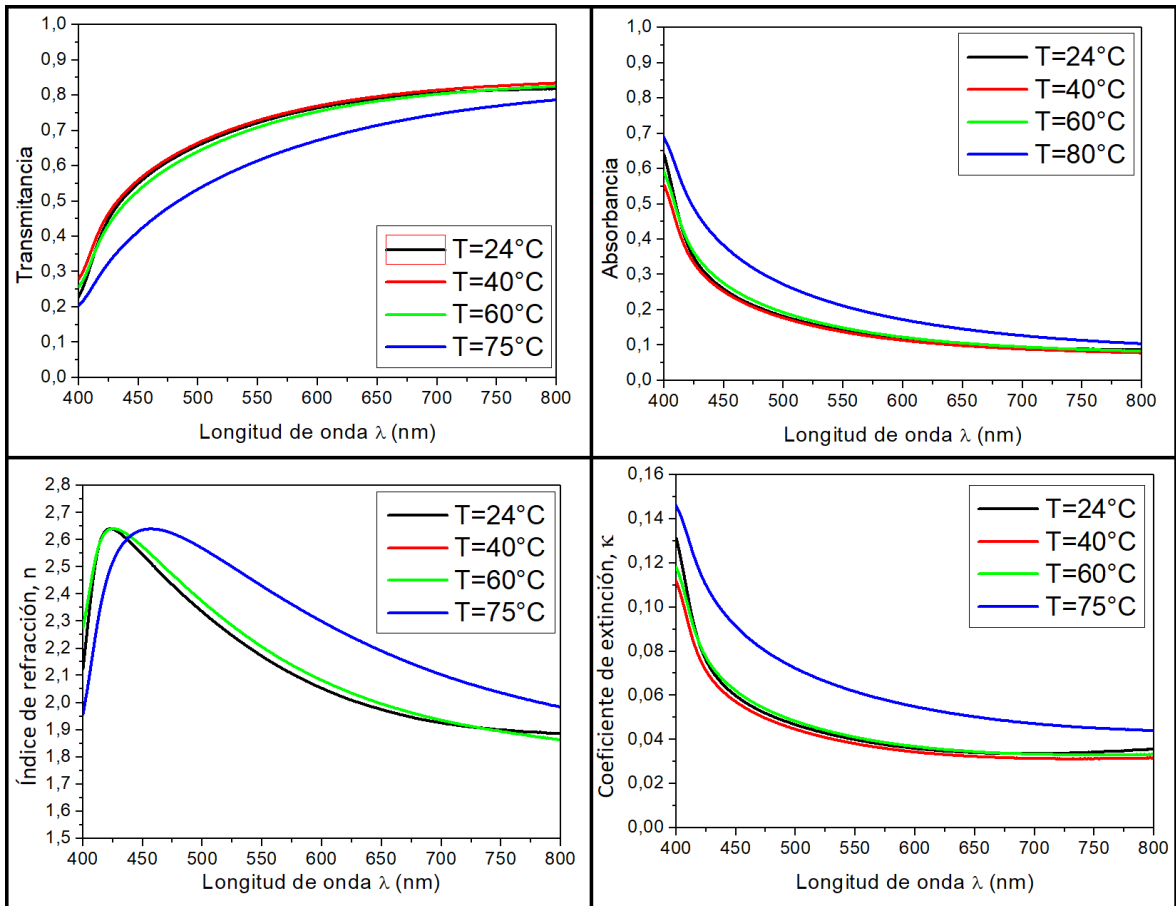


Figura 3-33. Películas crecidas a una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito

En la figura 3-33 se muestran los resultados de las películas depositadas a una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito en 24°C , 40°C , 60°C y 75°C . Se observa que, en las curvas de transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción son muy similares por lo que no se aprecia un cambio significativo excepto para el cambio en el parámetro de temperatura de depósito de 75°C .

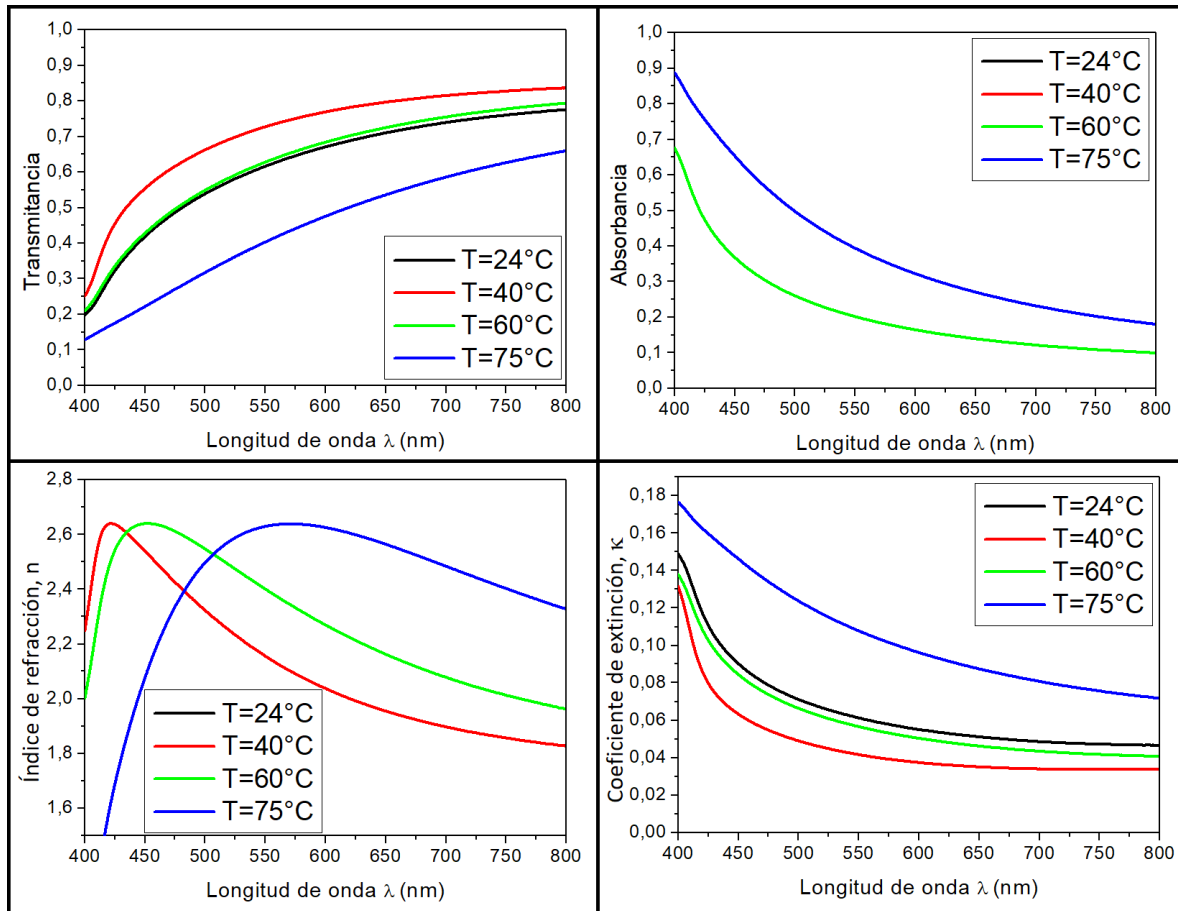


Figura 3-34. Películas crecidas a una tasa de $1,0 \text{ \AA/s}$ variando la temperatura de depósito

En las figuras 3-31, 3-32, 3-33 y 3-34 se aprecia que las películas hechas a una temperatura de depósito de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ afectan significativamente las propiedades ópticas evidenciado en un corrimiento notorio respecto a las otras. En la mayoría de gráficas se aprecia una proximidad entre la temperatura de depósito de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y en ocasiones con temperatura ambiente, sin embargo, no es una constante y recordando que a temperatura ambiente no es un parámetro óptimo en la fabricación en el estudio morfológico, se confirma aquí con un leve corrimiento de los parámetros óptimos encontrados que a temperatura ambiente se ven afectadas sus propiedades ópticas.

3.3.2 Brecha de energía del DPVBi

En esta sección se estudia el comportamiento del valor de la brecha de energía para el material orgánico semiconductor DPVBi. La brecha de energía en este estudio de semiconductor orgánico significa la diferencia entre el HOMO y LUMO.

Teniendo en cuenta esta información, es posible determinar la brecha de energía de gap directo para un semiconductor, como el caso del DPVBi, con la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, por lo tanto $h\nu$ es la energía del fotón incidente. E_g es la energía de la brecha que para el presente estudio representa la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO.

Se muestra un ejemplo del cálculo del valor de la brecha de energía. En este caso se va a apreciar que las curvas obtenidas linealizan y se extienden hasta el corte con el eje horizontal para determinar la brecha de energía. Este aspecto se analizará más adelante.

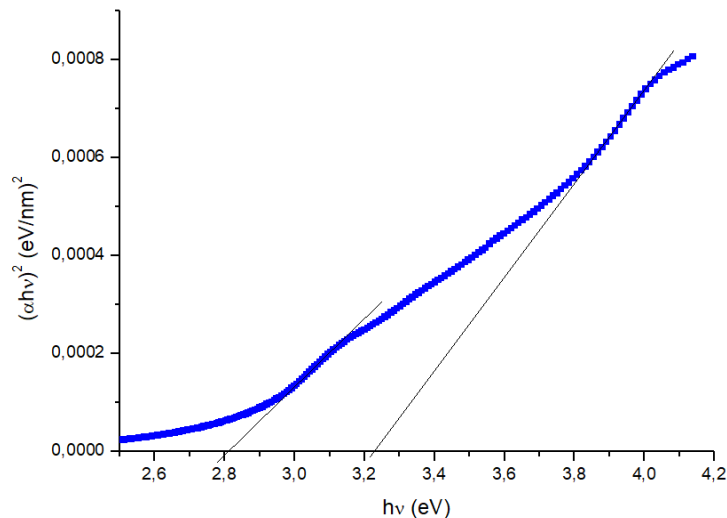


Figura 3-35. Determinación de brecha de energía para la muestra crecida a una tasa de 0,4 Å/s y temperatura de depósito de 40 °C.

Se observa que extrapolando la tangente de la gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv en la región de alta absorción, se puede determinar la brecha de energía del material del valor de hv en el intercepto de la tangente con el eje hv .

A continuación, se muestra el cambio que tiene la brecha de energía con relación al cambio de la tasa de depósito cuando se fija con una temperatura de deposición.

La figura 3-36 muestra que los valores, de la brecha de energía cuando la tasa de depósito varía, se mantienen en el valor de 2,8 eV con poca desviación. Esto se aprecia cuando se mantiene fija la temperatura de depósito y se varía la tasa de depósito.

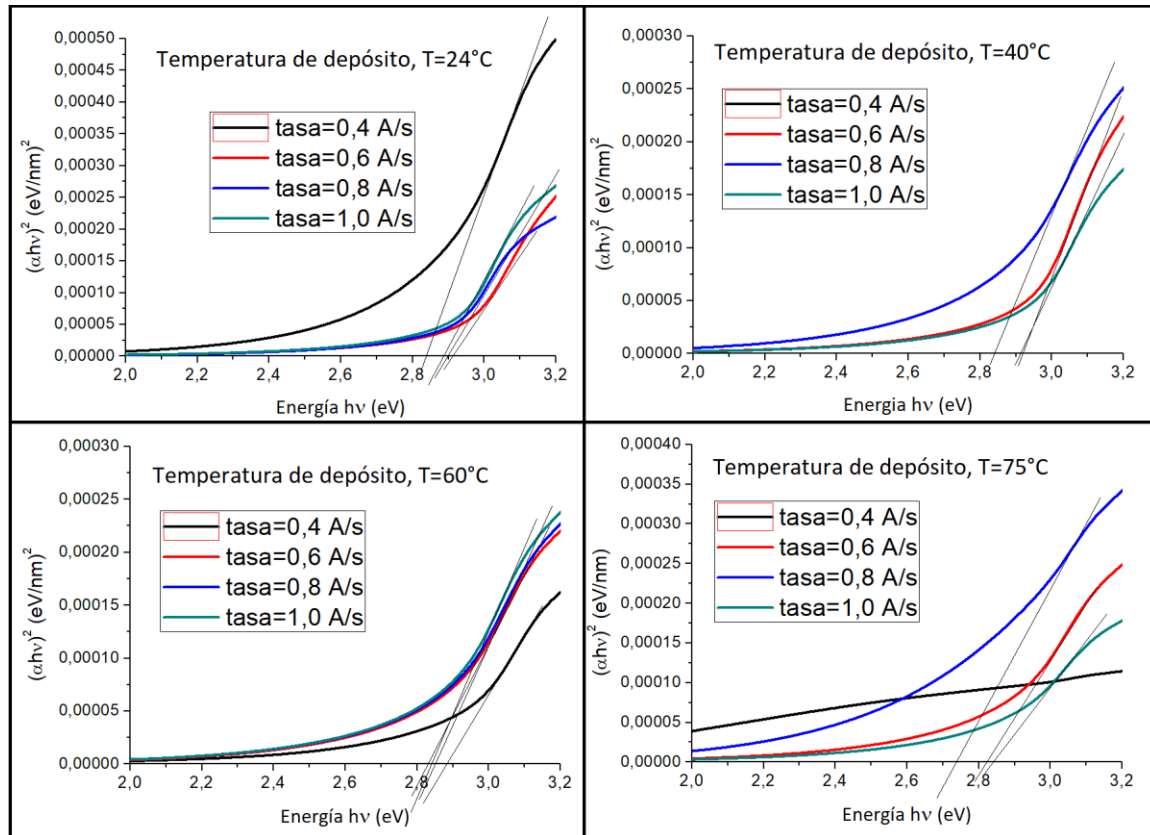


Figura 3-36. Brecha de energía del DPVBi variando la tasa de depósito cuando se fija una temperatura de depósito

La siguiente tabla resume los valores encontrados para la brecha de energía del material orgánico DPVBi cuando se mantiene fija una temperatura de deposición y se varía la tasa

de depósito. La desviación estándar es el número que aparece a continuación del promedio del valor de la brecha de energía calculado para cada temperatura variando la tasa de depósito.

Tabla 5. Valores para la brecha de energía del DPVBi cuando se fija una temperatura de depósito y se varía la tasa de depósito.

Temperatura de depósito fija	Promedio de brecha de energía
24 °C	(2,90 ± 0,02) eV
40 °C	(2,86 ± 0,09) eV
60 °C	(2,83 ± 0,03) eV
75 °C	(2,76 ± 0,10) eV

A continuación, se muestra el cambio que tiene la brecha de energía con relación al cambio de la tasa de depósito cuando la temperatura de deposición es constante.

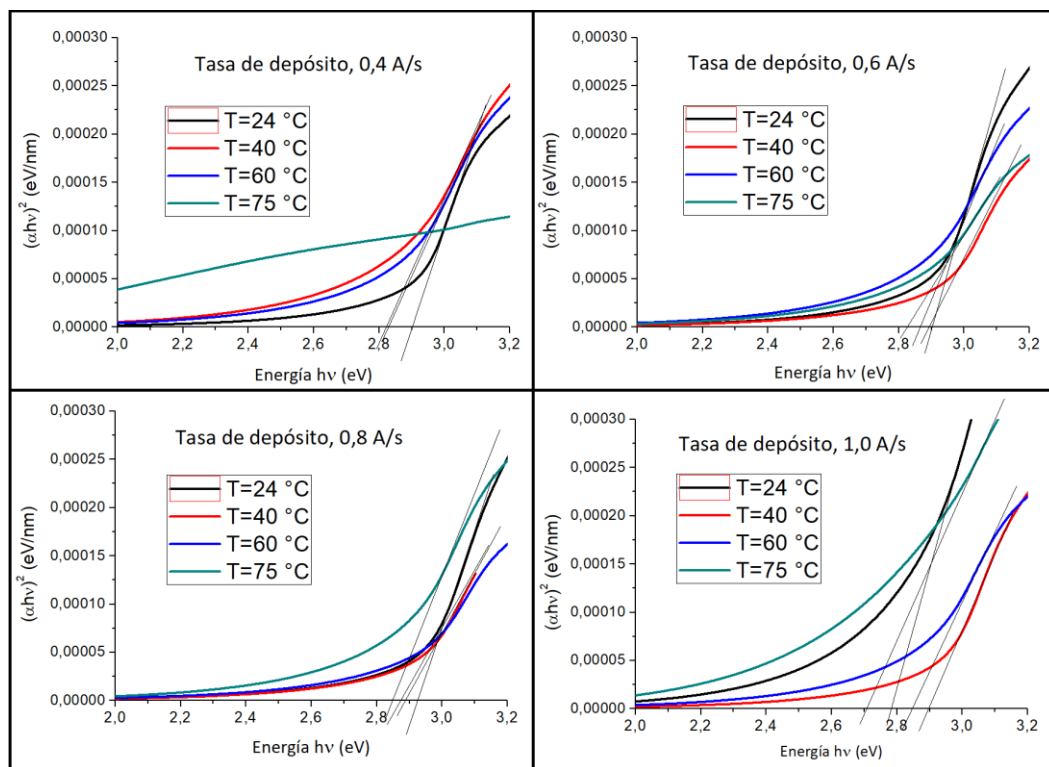


Figura 3-37. Brecha de energía del DPVBi variando la temperatura de depósito cuando se fija una tasa de depósito

La figura 3-37 muestra que los valores, de la brecha de energía cuando la temperatura de depósito varía, se mantienen con poca desviación del valor de 2,9 eV.

