



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

ANÁLISIS DE PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y ÓPTICAS DE CAPAS ORGÁNICAS TRANSPORTADORAS DE HUECOS

VALERIA BURGOS CASTRO

Departamento de Física
Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia
2019

**ANÁLISIS DE PROPIEDADES MORFOLÓGICAS
Y ÓPTICAS DE CAPAS ORGÁNICAS
TRANSPORTADORAS DE HUECOS**

VALERIA BURGOS CASTRO

Trabajo de grado para optar al título de:
Magíster en Ciencias - Física

Director:
PhD. ÁNGEL MIGUEL ARDILA VARGAS

Línea de investigación:
Semiconductores Orgánicos
Grupo de Física Aplicada

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2019

Dedicado a mi familia

*“La educación no cambia al mundo,
cambia a las personas que van a
cambiar al mundo.”*

Paulo Freire

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mis padres y a mi hermano por todo el amor y el apoyo constante en mi formación académica y personal. Al profesor Ángel Miguel Ardila por su esfuerzo incansable como director de este trabajo de investigación, y a sí mismo a mis compañeros del laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, por sus valiosos aportes.

A mis amigos, Carlos A. Hernández y Diana M. Forero a quienes admiro, estimo infinitamente y agradezco su valiosa compañía en todo este proceso. A Carolina Díaz por el apoyo constante en esta última etapa y por ser el significado del amor en mi vida. Por último a Jenniffer Espinosa, Paola Salazar, Alejandra Pacheco y Daniela Angulo, quienes a su manera me han hecho sentir la persona más afortunada.

Resumen

En el presente trabajo, por medio de la técnica de evaporación térmica en alto vacío, se depositaron películas delgadas orgánicas bajo condiciones de depósito controladas como temperatura, tasa y espesor, con el fin de realizar un estudio que permita determinar las condiciones óptimas para el depósito de este tipo de capas orgánicas. Se realizó el análisis de las propiedades morfológicas y ópticas de capas de 4-4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl (CBP), en función de los parámetros de depósito por medio de perfilometría, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrofotometría. Por espectrofotometría se determinó el índice de refracción y el coeficiente de extinción de las capas producidas a diferentes temperaturas y espesores. El estudio realizado permitió definir que las mejores condiciones se presentan cuando las películas son depositadas a una temperatura de 22°C (ambiente) o de 40°C. Finalmente, se fabricaron diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), bajo las mismas condiciones de depósito: El *Dispositivo A* usa CBP como capa transportadora de huecos, mientras que el *Dispositivo B* usa NPB. Así, del análisis del espectro de electroluminiscencia y de la gráfica Corriente vs Voltaje, se determinó que el material NPB puede presentar mejores propiedades de transporte de huecos que el CBP, ya que el Dispositivo B es el que presenta las mejores propiedades emisoras.

Palabras clave: semiconductores orgánicos, OLED, CBP, películas delgadas, capa transportadora de huecos.

Abstract

In the present work, by means of the high vacuum thermal evaporation technique, organic thin films were deposited under controlled deposition conditions such as temperature, rate and thickness, in order to carry out a study to determine the optimal conditions for depositing this type of organic layers. The morphological and optical properties of 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) layers were analyzed according to deposition parameters by means of profilometry, scanning electron microscopy (SEM) and spectrophotometry. The refractive index and extinction coefficient of the layers produced at different temperatures and thicknesses were determined by spectrophotometry. The study made it possible to define that the best conditions occur when films are deposited at a temperature of 22°C (ambient) or 40°C. Finally, organic light-emitting diodes (OLEDs) were manufactured under the same deposition conditions: The *Device A* uses CBP as the hole transport layer, while the *Device B* uses NPB. Thus, from the analysis of the electroluminescence spectrum and the Current vs. Voltage graph, it was determined that NPB material may have better hole transport properties than CBP, since Device B is the one with the best emitting properties.