La siguiente tabla resume los valores encontrados para la brecha de energía del material orgánico DPVBi cuando se mantiene fija una tasa de depósito y se varía la temperatura de deposición.

Tabla 6. Valores para la brecha de energía del DPVBi cuando se fija una tasa de depósito y se varía la temperatura de deposición.

Tasa de depósito fija	Promedio de brecha de energía
0,4 Å/s	(2,81 ± 0,10) eV
0,6 Å/s	(2,86 ± 0,04) eV
0,8 Å/s	(2,86 ± 0,08) eV
1,0 Å/s	(2,82 ± 0,09) eV

La tabla 6 contiene el resumen de los valores de brecha de energía para el material DPVBi que se obtiene de las curvas anteriormente mostradas. Aquí se muestra que el valor hallado de la brecha de energía del material orgánico DPVBi cuando se varía la temperatura de depósito a una tasa de depósito fija. El pequeño valor de desviación para los promedios de cada tanda calculado es despreciable, por lo que se concluye que no hay cambio significativo en el valor de la brecha de energía al variar la temperatura de depósito cuando.

Tabla 7. Resumen valores de brecha de energía obtenidas de las muestras estudiadas

Muestra	Temperatura de depósito (°C)	Tasa de depósito (Å/s)	Brecha de energía
D43	24	1,0	2,90 eV
D45	24	0,8	2,93 eV
D46	40	0,8	2,83 eV

Muestra	Temperatura de depósito (°C)	Tasa de depósito (Å/s)	Brecha de energía
D48	60	0,8	2,90 eV
D50	60	1,0	2,82 eV
D51	60	0,6	2,82 eV
D52	60	0,4	2,82 eV
D57	75	0,4	2,72 eV
D58	75	0,8	2,82 eV
D59	75	1,0	2,66 eV
D60	40	0,4	2,81 eV
D61	40	0,6	2,89 eV
D63	24	0,4	2,89 eV
D64	24	0,6	2,89 eV
D65	40	1,0	2,91 eV
D67	75	0,6	2,82 eV

De la tabla 7 se puede decir que en promedio el valor de la brecha de energía del DPVBi es 2,84 eV con una desviación estándar de 0,1 eV podemos concluir que la brecha de energía del material DPVBi estudiado aquí es:

$$\text{brecha de energía}_{DPVBi} = (2,84 \pm 0,08) \text{ eV}$$

Recordando que la brecha de energía en un semiconductor orgánico es la diferencia entre los niveles de HOMO Y LUMO. Además, se encontró que el valor de la brecha de energía para el material orgánico DPVBi no es afectado por los cambios en los parámetros de fabricación como la tasa de depósito o temperatura de depósito.

3.3.3 Espectro de fotoluminiscencia del DPVBi

La fotoluminiscencia consiste en hacer que el material orgánico DPVBi absorba energía en forma de radiación (fuente UV) y luego pierda parte de esa energía absorbida emitiendo

radiación. Es esta radiación emitida por el material la que nos da la información que buscamos en un espectro de intensidad contra longitud de onda.

La figura 3-38 muestra el espectro de intensidad de PL de todas las muestras de DPVBi estudiadas en esta investigación. La gráfica está normalizada y se aprecia que el pico máximo tiende a una zona en común que será estudiada y hallada a continuación.

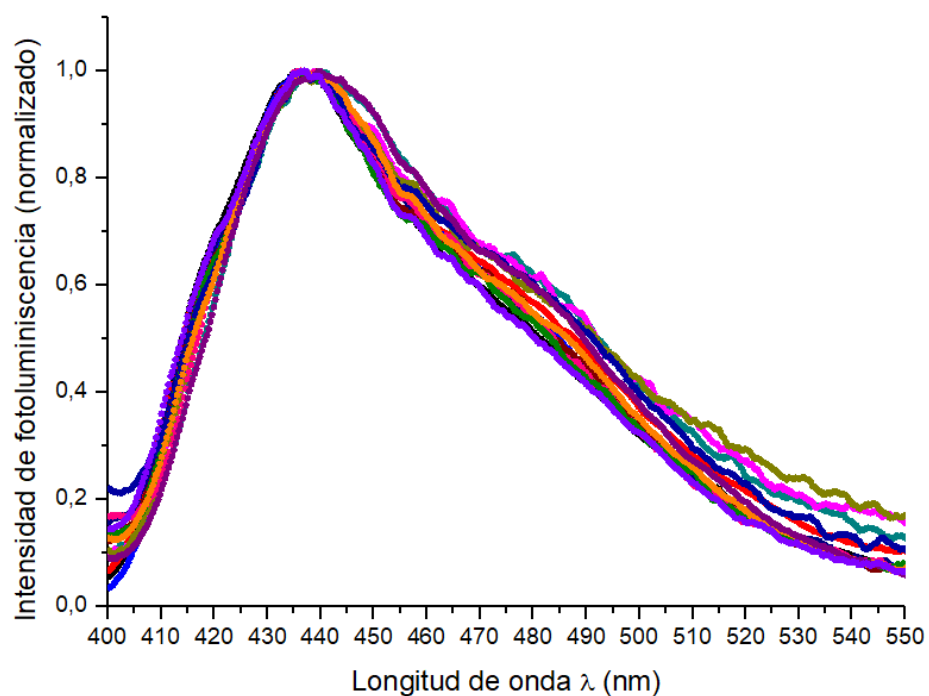


Figura 3-38. Intensidad de PL de todas las muestras de DPVBi

La tabla 8 a continuación, resume la información recogida de los ajustes de las dos curvas obtenidas del espectro de fotoluminiscencia. Se muestra la longitud de onda en nm asociada al máximo de intensidad y el ancho a media altura (FWHM) en nm de cada curva ajustada.

Tabla 8. Resumen valores intensidad máxima y FWHM de las dos curvas ajustadas

Temperatura deposición (°C)	Tasa depósito (Å/s)	Pico 1		Pico 2	
		$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	FWHM (nm)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	FWHM (nm)
60	1,0	433	31	467	59
60	0,6	436	29	470	58
60	0,4	434	30	469	59
75	0,4	434	27	466	57
75	0,8	434	29	468	59
75	1,0	433	30	466	58
40	0,4	436	28	472	61
40	0,6	435	28	470	58
24	0,4	436	28	471	58
40	1,0	434	29	469	58
75	0,6	433	29	467	59

Para empezar, de la gráfica 3-38 se puede observar que cada curva obtenida es la superposición de 2 picos. La presencia de fases diferentes del compuesto orgánico podría explicar la superposición de los picos de intensidad. De esta manera se puede hacer un ajuste gaussiano para determinar cuáles son las dos curvas que determinan el espectro obtenido.

Se realiza un ajuste gaussiano mostrado en las siguientes que señalan relaciones al cambiar la tasa de depósito y dejar fija la temperatura de deposición o viceversa. Se encuentra que la curva ajustada de color azul corresponde al material DPVBi y el de color verde a otra posible fase del compuesto. En cada una se indica el valor de longitud de onda correspondiente al máximo de intensidad.

A continuación, se exponen los espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una tasa fija variando la temperatura de deposición.

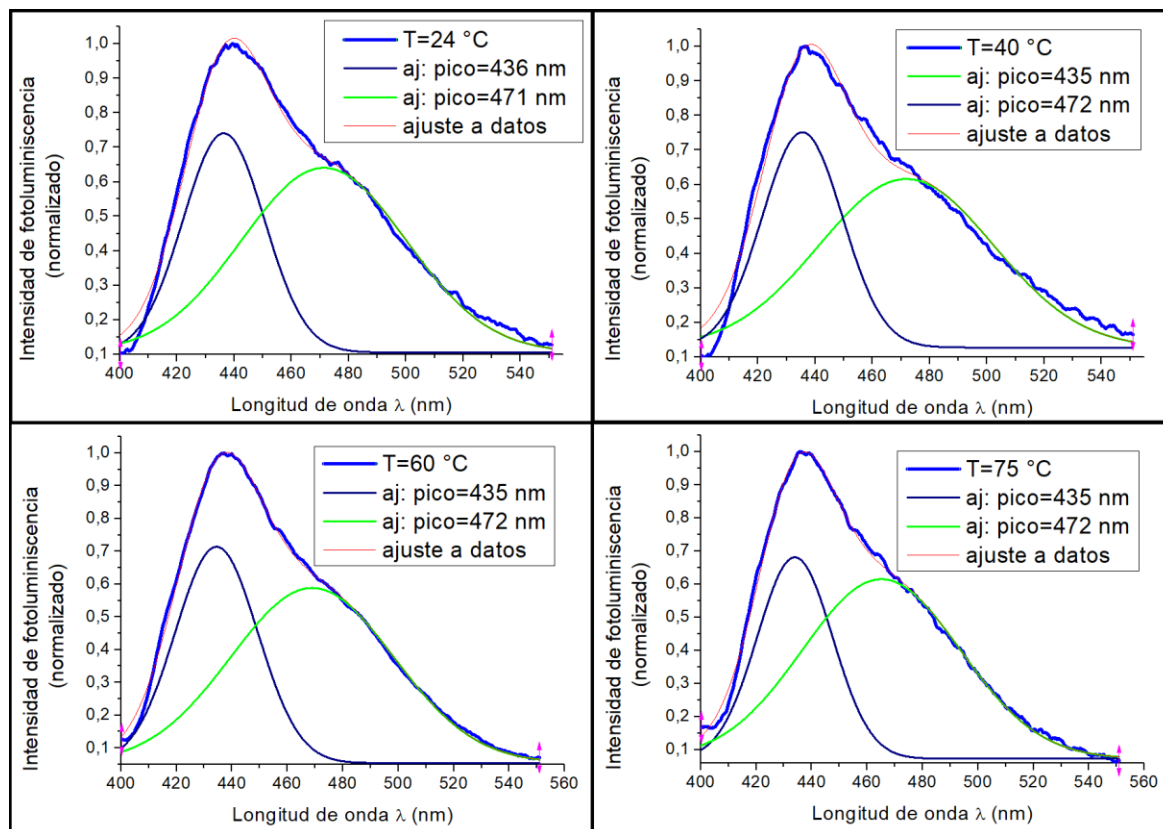


Figura 3-39. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una tasa fija de 0,4 Å/s variando la temperatura de deposición

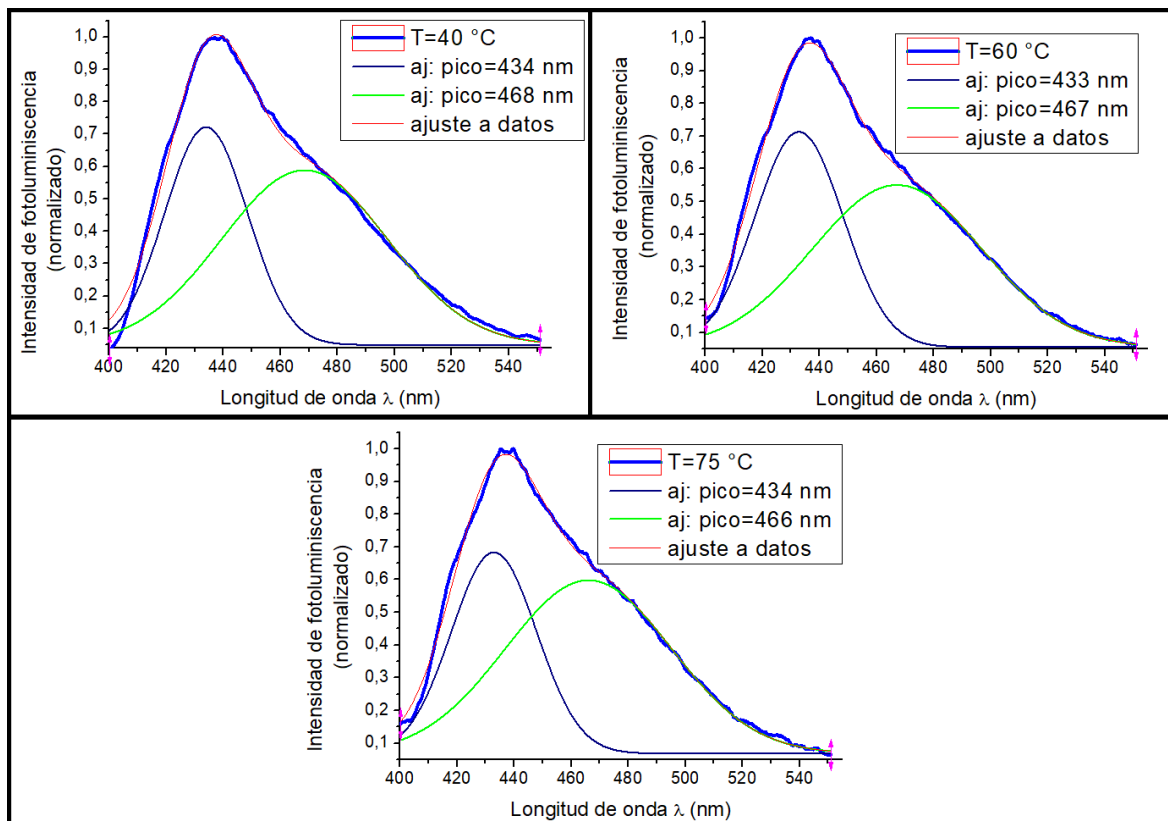


Figura 3-40. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una tasa fija de 1,0 Å/s variando la temperatura de deposición

A continuación, se exponen los espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una temperatura fija variando la tasa de depósito.

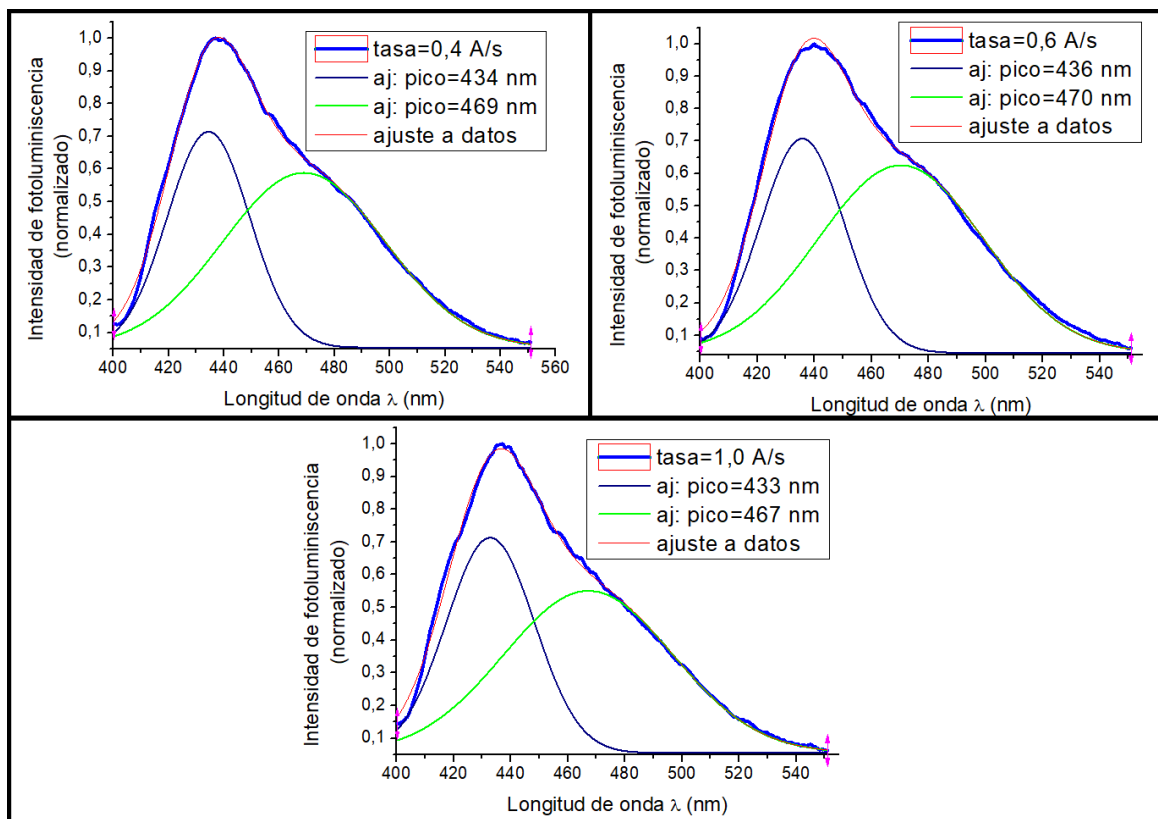


Figura 3-41. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una temperatura fija de 60 °C variando la tasa de depósito

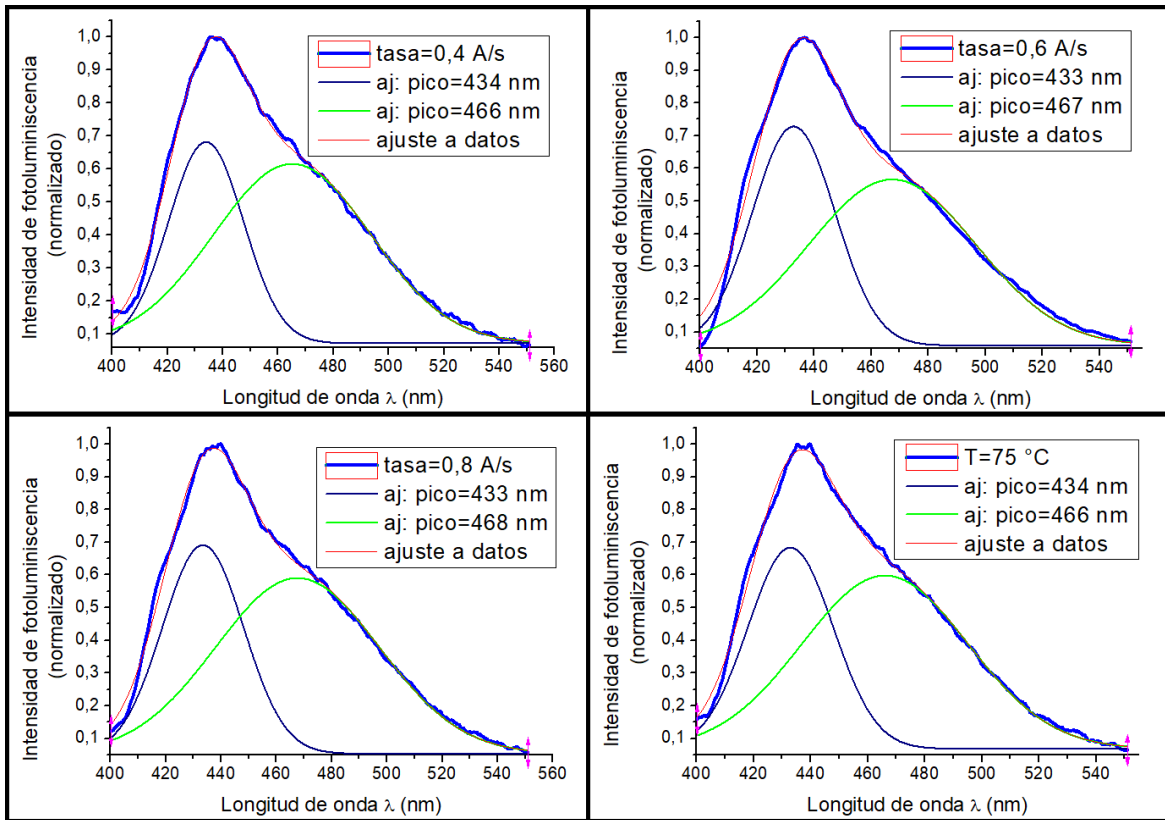


Figura 3-42. Espectros de fotoluminiscencia de muestras depositadas una temperatura fija de 75 °C variando la tasa de depósito

Para resumir la información obtenida de este ajuste a los datos obtenidos, se presenta la siguiente tabla que muestra la variación del valor máximo de intensidad y en ancho a media altura de cada una de las curvas ajustadas. Esto se hace para variación de tasa de depósito al fijar una temperatura de deposición y también para una variación en la temperatura de deposición cuando se fija una tasa de depósito.

Se concluye así que, para la variación de tasa de depósito cuando la temperatura de deposición fija, hay una disminución poco significativa en la longitud de onda que indica el máximo de intensidad de fotoluminiscencia. Lo mismo sucede cuando hay variación de la tasa de depósito a una temperatura de deposición fija, con una disminución de la longitud de onda en el máximo de intensidad de fotoluminiscencia. En cuanto al ancho a media altura de cada una de las curvas ajustadas no se observa un cambio significativo al variar los parámetros.

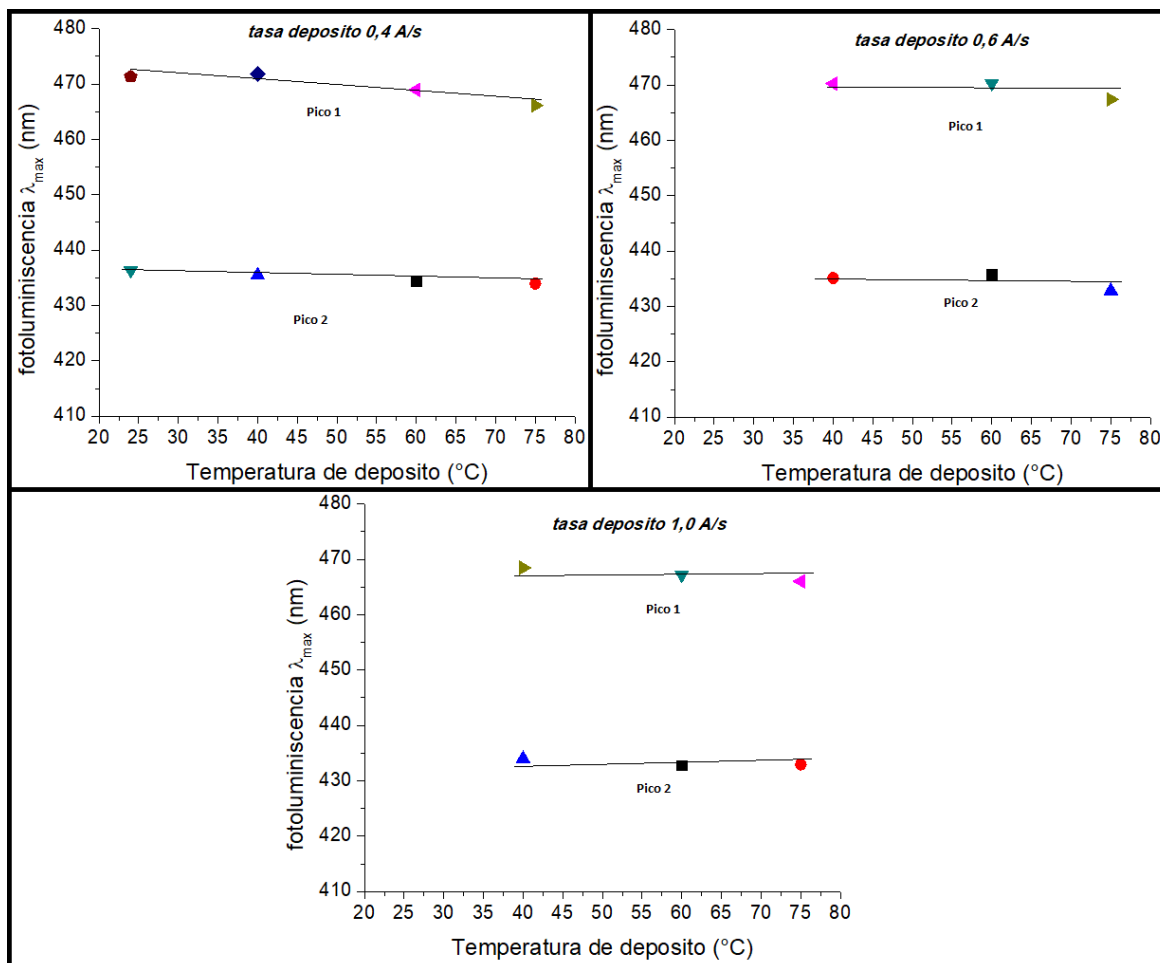


Figura 3-43. Longitud de onda máxima de PL en función de la temperatura de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.

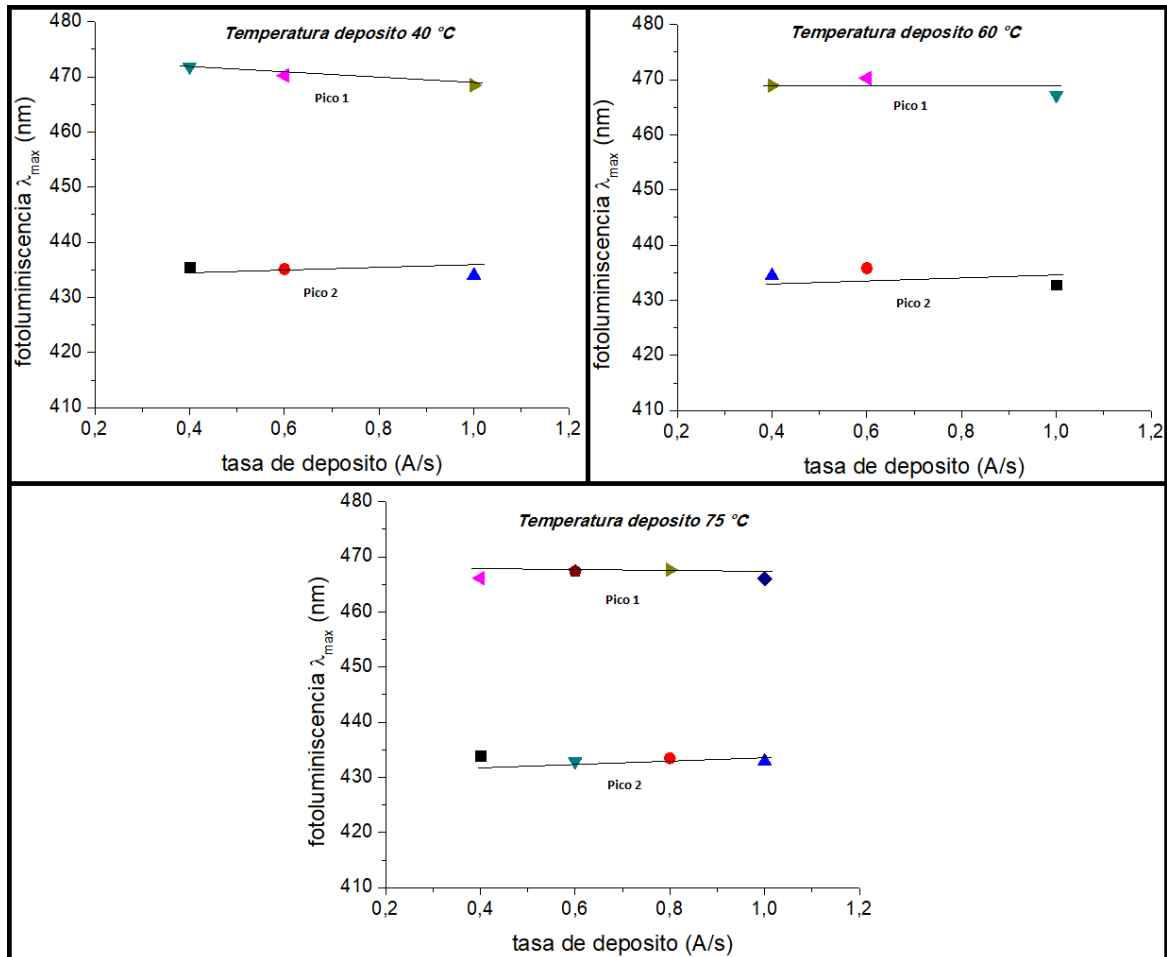


Figura 3-44. Longitud de onda máxima de PL en función de la tasa de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.

Las figuras 3-43 y 3-44 confirman que cuando se fija una temperatura de depósito y se varía la tasa de depósito no hay un cambio significativo en el máximo de longitud de onda de fotoluminiscencia. Lo mismo ocurre cuando se fija una tasa de depósito y se varía la temperatura de depósito. Es decir que se concluye que el pico de intensidad de fotoluminiscencia no depende de los parámetros de tasa de depósito ni de temperatura de depósito.

Ahora, se determinará la relación que hay entre el ancho a altura media FWHM medida en nm y los parámetros de fabricación como la temperatura de deposición y la tasa de depósito. Este valor se relaciona con la calidad del color emitido, pues a menor ancho es mucho mejor la calidad del color que se está obteniendo.

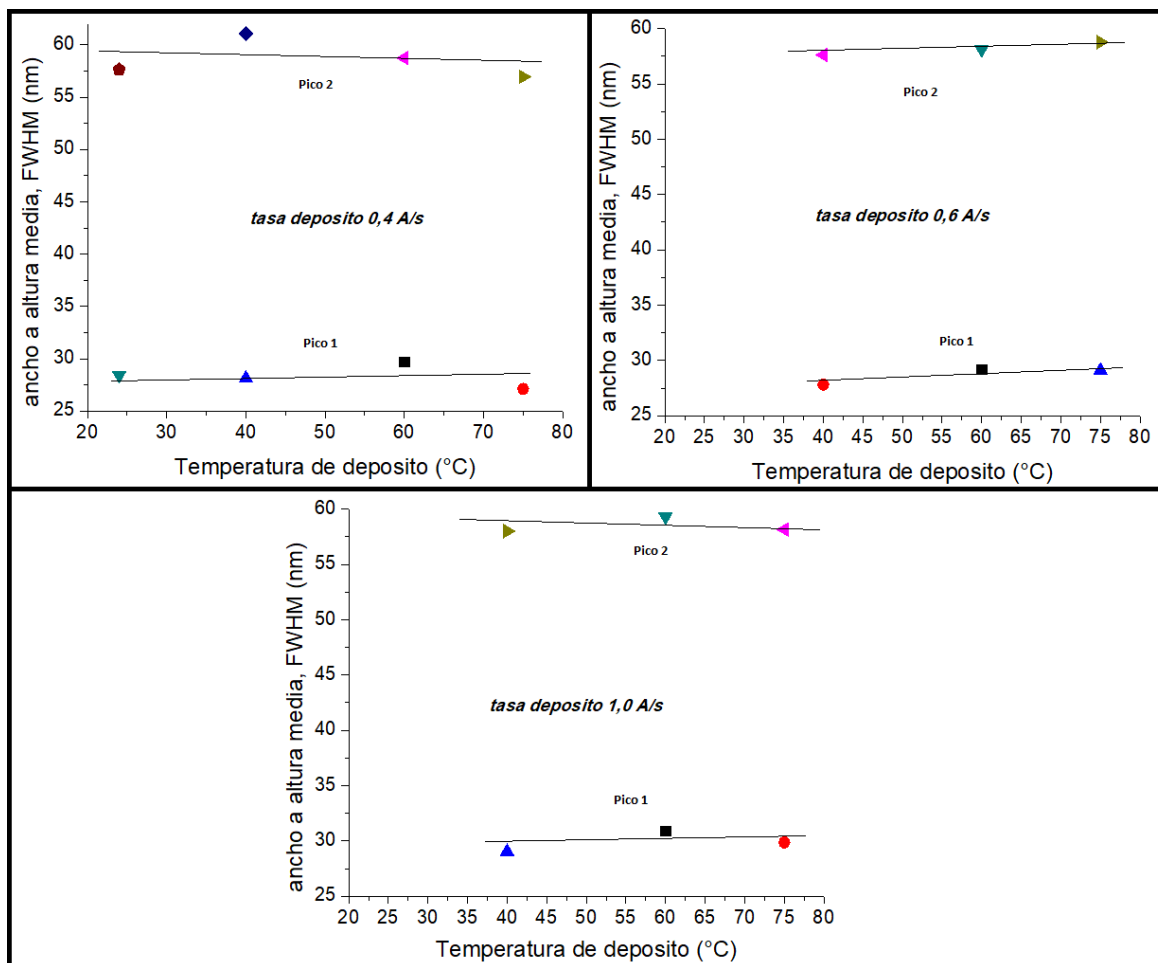


Figura 3-45. Ancho a altura media (FWHM) en función de la temperatura de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.

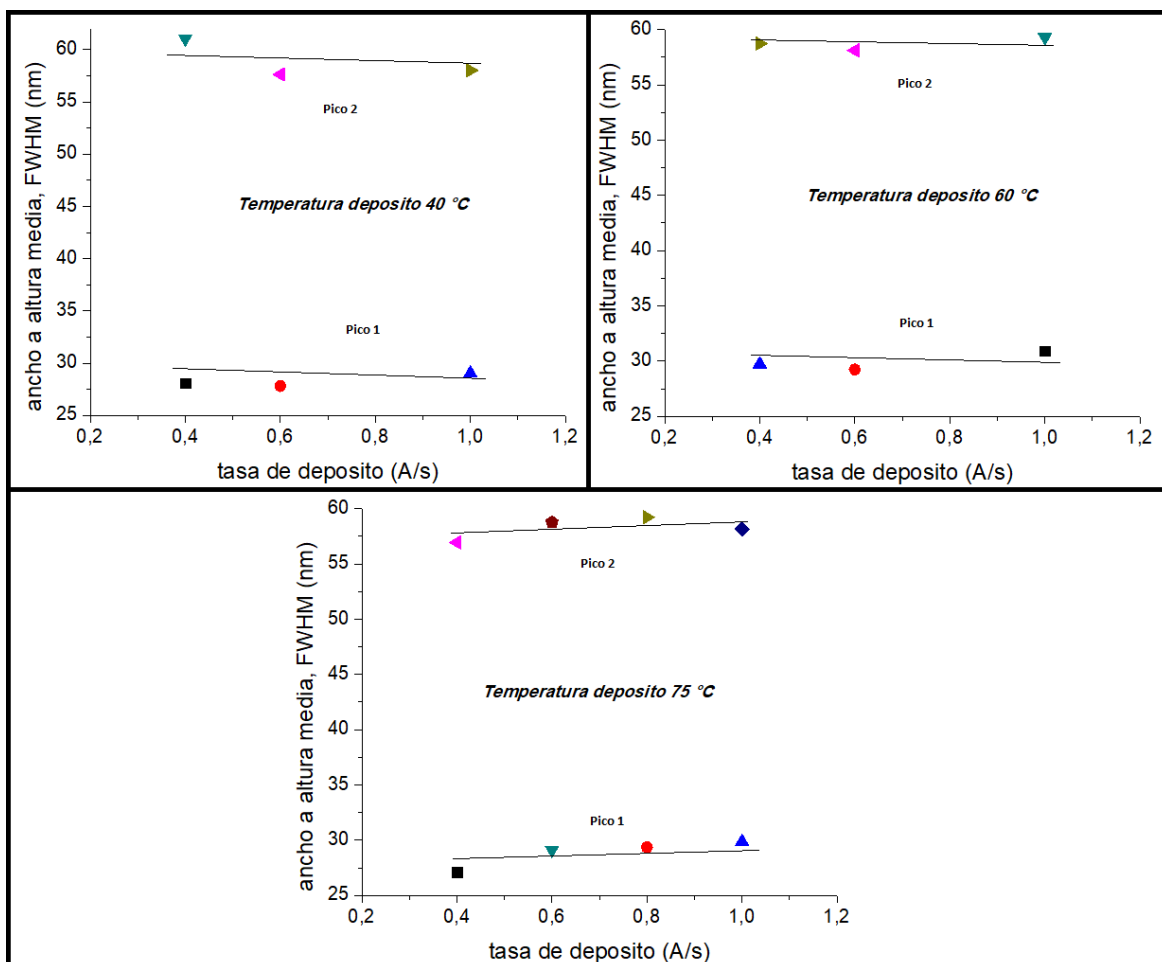


Figura 3-46. Ancho a altura media (FWHM) en función de la tasa de depósito para los dos picos encontrados en la deconvolución.

Las figuras 3-45 y 3-46 muestran que hay una insignificante variación en el ancho a altura media en los picos 1 y 2 (DPVBi y posible fase adicional) cuando se cambian los parámetros de temperatura y tasa de depósito. Es decir, que se concluye que no existe una relación y que estos parámetros no afectan la calidad del color determinado por el ancho de banda. Sin embargo, la posible presencia de dos fases del compuesto está afectando la calidad del color emitido por el material DPVBi produciendo un ancho de banda significativo. Sin la segunda fase, el material orgánico DPVBi presentaría una calidad en el color muy buena con un ancho a altura media de FWHM ≈ 30 nm en emisión por PL, en comparación con los valores reportados con aproximadamente en promedio ≈ 70 nm por PL y por EL.

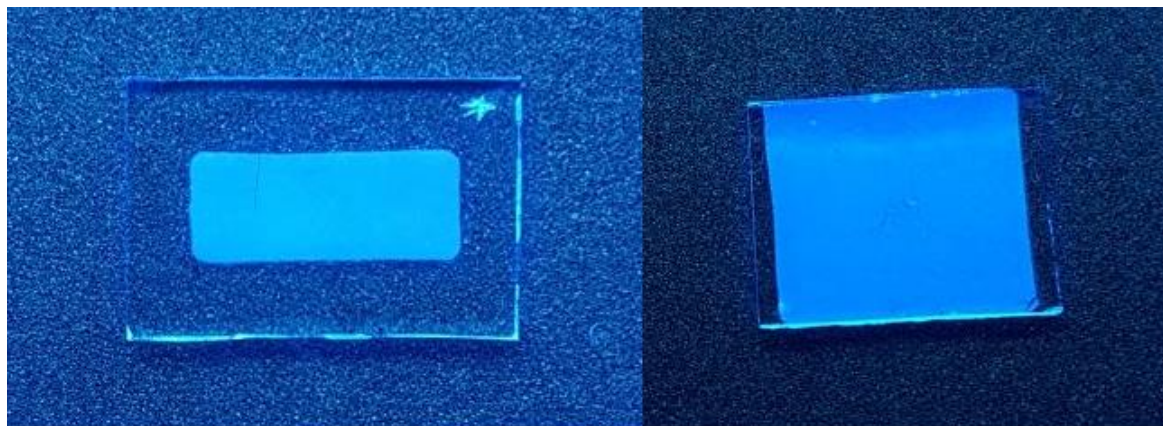


Figura 3-47. Fotografías de la película DPVBi sobre sustrato de vidrio emitiendo por PL

La figura 3-47 muestra el resultado de la emisión por PL de una de las muestras del material orgánico DPVBi depositado sobre un sustrato de vidrio gracias a una lámpara ultravioleta. El color que se observa corresponde al azul tal como se esperaba.

3.3.3.1 Estudio de la degradación y cristalización de las películas depositadas

La humedad del ambiente degrada las películas de DPVBi, es por eso que las condiciones de la atmosfera en la que se almacena evitan el contacto con el aire. La cristalización del material se aprecia tiempo después de la deposición de la película y ha entrado en contacto con la humedad del ambiente. A continuación, se muestran algunas comparaciones entre imágenes tomadas con el SEM el día del depósito (parte superior de cada figura) y días después del depósito (parte inferior de cada figura).

Se estudiarán 5 muestras elegidas al azar.

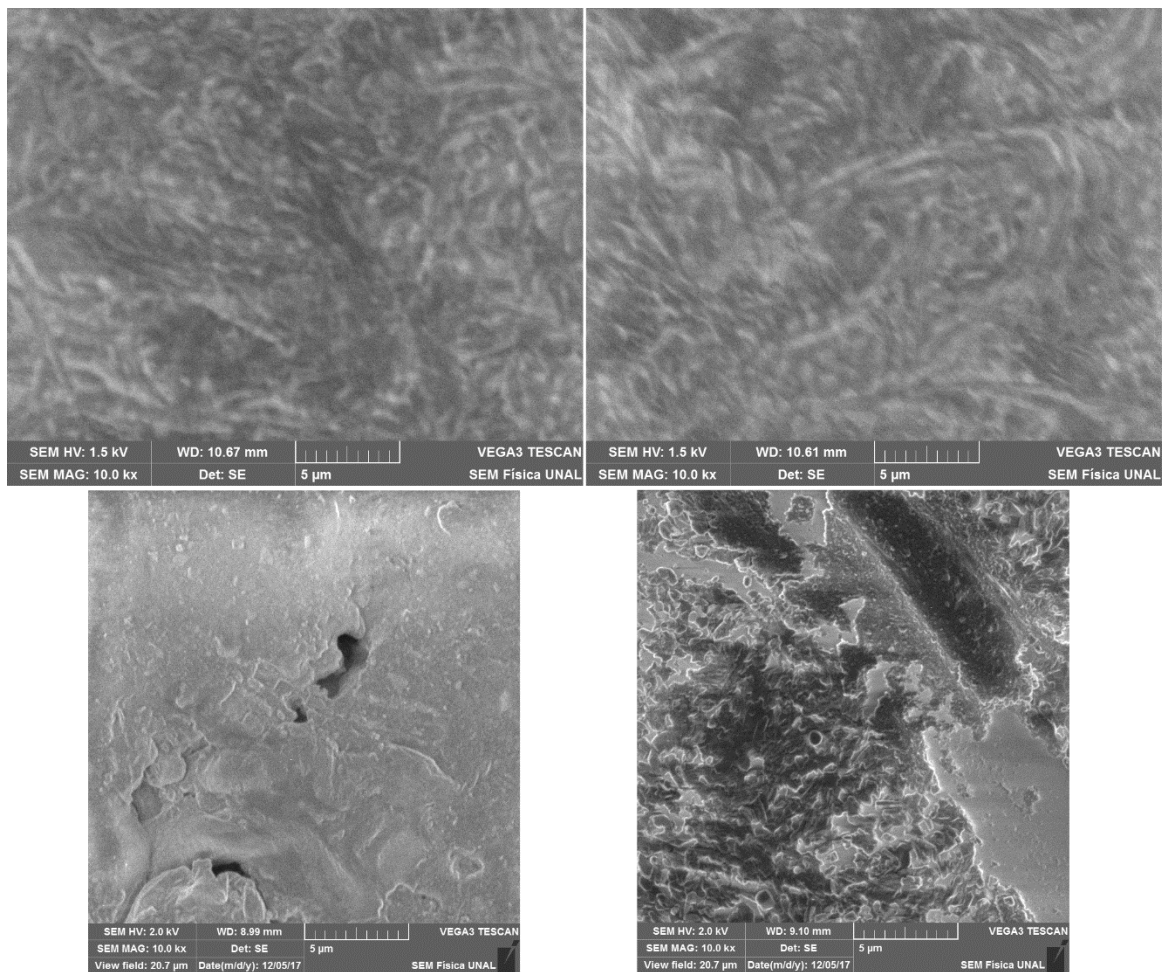


Figura 3-48. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ y a una temperatura de depósito de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 111 días

En la sección 3.2 se había mencionado que la tanda con temperatura de depósito de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraba muy poca cristalización y se apreciaba bastante homogénea, por lo que se dijo que es un parámetro óptimo de depósito. En la figura 3-48 aparece las imágenes SEM de la muestra que fue depositada a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ y a una temperatura de depósito de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Las imágenes 111 días después muestra la formación de cavidades cristalinas con zonas homogéneas de cristales bastante notorias.

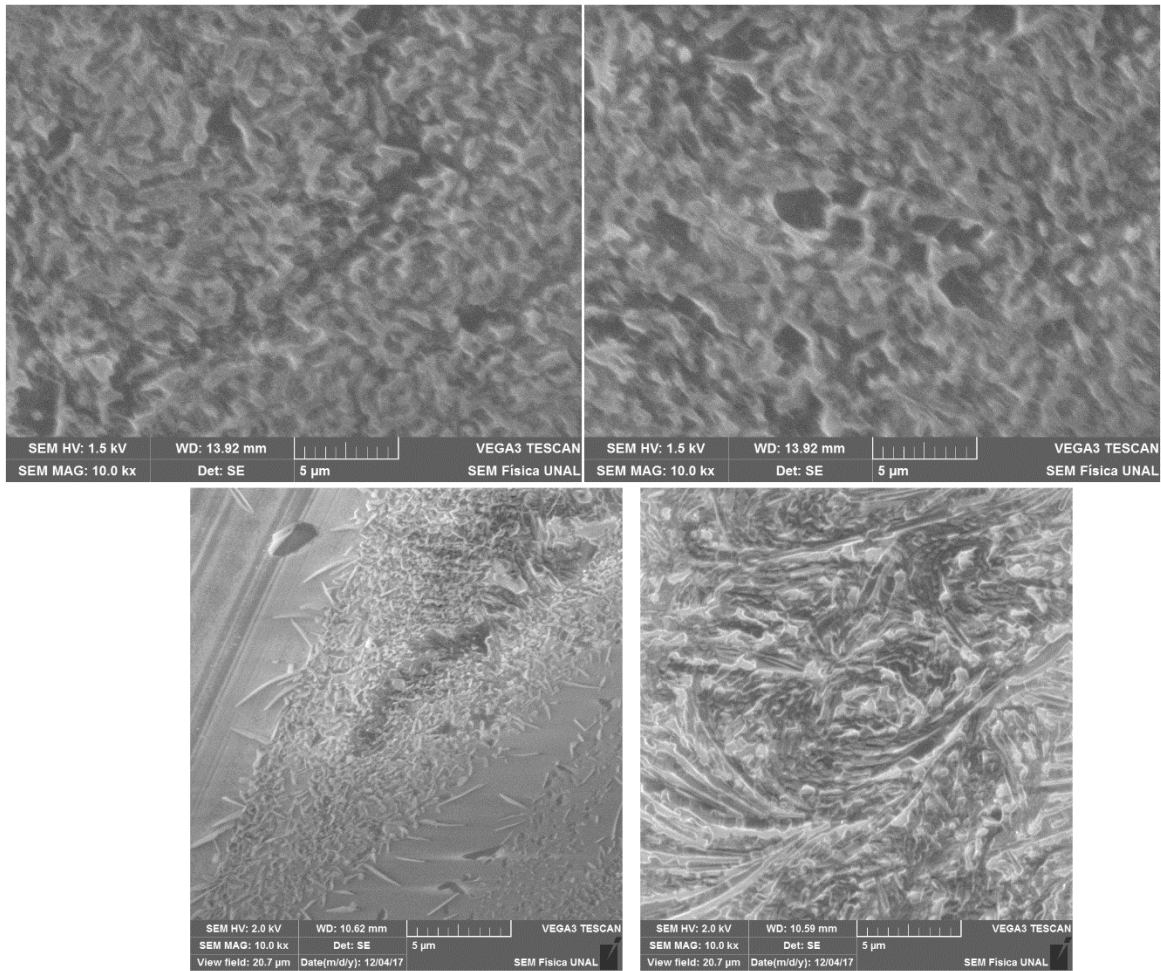


Figura 3-49. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ y a una temperatura de depósito de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 84 días

En la figura 3-49 aparece las imágenes SEM de la muestra que fue depositada a una tasa de $0,8 \text{ \AA/s}$ y a una temperatura de depósito de $75 \text{ }^\circ\text{C}$. 84 días después la muestra presenta formación de cristales en forma de aguja aleatoriamente y cristales de mayor tamaño. En la sección 3.2 se había mencionado que la tanda con temperatura de depósito de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ no es un parámetro óptimo de depósito.

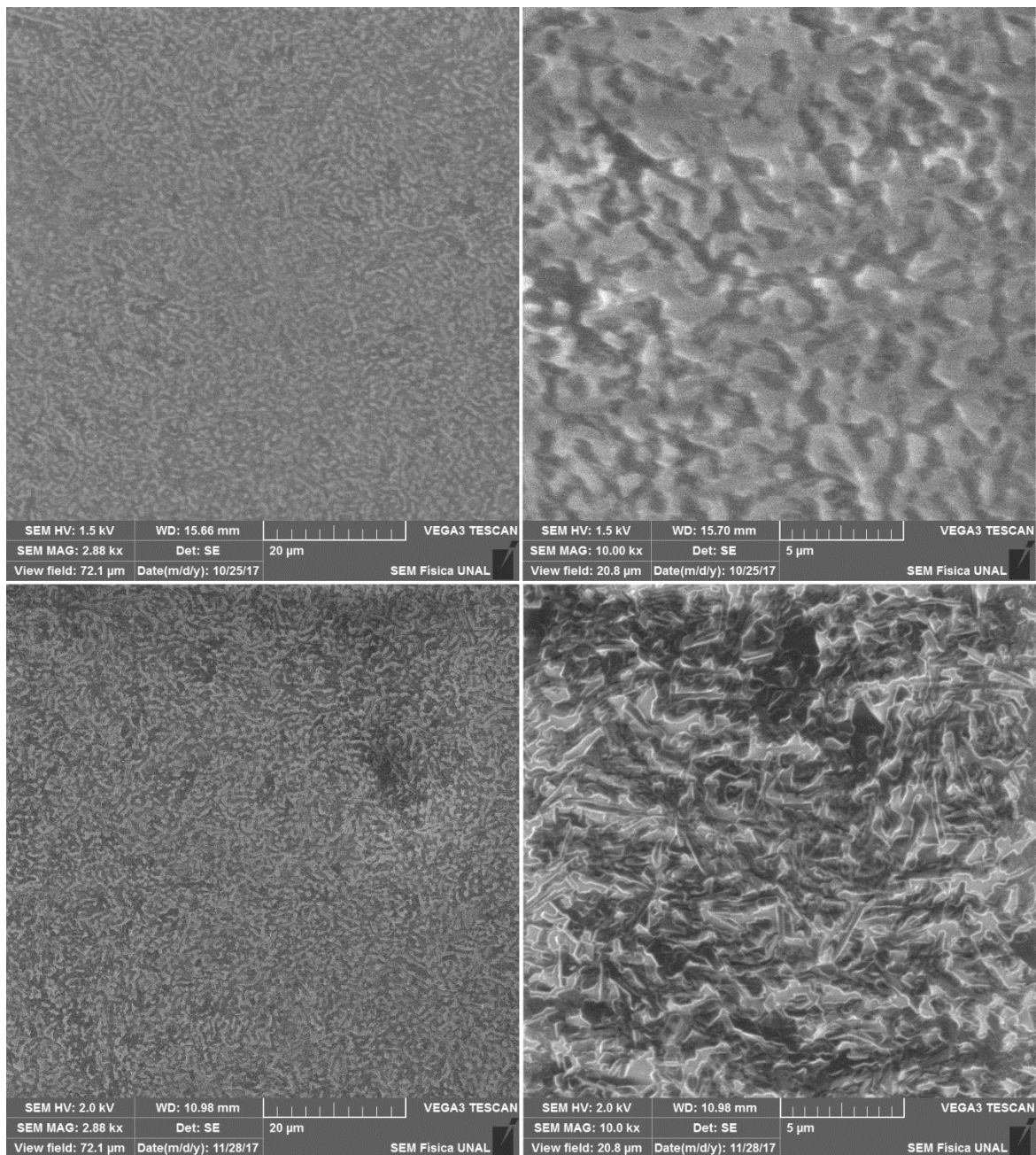


Figura 3-50. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ y a una temperatura de depósito de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 35 días

En la sección 3.2 se había mencionado que la tanda con temperatura de depósito de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraba poca cristalización y se apreciaba homogénea, por lo que se dijo que es un posible parámetro óptimo de depósito. En la figura 3-50 aparece las imágenes SEM de la muestra que fue depositada a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ y a una temperatura de depósito de 40

°C. Las imágenes 35 días después muestra la formación de cavidades con estructura coral más notoria y cristales más definidos, pero casi del mismo tamaño al hallado al realizar la evaporación del material DPVBi para realizar la película.

A continuación, aparece la figura 3-51 con imágenes del SEM de la muestra D63 que fue depositada a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ y temperatura ambiente de -24 °C el día de la elaboración de la película y 27 días después. En las imágenes se puede apreciar que se forman cristales en forma de ortoedro de $\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ de largo y $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ de ancho. Además, se observan cavidades o islas con estructuras cristalinas no homogéneas.

La figura 3-52 reúne las imágenes del SEM de la muestra que fue depositada a una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ y temperatura de 75 °C . La cristalización apenas se aprecia con la formación de pequeñas cavidades, pero conservando la estructura tipo coral de antes. Al parecer, 12 días después parece ser un tiempo cercano al cual la cristalización empieza a cambiar la morfología conseguida en la formación de la película.

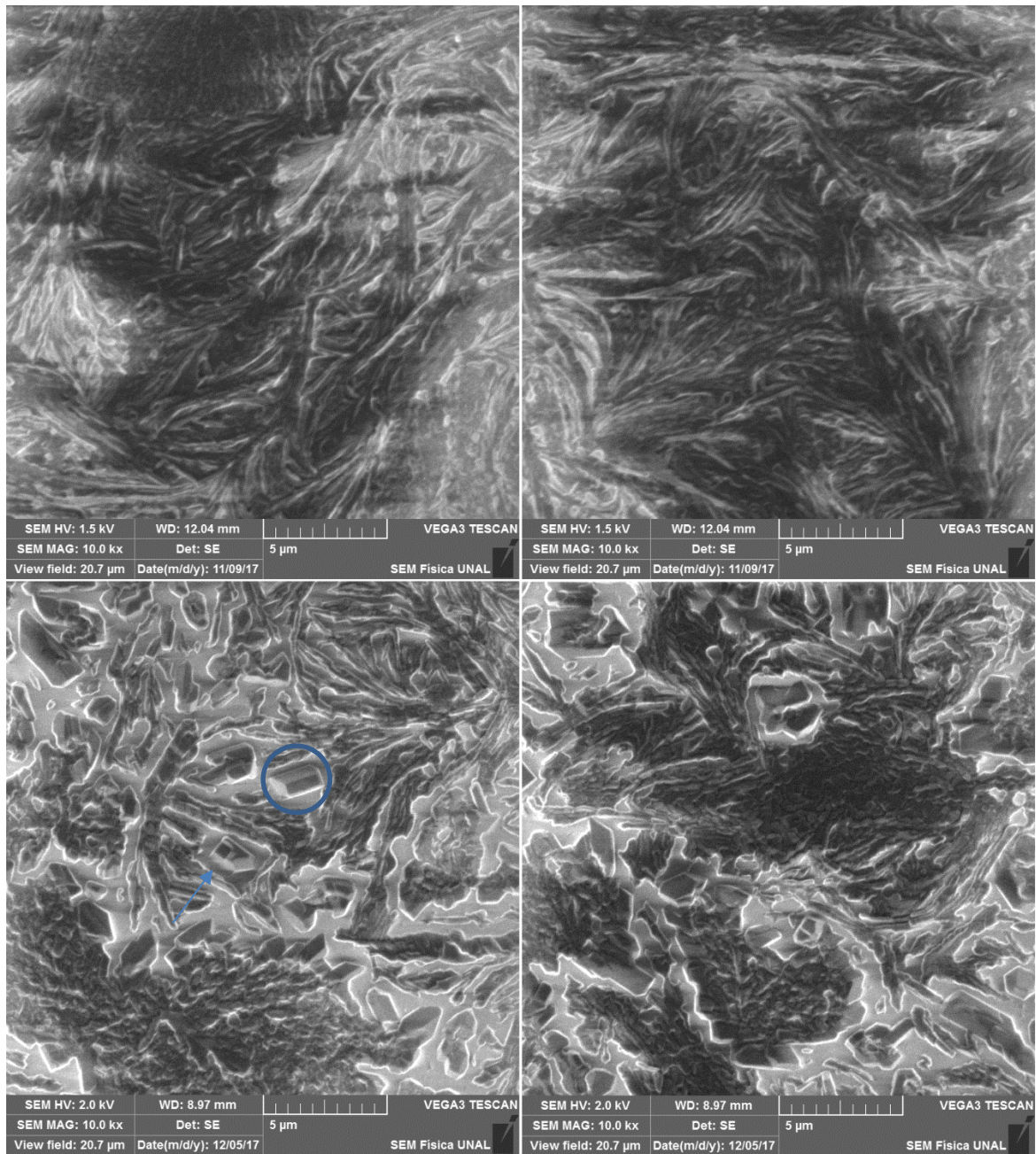


Figura 3-51. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de 0,4 Å/s y temperatura ambiente de ~24 °C después de 27 días

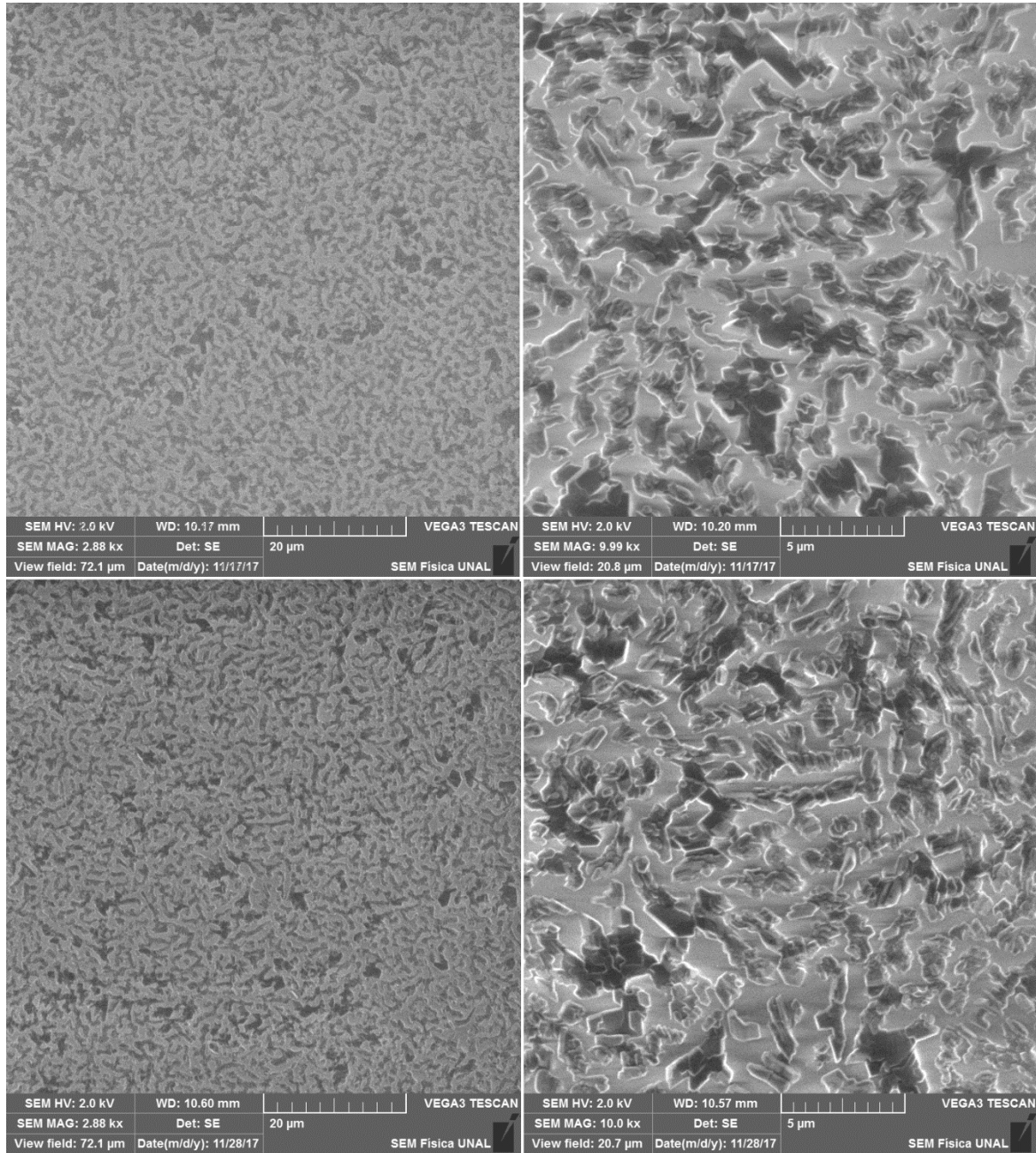


Figura 3-52. Imágenes SEM de la muestra depositada a una tasa de $0,6 \text{ \AA/s}$ y temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 12 días

Las películas fueron estudiadas bajo condiciones en las que la humedad del aire esté lo más aislada posible. Una atmosfera de gas inerte o condiciones de vacío (poca presión) siempre fueron tenidas en cuenta. Estos efectos de cristalización debidos a la degradación

de la humedad del ambiente suponen un problema en la fabricación de dispositivos por lo que se requeriría un estudio más detallado.

A continuación, se estudia el efecto de la degradación y cristalización en las películas de DPVBi depositadas, sobre la transmitancia, absorbancia, coeficiente de extinción y absorción y la brecha de energía que fueron previamente estudiadas y que ahora serán comparadas.

Se estudiará el cambio en la transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción de las muestras D52, D58, D60, D63 y D67 tiempo después de haber sido fabricadas y que presentan degradación como se mostró anteriormente. En cada figura que aparece a continuación, se compara gráficamente los resultados obtenidos el día de la fabricación de la película depositada de DPVBi (línea color negro) con los resultados medidos tiempo después cuando presenta degradación (línea color rojo).

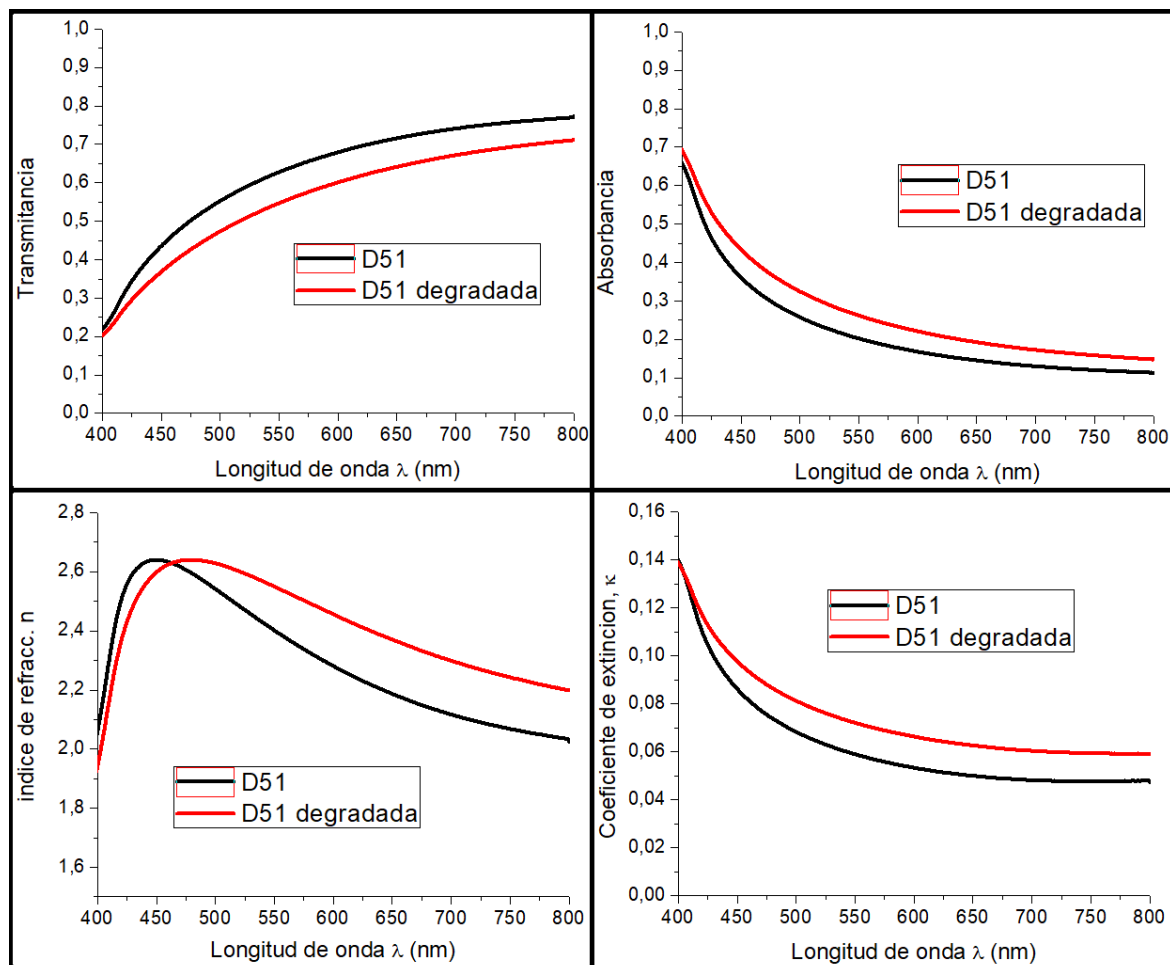


Figura 3-53. Resultados de la película depositada a temperatura de 60 °C con una tasa de depósito de 0,6 Å/s degradada 112 días

En la figura 3-53 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 60 °C con una tasa de depósito de 0,6 Å/s degradada 112 días. Se puede notar que la película degradada transmite menos y absorbe más. El índice de refracción aumenta, así como el coeficiente de extinción.

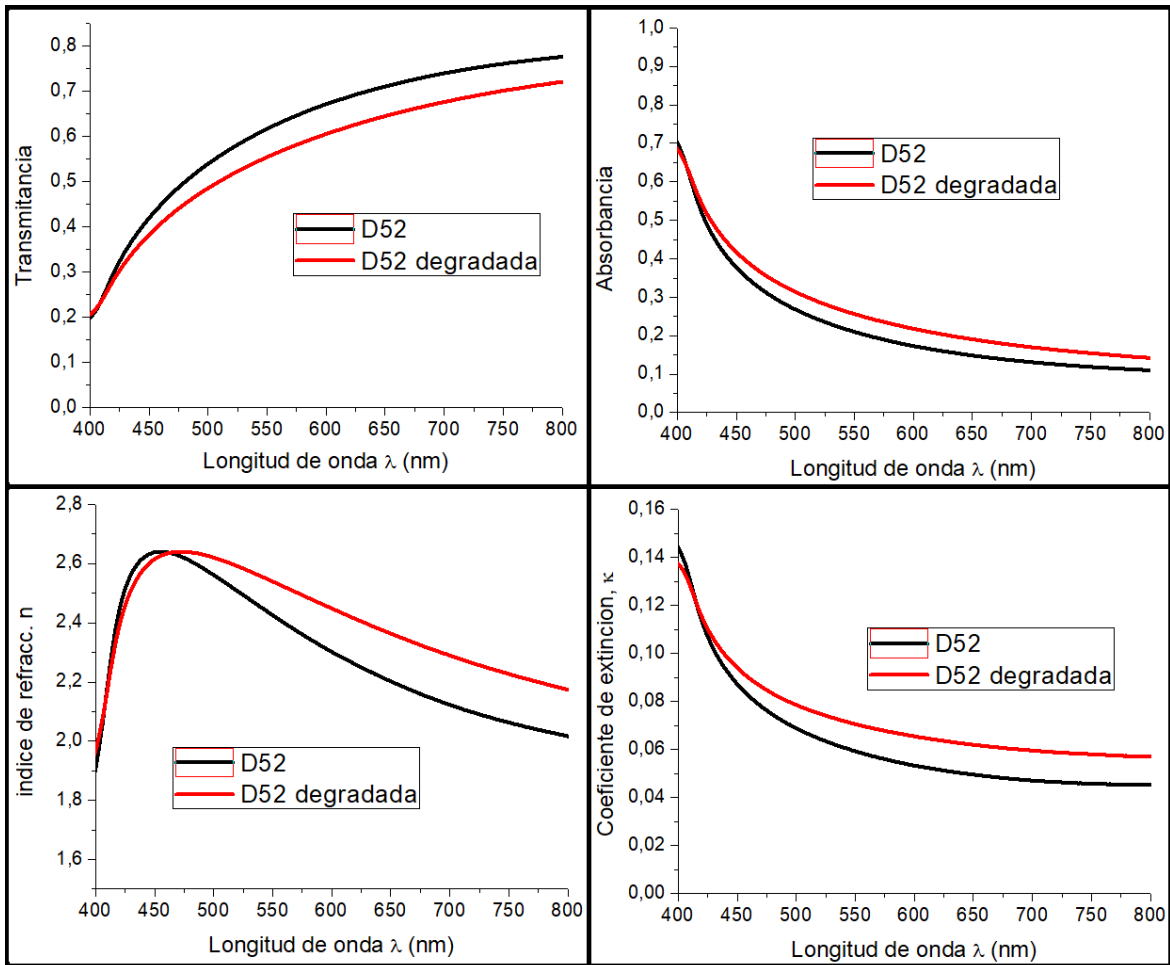


Figura 3-54. Resultados de la película depositada a temperatura de 60 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 113 días

En la figura 3-54 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 60 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 113 días. Acá se ve que la película degradada transmite menos y absorbe más que antes. Sin embargo, la degradación nuevamente ha hecho aumentar los valores del índice de refracción y del coeficiente de extinción.

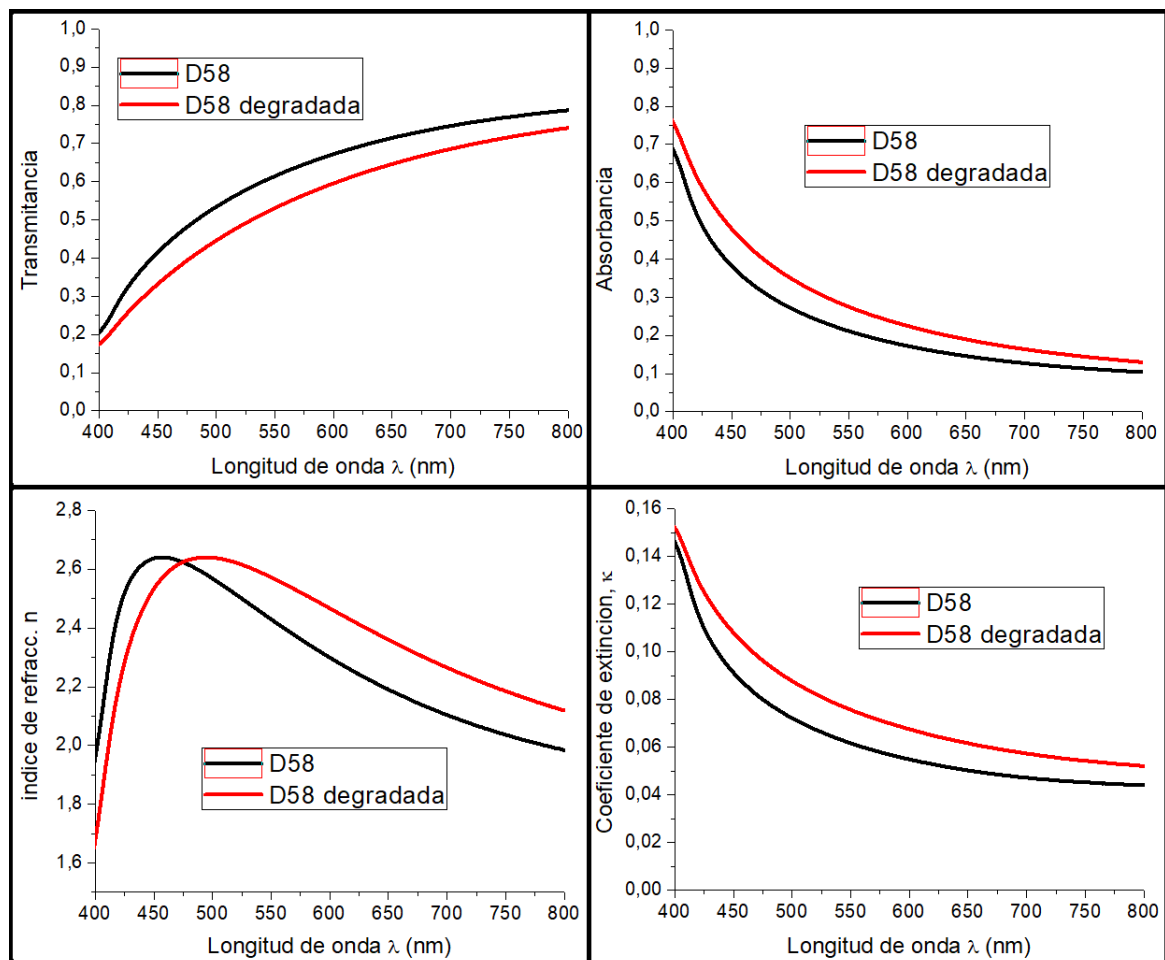


Figura 3-55. Resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 0,8 Å/s degradada 85 días

En la figura 3-55 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 0,8 Å/s degradada 85 días. En esta muestra degradada la transmitancia es menor a la recién depositada y consecuentemente presenta mayor absorbancia. El índice de refracción y el coeficiente de extinción presentan mayores valores en la muestra degradada.

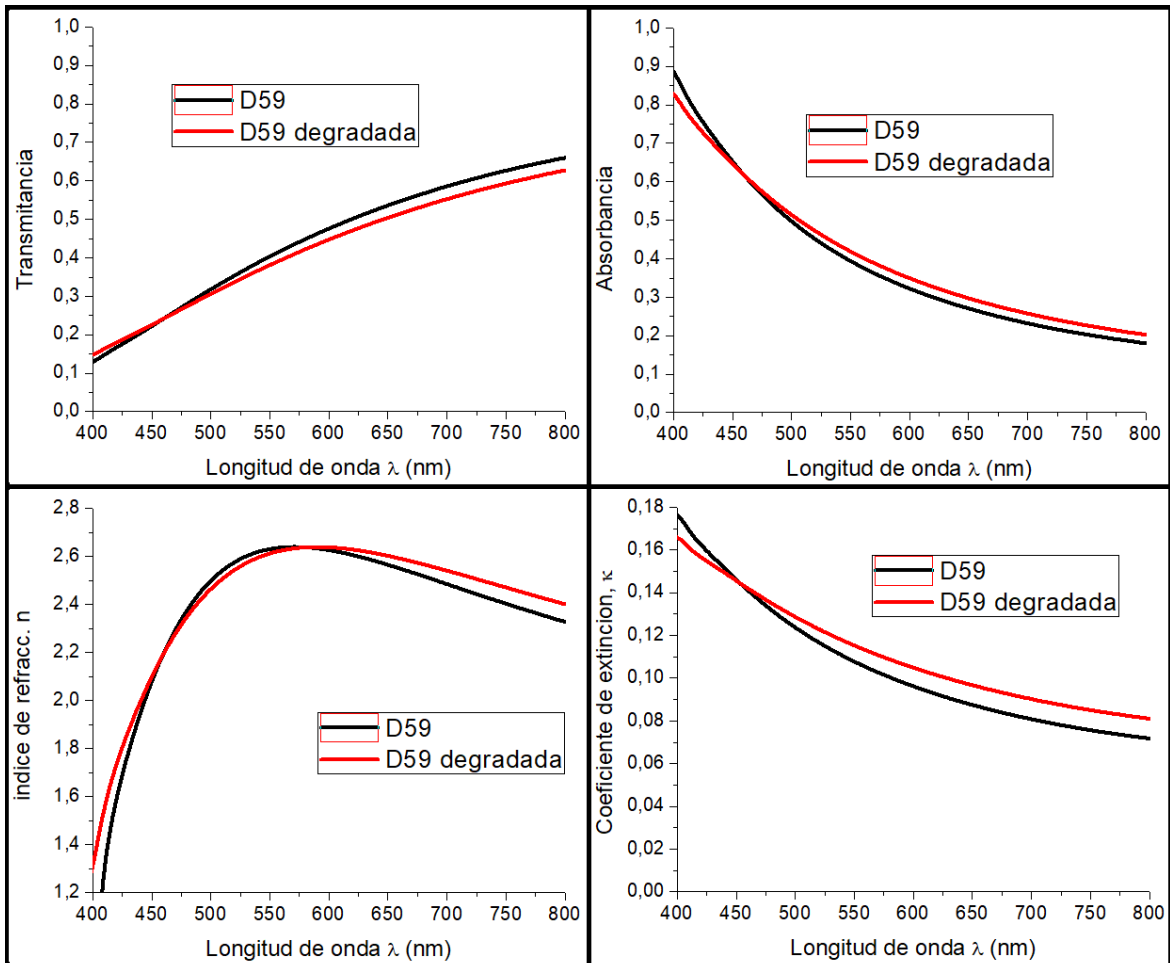


Figura 3-56. Resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 1,0 Å/s degradada 85 días

En la figura 3-56 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 1,0 Å/s degradada 85 días. Cabe recordar que, esta película depositada mostró alta cantidad de zonas cristalizadas al momento de ser estudiada después de evaporada. Levemente transmite menos y absorbe más. Así mismo, el incremento en el índice de refracción y en el coeficiente de refracción es muy poco.

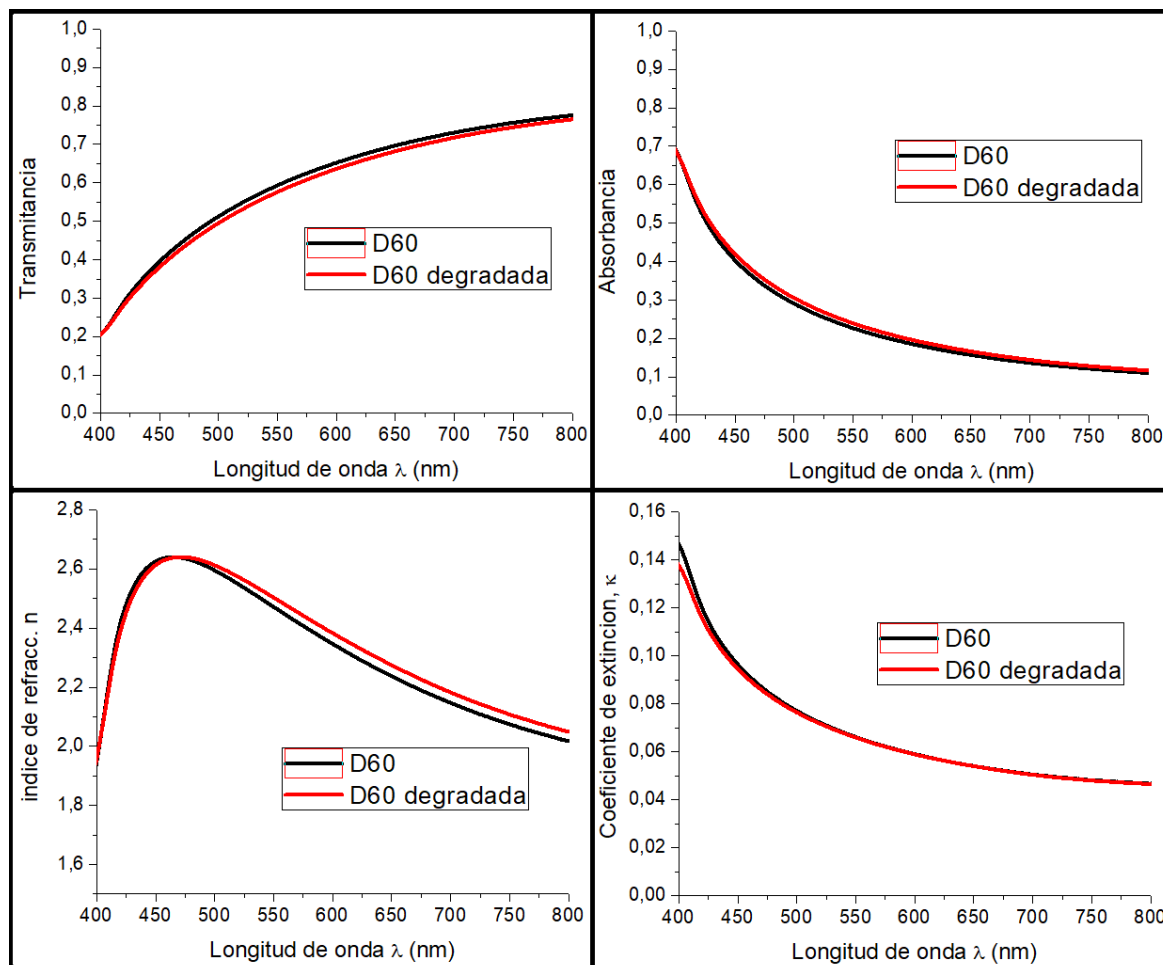


Figura 3-57. Resultados de la película depositada a temperatura de 40 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 43 días

En la figura 3-57 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 40 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 43 días. En esta película no se aprecian cambios considerables en la transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción.

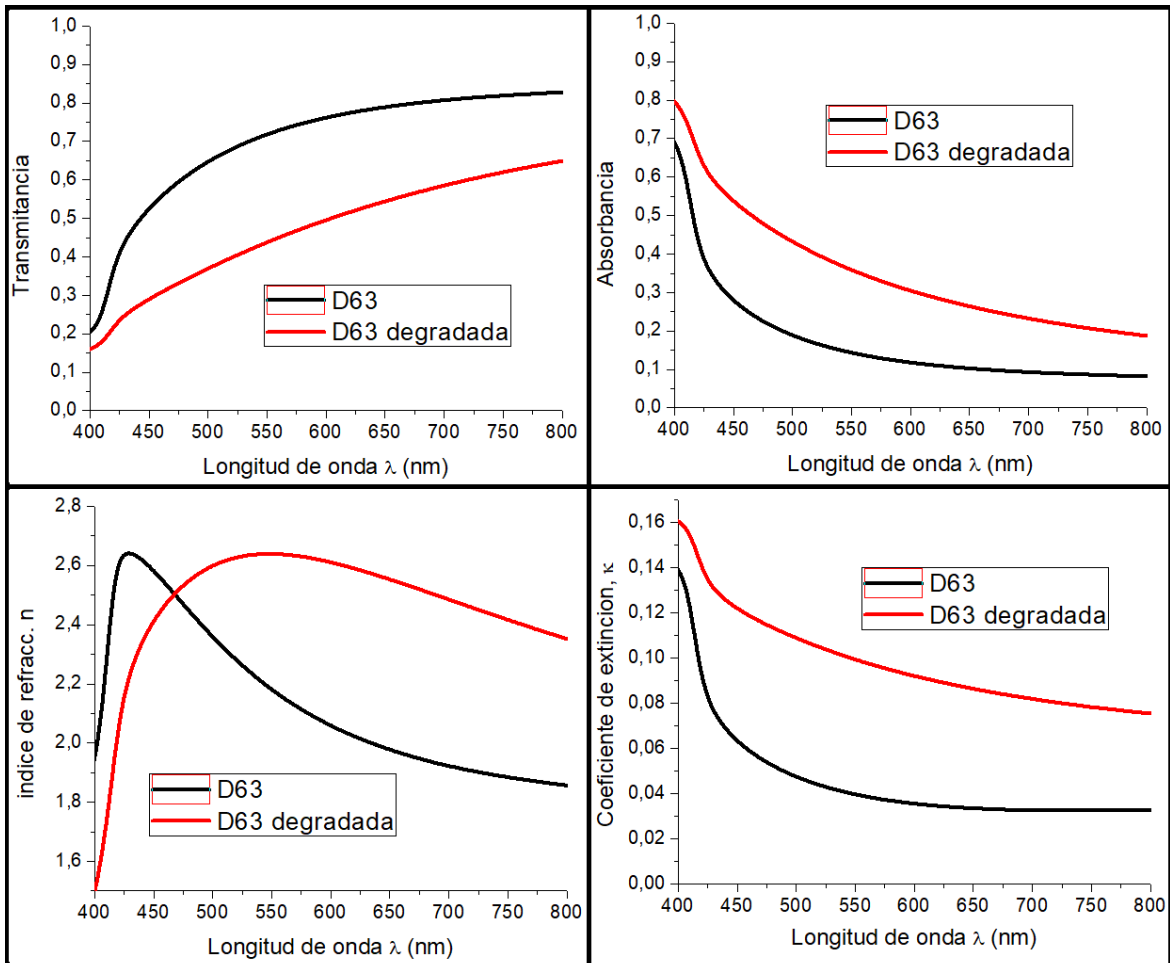


Figura 3-58. Resultados de la película depositada a temperatura de 24 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 27 días

En la figura 3-58 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 24 °C con una tasa de depósito de 0,4 Å/s degradada 27 días. Esta película que fue depositada a temperatura ambiente, presenta hasta el momento los cambios más notables. La película degradada transmite considerablemente menos y por ende absorbe mucho más. El índice de refracción y el coeficiente de extinción también presentan valores más altos ahora que está degradada 27 días después.

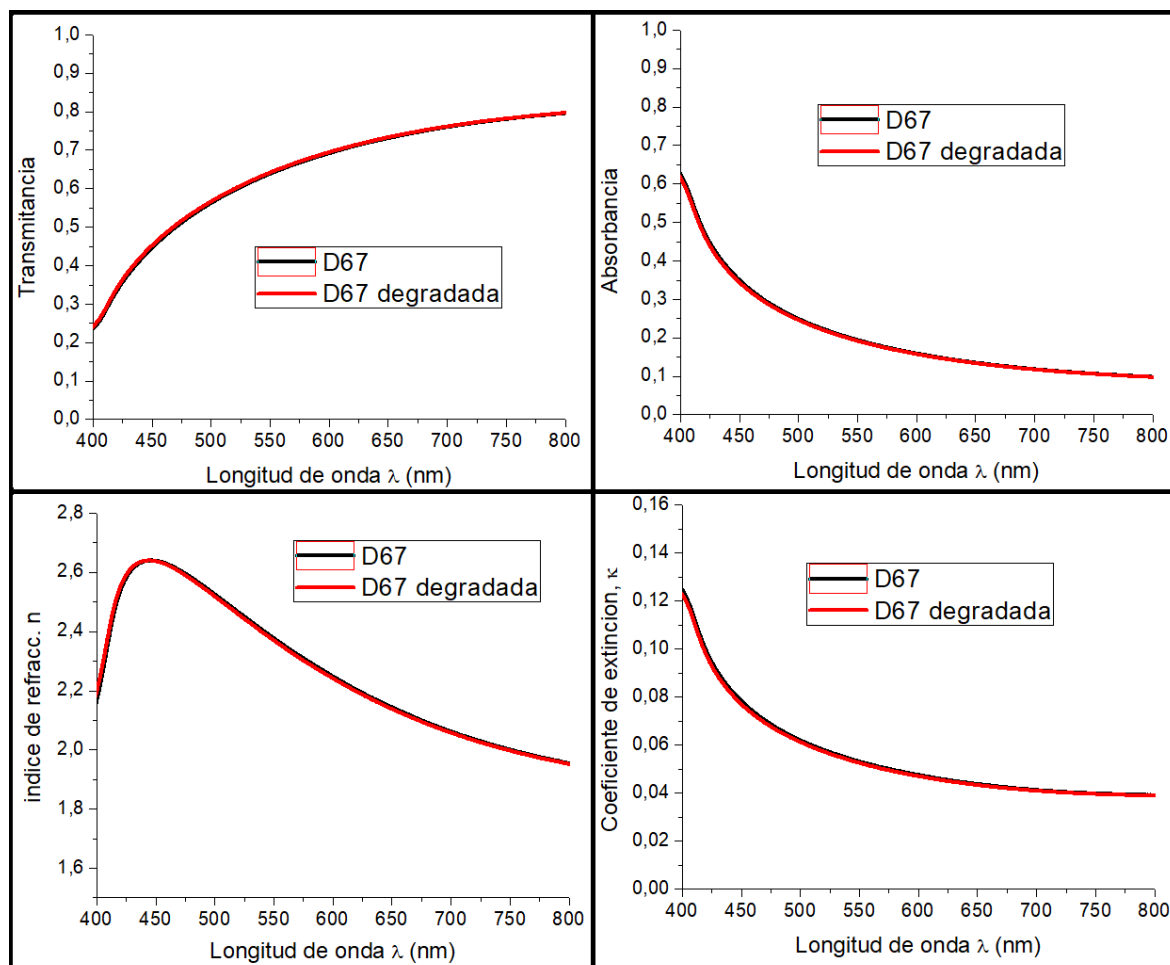


Figura 3-59. Resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 0,6 Å/s degradada 20 días

En la figura 3-59 se aprecian los resultados de la película depositada a temperatura de 75 °C con una tasa de depósito de 0,6 Å/s degradada 20 días. En esta película no se aprecian cambios considerables en la transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción.

Tabla 9. Valores de la brecha de energía para muestras degradadas

Muestra	Temperatura de depósito (°C)	Tasa de depósito (Å/s)	Brecha de energía curva 1	Brecha de energía curva 1 degradada
D51	60	0,6	2,8 eV	2,8 eV
D52	60	0,4	2,8 eV	2,8 eV
D58	75	0,8	2,8 eV	2,8 eV
D59	75	1,0	2,7 eV	2,6 eV
D60	40	0,4	2,8 eV	2,8 eV
D63	24	0,4	2,9 eV	2,8 eV
D67	75	0,6	2,8 eV	2,8 eV

La tabla 9 muestra los valores de la brecha de energía para la curva 1 ajustada anteriormente correspondiente al material orgánico DPVBi contra los valores de brecha de energía calculados tiempo después cuando se presenta degradación. Los resultados muestran que no hay efecto de cambio en el valor de la brecha de energía, aunque esté degradada la película y con aumento de cristalización.

3.3.4 Diodo emisor de luz orgánico (OLED azul)

A continuación, se muestra la fabricación de un dispositivo emisor de luz (OLED) utilizando el material orgánico DPVBi como capa emisora de luz en el rango del azul.

El dispositivo fue construido sobre un sustrato de vidrio con ITO (óxido de indio-estaño) que actúa como ánodo. El material NPB se usa como capa transportadora de huecos (HTL) con valores de HOMO y LUMO de -5.4 eV y -2.4 eV respectivamente. El material DPVBi se usa como capa emisora (EML) con valores de HOMO y LUMO de -5.8 eV y -3.0 eV respectivamente. El material TPBi como capa transportadora de electrones (ETL) con valores de HOMO y LUMO de -6.4 eV y -3.0 eV respectivamente. Por último, el Aluminio se usa como cátodo para completar el diodo. Así, la estructura del dispositivo fabricado es:

ITO/NPB/DPVBi/TPBi/Al

Cada capa es evaporada por la técnica de evaporación térmica en alto vacío. El espesor fue monitoreado por un sensor de cuarzo adaptado a la cámara donde se hacen los depósitos de las capas orgánicas.

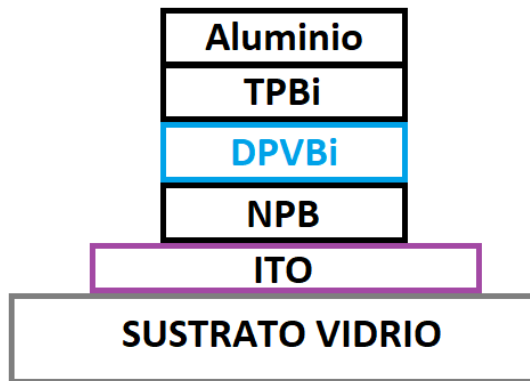


Figura 3-60. Estructura del dispositivo OLED

El dispositivo es llevado al microscopio SEM para su observación. La siguiente figura muestra la imagen tomada, recordando que la última capa orgánica es el material TPBi y será la que aparece en la imagen SEM.

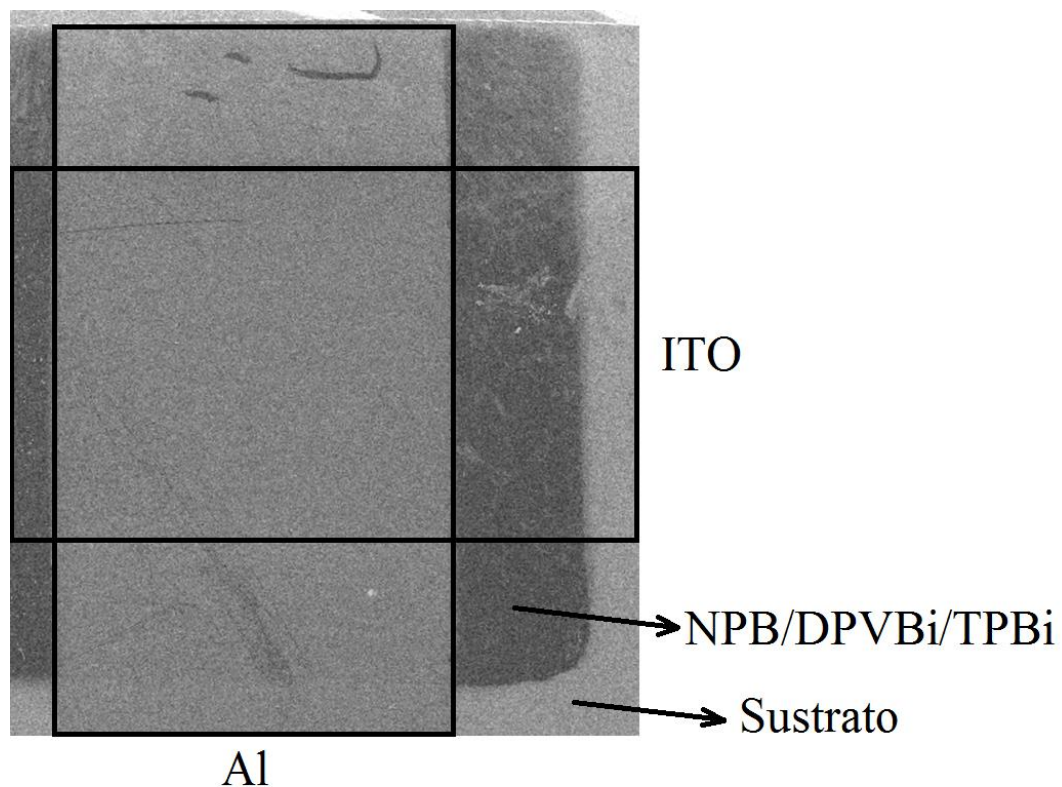


Figura 3-61. Imagen SEM del dispositivo OLED

La figura 3-61 muestra la imagen SEM del dispositivo OLED realizado. La zona donde se encuentran las capas orgánicas con el ITO y el aluminio bajo una corriente adecuada iluminará en el azul que se espera de la capa emisora de DPVBi. La homogeneidad en la zona de las capas orgánicas depositadas es alta. Esta homogeneidad se debe a que la capa más superficial captada por el SEM es la del TPBi, y en un estudio previo (Méndez Merchán, 2016) se determinó que el TPBi presenta homogeneidad alta y buenas condiciones morfológicas a ciertos parámetros de depósito que se tuvieron en cuenta en la fabricación del presente dispositivo OLED.

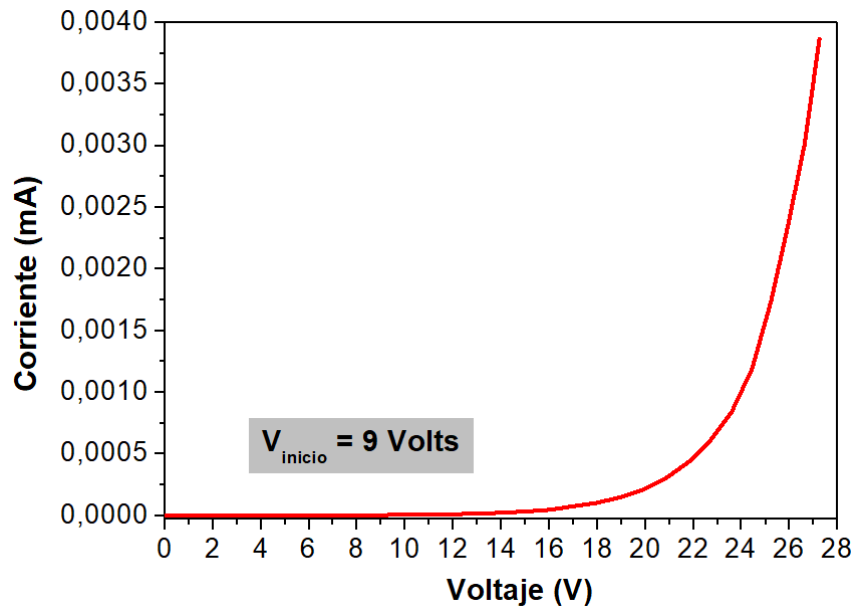


Figura 3-62. Corriente versus voltaje del dispositivo OLED

La figura 3-62 indica que la gráfica de corriente versus voltaje aplicado al dispositivo OLED fabricado tiene un voltaje de inicio de 9 V. Este valor se aprecia examinando los valores de voltaje vs corriente y observar el comportamiento de los datos de corriente al dejar de estar cercanos a cero y se aprecie un cambio significativo que empieza en la curva característica de comportamiento de diodo. A esta corriente se le asocia un voltaje llamado voltaje de inicio que es el ya mencionado.

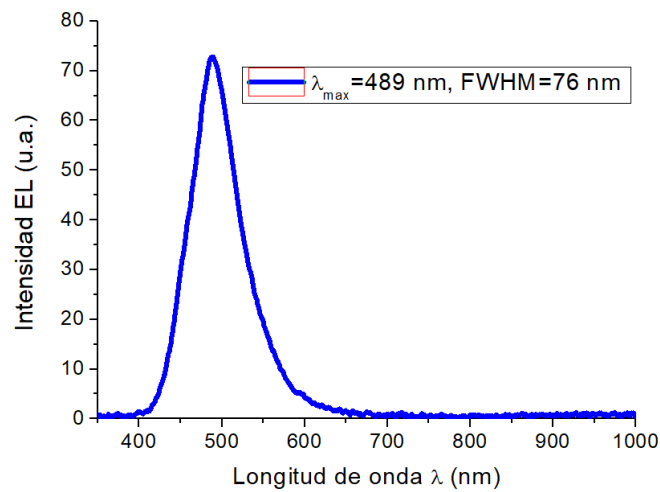


Figura 3-63. Electroluminiscencia del dispositivo OLED

La gráfica de electroluminiscencia de la figura 3-63 medida al dispositivo OLED indica un máximo de intensidad en 489 nm de longitud de onda, con un ancho a altura media de 76 nm. El valor del máximo de intensidad corresponde aproximadamente al valor de 2,5 eV.

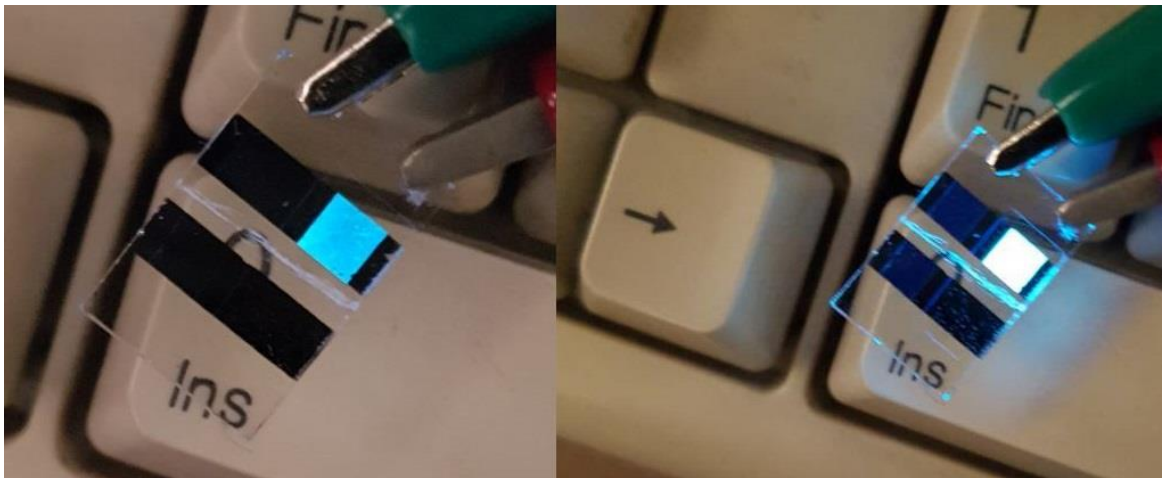


Figura 3-64. Dispositivo OLED en funcionamiento

La figura 3-64 muestra el dispositivo en funcionamiento iluminando en color azul como se ha esperado en este estudio.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En la sección 2.3 se describió el estudio de las películas depositadas por espectroscopía Raman para determinar si el material adquirido y estudiado sí corresponde al material orgánico DPVBi. Esta técnica permitió verificar la coincidencia de los picos característicos del material adquirido y estudiado con el material orgánico DPVBi y además permite evidenciar la facilidad y utilidad de la técnica para este tipo de material.

En el estudio y análisis de las propiedades morfológicas (sección 3.2) se encontró que el parámetro óptimo para la fabricación de películas delgadas hechas con material orgánico DPVBi es: temperatura de depósito (temperatura del sustrato) de 60 °C y una tasa de 0,8 Å/s.

Una de las conclusiones más importantes es la incidencia significativa en la morfología y en las propiedades físicas como la transmitancia y el índice de refracción cuando el parámetro de depósito es una temperatura de depósito de 75 °C y tasas de deposición entre 0,4 Å/s y 1,0 Å/s evidenciado en el fenómeno de reevaporación del material en el sustrato. También, el parámetro a temperatura de depósito ambiente influye en las propiedades físicas y morfológicas al observar poca adherencia, posiblemente debida al mal acomodamiento de las moléculas sobre el sustrato a esta temperatura.

También se encuentra que el material adquirido en el laboratorio no tiene una alta pureza. Lo que afecta la calidad de la emisión de la capa de DPVBi. Esto se detectó al estudiar la brecha de energía por el método lineal y por el estudio de la PL al encontrar el pico de intensidad resultó ser la superposición de 2 picos, lo que podría evidenciar la existencia de dos fases del compuesto estudiado (DPVBi). Las fases que presenta el material están presentes en el material precursor y no en el proceso de depósito de la capa delgada. Lo

anterior se puede afirmar posiblemente debido a que la intensidad de los picos ajustados con la deconvolución se mantiene casi constante.

A pesar de las impurezas del material DPVBi, fue posible determinar la brecha de energía que tiene significado en los semiconductores orgánicos como la diferencia entre los niveles HOMO y LUMO. El valor hallado es *brecha de energía* $_{DPVBi} = (2,8 \pm 0,1)eV$ por el método de linealización y un valor de *brecha de energía* $_{DPVBi} \approx 2,85$ eV al hacer un ajuste gaussiano a los espectros de fotoluminiscencia (PL). Concluyendo aquí que los parámetros de fabricación de películas delgadas para el DPVBi tales como la tasa de depósito y la temperatura de deposición no influyen en el valor de la brecha de energía ni en la calidad del color caracterizada por el ancho a altura media (FWHM) del material.

El material orgánico DPVBi emite por fotoluminiscencia (PL) con una intensidad máxima en ~ 434 nm y ~ 468 nm de longitud de onda para los picos 1 y 2 encontradas por ajuste gaussiano a la curva original del espectro de PL. Esto corresponde al rango del color azul como se puede apreciar en la [figura 3-47](#).

En el estudio del efecto de la degradación del material orgánico DPVBi depositado como películas delgadas se encontró por medio de imágenes tomadas por el SEM que la degradación es evidente con el aumento de cristales afectando la homogeneidad en estructuras porosas tipo coral. Esta degradación es notoria desde 20 días después, lo que supone una buena resistencia a la degradación al ambiente. Adicionalmente, las propiedades físicas tales como la transmitancia, absorbancia, índice de refracción y coeficiente de extinción se ven afectados notoriamente por la degradación ([sección 3.3.4](#)). Por otro lado, la brecha de energía fue calculada nuevamente a las películas degradadas en donde no se aprecia ningún cambio en el valor de 2,8 eV en el material.

Se fabricó un dispositivo OLED con la estructura ITO/NPB/DPVBi/TPBi/Al en donde el material orgánico DPVBi es usado como capa emisora. La imagen SEM del dispositivo indica una alta homogeneidad del material ya que la capa más superficial es la del TPBi que tiene este comportamiento a condiciones óptimas de fabricación. El voltaje de inicio medido del dispositivo OLED es de 9 V. El máximo de intensidad de electroluminiscencia (EL) se encuentra en 489 nm de longitud de onda. El ancho a altura media del pico de intensidad de EL es de $FWHM = 76$ nm, que indica que la calidad del color obtenido es

buena, teniendo en cuenta que está cerca de los valores reportados en dispositivos OLED que usan el material orgánico DPVBi.

Para terminar, de acuerdo a nuestro entender por búsqueda bibliográfica se concluye que los parámetros de fabricación estudiados permitieron la fabricación por evaporación térmica del primer dispositivo OLED azul en Latinoamérica de pequeña molécula, usando como capa emisora el material orgánico DPVBi (ver [figura 3-66](#)), elaborado en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares a cargo del profesor PhD. Ángel Miguel Ardila Vargas del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

4.2 Recomendaciones

Para fortalecer este tipo de investigación se recomienda profundizar en la investigación sobre la cristalización y degradación del material orgánico DPVBi y su influencia en las propiedades morfológicas y ópticas, ya que es un aspecto de mucho interés en el desarrollo de la tecnología OLED y es un problema que aún requiere de mucha investigación.

Se mencionó en las conclusiones que a una temperatura de depósito (temperatura del sustrato) de 60 °C y una tasa entre 0,6 Å/s y 0,8 Å/s, sin descartar la temperatura de depósito de 40 °C y tasa de 0,6 Å/s, son parámetros óptimos de fabricación de capas emisoras de DPVBi. Por lo anterior, se recomienda hacer un estudio hasta encontrar el parámetro óptimo o un rango más restringido que está entre una temperatura de 40 °C y 60 °C y tasas entre 0,6 Å/s y 0,8 Å/s.

Este tipo de estudios no ha sido divulgado ampliamente en el estudio de la tecnología OLED. Así que, realizar un estudio de este tipo sobre la influencia de los parámetros de depósito en las propiedades ópticas para capas emisoras en otros rangos de emisión, o capas transportadoras de huecos o electrones, fortalece el estado académico en el estudio de la tecnología OLED en Colombia y demás países.

5. Bibliografía

- Anderson, M. L. (1997). Characterization of organic/organic and organic/inorganic heterojunctions and their light-absorbing and light-emitting properties. (UMI Number; 9814459).
- Bang, H. S., Choo, D. C., Kim, T. W., Kim, J. H., Seo, J. H., & Kim, Y. K. (2006). Efficiency Enhancement Mechanism of Organic Light-Emitting Devices with an Alq3 Emitting Layer Containing a DPVBi Wide Bandgap Doping Agent. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 459(1), 65/[345]-73/[353].
- Bang, H. S., Lee, D. U., Kim, T. W., Kim, J. H., Seo, J. H., & Kim, Y. K. (2007). Efficiency Stabilized Deep Blue Organic Light-Emitting Devices with a DPVBi/CBP Step Emitting Layer Operating at Low Voltages. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 470(1), 259-267. doi:10.1080/15421400701495948
- Behlke, M. (2013). *ECOMAL*. (Ecomal. Electronic Components and Logistics) Recuperado el 2017, de ecomal.com: <http://www.ecomal.com/index.php>
- Cai, Y. (2010). *Organic light emitting diodes (OLEDs) and OLED-based structurally integrated optical sensors*. Ames, Iowa: Iowa State University.
- Chamorro Posada, P., Martín Gil, J., Martín Ramos, P., & Navas Gracia, L. M. (2008). *Fundamentos de la tecnología OLED*. Valladolid: Mata Digital.
- Chen, K. L., Huang, C. J., Chen, W. R., Kang, C. C., Lan, W. H., & Lee, Y. C. (2013). Investigation on color purity of blue organic light-emitting diodes (BOLED) by hole-blocking layer. *International Journal of Photoenergy*, 2013. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2013/878537>

-
- Chen, S., Li, X., & Huang, W. (2008). Blue top-emitting organic light-emitting devices using a 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline outcoupling layer. *Organic Electronics*, 9(6), 1112-1117.
- Cheon, K. O., & Shinar, J. (26 de Agosto de 2002). Bright white small molecular organic light-emitting devices based on a red-emitting guest–host layer and blue-emitting 4,48-bis,2,28-diphenylvinyl...-1,18-biphenyl. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 81(9). doi:doi: 10.1063/1.1498500
- Cheon, K.-O. (2003). *The electric and optical properties of doped small molecular organic light-emitting devices*. Iowa State University. Ames, Iowa: ProQuest Information and Learning Company.
- Choudhury, B. (2005). Organic light emitting devices (OLEDs) and structurally integrated photoluminescence based chemical and biological sensors excited by OLEDs. *Retrospective Theses and Dissertations*(1723).
- Choukri, H. F., Forget, S., Chenais, S., Castex, M.-C., Ades, D., Siove, A., & Geffroy, B. (Septiembre de 27 de 2006). White Organic Light-Emitting Diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting. *Applied Physics Letters, American Institute of Physics*, 89. Obtenido de <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00101519>
- Choukri, H., Fischer, A., Forget, S., Chenais, S., Castex, M. C., Geffroy, B., . . . Siove, A. (2007). Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix. *Synthetic metals*, 157(4), 198-204.
- CORNING. (2015). www.corning.com. Recuperado el Abril de 2017, de <https://www.corning.com/cala/es.html>: <https://www.corning.com/cala/es.html>
- Eisberg, R., & Resnick, R. (2000). *Física cuántica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. (L. Cota Araiza, Trad.) México D.F., México: LIMUSA. Noriega Editores.

- Fischer, A., Chénais, S., Forget, S., Castex, M.-C., Adès, D., Siove, A., . . . Geffroy, B. (2006). Highly efficient multilayer organic pureblue-light emitting diodes with substituted carbazoles compounds in the emitting layer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 917.
- Forero Torres, A. M. (2015). *Fabricación y caracterización de películas delgadas de DPVBi*. Bogotá: Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.
- Fukagawa, H., Shimizu, T., Ohbe, N., Tokito, S., Tokumaru, K., & Fujikake, H. (2012). Anthracene derivatives as efficient emitting hosts for blue organic light-emitting diodes utilizing triplet-triplet annihilation. *Organic Electronics*, 1197-1203.
- Geffroy, B., Lemaître, N., Lavigne, J., Denis, C., Maise, P., & Raimond, P. (2007). Bright White Organic Light-Emitting Diode With Dual Doped Blue and Yellow-Orange Emitting Layers. *NONLINEAR OPTICS QUANTUM OPTICS*, 37, 9-19.
- Georgia State University. (2016). *Hyperphysics*. (C. Nave, Editor) Recuperado el Abril de 2017, de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/band.html>
- Haskal. (1997). Characterization of blue-light-emitting organic electroluminescent devices. *Synthetic Metals*, 157-190.
- Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H., & Kusumoto, T. (1995). Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant. *Applied Physics Letters*. doi:doi: 10.1063/1.115295
- Huang, C.-J., Meen, T.-H., Liao, K.-C., & Su, Y.-K. (2009). The mechanism of efficiency enhancement with proper thickness of DPVBi layer for blue organic light-emitting devices (BOLED). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 765-768.
- Hung, L., & Chen, C. H. (2002). Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39, 143-222.

-
- Jou, J.-H., Chiu, Y.-S., Wang, C.-P., Wang, R.-Y., & Hu, H.-C. (8 de Mayo de 2006). Efficient, color-stable fluorescent white organic light-emitting diodes with single emission layer by vapor deposition from solvent premixed deposition source. *APPLIED PHYSICS LETTERS*(88). doi:10.1063/1.2200007
- Karzazi, Y. (2014). Organic light emitting diodes: Devices and applications. *J. Mater. Environ. Sci*, 5(1), 1-12.
- Kim, Y. H., Lee, S. Y., Song, W., Shin, S. S., Ryu, D.-H., Wood, R., . . . Kim, W. Y. (2010). Endothermic Förster Energy Transfer from DPVBi to BCzVBi in High Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of the Korean Chemical Society*, 54(3). doi:DOI 10.5012/jkcs.2010.54.3.291
- Lin, C.-W., & Chen, C.-T. (2013). AIE or AIEE Materials for Electroluminescence Applications. *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications*, 1 y 2, 1-41.
- Liu, S., He, F., Wang, H., Xu, H., Wang, C., Li, F., & Ma, Y. (2008). Cruciform DPVBi: synthesis, morphology, optical and electroluminescent properties. *Journal of Materials Chemistry*, 18(40), 4802-4807.
- Lu, H. W., Weng, H. L., Kao, P. C., Chu, S. Y., & Juang, Y. D. (2016). Fabrication of Color-Tunable Blue-Violet Organic Light Emitting Diodes for White Light Source. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, V(6), R104-R109.
- Méndez Merchán, G. A. (2016). *Características del TPBi como capa transportadora de electrones*. Tesis de maestría, Bogotá.
- Othman, M. K., & Salleh, M. M. (2004). Blue organic light emitting diode (OLED) from two-layer structure of 4,4'-bis(2,2'diphenylvinil)-1,1'-biphenyl (DPVBi) and PVK. *Semiconductor Electronics, 2006. ICSE'06. IEEE International Conference on*.

- Othman, M. K., Salleha, M. M., & Mat, A. F. (Octubre de 2006). Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Different Hole Transport and Injecting Layers. *Semiconductor Electronics, 2006. ICSE'06. IEEE International Conference on*, 134-137.
- Petrova, P. K., Ivanov, P. I., & Tomova, R. L. (2014). Color tunability in multilayer OLEDs based on DCM and DPVBi as emitting materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 514(1), 012015.
- Rahman, M. F., & Moniruzzaman, M. (Enero de 2015). Fundamentals of Organic Light Emitting Diode. *Proceedings of 10th Global Engineering, Science and Technology Conference*.
- Rankel, S. (2004). *Seminar: OLEDs. Organic Light Emitting Diodes*. Ljubljana: UNIVERSITY OF LJUBLJANA.
- Savvate'ev, V., Friedl, J., Zou, L., Shinar, J., Christensen, K., & Oldham, W. (2001). *Materials Science and Engineering: B*, 85(2), 224-227.
- Shaheen, S. E. (1999). Device physics of organic light-emitting diodes. (UMI Niumber: 9946796).
- Shaheen, S. E., Jabbour, G. E., Morrell, M. M., Kawabe, Y., Kippelen, B., Peyghambarian, N., & Armstrong, N. R. (15 de Agosto de 1998). Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode. *Journal of applied physics*, 84(4), 2324-2327.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). Principios de análisis instrumental. En D. A. Skoog, F. J. Holler, & S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental* (C. Learning, Trad., Sexta ed.).
- Spreitzer, H., Schenk, H., Salbeck, J., Weissoerteil, F., Riel, H., & Riess, W. (Julio de 1999). Temperature stability of OLEDs using amorphous compounds with spiro-bifluorene core. *SPIE*, 3797.

-
- Tang, C. W., & VanSlyk, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *12*(51), 913-915.
- Tian, Y., Gan, Z., Zhou, Z., Kang, J. H., Park, Q. H., Lynch, D. W., & Shinar, J. (2007). Spectrally narrowed edge emission from organic light-emitting diodes: Evidence for amplified spontaneous emission and mirrorless lasing. *Applied Physics Letters*, *91*(14), 143504.
- Wang, J., Yu, J., Li, L., Tang, X., & Jiang, Y. (2008). Efficient white organic light-emitting devices using a thin 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-diphenyl layer. *Journal of Physics D: applied physics*, *41*(045104), 1-4.
- Wen, S.-W., Lee, M.-T., & Chen, C. H. (Septiembre de 2005). Recent Development of Blue Fluorescent OLED Materials and Devices. *IEEE/OSA JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY*, *1*(1), 90-99.
- Wu, F. C., Cheng, H. L., & Chou, W. Y. (Septiembre de 2007). Studies of blue organic electroluminescent devices using the polymer/dopant systems as a light-emitting layer. *Proc. SPIE*, *6655*, 66551P.
- Wu, F.-I., Shu, C.-F., Wang, T.-T., Diao, E. W.-G., Chien, C.-H., Chuen, C.-H., & Tao, Y.-T. (2005). Bis 2,2-diphenylvinyl spirobifluorene an efficient and stable blue emitter for electroluminescence applications. *Synthetic Metals*, 285–292.
- Wu, L., Huang, X., & Yang, H. (2014). The Influence of the Performance to the Blue Organic Electroluminescent Device with excton confining layer TPBi. *Applied Mechanics and Materials*, *536-537*, 1464-1468. doi:doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.536-537.1464
- Xie, W., Hou, J., & Liu, S. (2003). Blue and white organic light-emitting diodes based on 4,4'-bis(2,2' diphenyl vinyl)-1,11-biphenyl. *Semiconductor Science and Technology*, *18*, 42-44.

- Yang, S. H. (2006). Yang, S. H., Liu, M. H., & Su, Y. K. (2006). Stable and highly bright white organic light-emitting diode based on 4, 4', 4''-tris (N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine. *Journal of applied physics*, 100(8), 083111. doi:10.1063/1.2360153
- Yang, S.-H., Chang, W.-K., Hong, B.-C., & Huang, X.-B. (2008). Improving the Luminance Properties of BGOLED by Using Hole Blocking and Energy Transfer. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(6), 161-164.
- Yoon, J.-A., Kim, Y.-H., Kim, N. H., Yoo, S. I., Lee, S. Y., & Kim, W. Y. (2014). Highly efficient blue organic light-emitting diodes using quantum well-like multiple emissive layer structure. *Nanoscale Research Letters*, 9, 191. Obtenido de <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/191>
- Yun, W. M., Park, C. E., & Chung, D. S. (2013). Enhanced Performance of Organic Light Emitting Device by Incorporating 4,4-Bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1-Biphenyl as an Efficient Hole-Injection Nano-Layer. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(3), 2166–2170. doi:doi:10.1166/jnn.2013.6867