Keywords: organic semiconductors, OLED, CBP, thin films, hole transport layer.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | IX |
| Resumen | X |
| Abstract | XIII |
| Índice de figuras | XIX |
| Índice de cuadros | XXI |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Planteamiento del problema y justificación | 2 |
| 2. Semiconductores Orgánicos | 3 |
| 2.1. Definición | 3 |
| 2.2. Transporte de portadores de carga | 4 |
| 2.3. Luminiscencia y electroluminiscencia | 5 |
| 2.4. Material orgánico CBP | 5 |
| 3. Dispositivos Orgánicos Emisores de Luz | 7 |
| 3.1. Definición | 7 |
| 3.2. Configuración general y principio de operación | 8 |
| 3.3. Antecedentes | 9 |
| 3.3.1. Capas transportadoras de huecos en OLEDs | 9 |
| 3.3.2. Algunos estudios de las características del CBP | 10 |
| 3.3.2.1. Morfología | 12 |
| 3.3.2.2. Caracterización óptica | 13 |
| 3.3.2.3. Algunos dispositivos que contienen CBP como capa trans- portadora de huecos | 15 |
| 4. Propiedades y Fabricación de Películas Delgadas | 17 |
| 4.1. ¿Qué se entiende por película delgada? | 17 |
| 4.2. Sistemas de vacío | 17 |
| 4.2.1. Comportamiento de gases a baja presión | 18 |
| 4.2.2. Bombas de vacío | 18 |
| 4.2.3. Medición del vacío | 19 |
| 4.3. Crecimiento de películas delgadas | 20 |
| 4.3.1. Etapas del crecimiento de películas delgadas | 20 |
| 4.3.1.1. Acomodación de átomos sobre la superficie del sustrato | 20 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.3.1.2. | Adsorción/Desorción y difusión superficial | 21 |
| 4.3.1.3. | Nucleación y crecimiento de películas continuas | 21 |
| 4.3.2. | Algunas consideraciones del crecimiento de películas delgadas orgánicas | 23 |
| 4.4. | Fabricación de películas delgadas | 24 |
| 4.4.1. | Preparación de los sustratos de vidrio | 24 |
| 4.4.2. | Técnica de evaporación térmica en alto vacío | 26 |
| 4.5. | Técnicas de caracterización de películas delgadas | 27 |
| 4.5.1. | Perfilometría | 27 |
| 4.5.2. | Espectrofotometría | 28 |
| 4.5.3. | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 28 |
| 5. | Resultados y Discusión | 31 |
| 5.1. | Fabricación de películas delgadas variando los parámetros de depósito | 31 |
| 5.2. | Caracterización de las propiedades morfológicas | 32 |
| 5.2.1. | Deposito a temperatura ambiente $\sim 22^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) | 32 |
| 5.2.2. | Depósito a temperatura de 40°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) | 36 |
| 5.2.3. | Depósito a temperatura de 60°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) | 39 |
| 5.2.4. | Depósito a temperatura de 80°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) | 42 |
| 5.3. | Caracterización de las propiedades ópticas | 46 |
| 5.3.1. | Determinación de las constantes ópticas a través del espectro de transmitancia del CBP | 46 |
| 5.3.1.1. | Resultados con el software PUMA | 55 |
| 5.3.2. | Determinación de la brecha de energía | 59 |
| 5.3.2.1. | Resultados con el software PUMA | 60 |
| 5.4. | Degradación y cristalización del material orgánico CBP | 66 |
| 5.5. | Fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) | 72 |
| 5.6. | Propiedades emisoras del Dispositivo B con el transcurso del tiempo | 75 |
| 6. | Conclusiones y Recomendaciones | 77 |
| 6.1. | Conclusiones | 77 |
| 6.2. | Recomendaciones | 79 |
| | Referencias | 80 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Diferencia de estructura entre: (a) material cristalino y (b) material amorfo. Tomado de [5] | 3 |
| 2.2. Molécula orgánica CBP | 6 |
| 2.3. Gráficas de las funciones de onda HOMO y LUMO del CBP. Tomado de [12]. | 6 |
| 3.1. Estructura general de los dos tipos de OLED. | 7 |
| 3.2. Estructura de un dispositivo OLED tricapa. | 8 |
| 3.3. Principio de operación de un OLED tricapa. Tomado de [2]. | 8 |
| 3.4. Medida de la movilidad de huecos y electrones en la película amorfa de CBP. (a) Tomado de [18], (b) Tomado de [19] | 11 |
| 3.5. SEM de películas de CBP. Arriba: Morfología homogénea en capas con espesor de 750 y 1200 Å. Abajo: comparación de la película degradada (inferior izquierda) y recién evaporada (inferior derecha), ambas con un espesor de 1200 Å. Tomado de [2]. | 12 |
| 3.6. Imágenes de AFM y rugosidad de algunas capas transportadoras de huecos. Tomado de [20]. | 12 |
| 3.7. Propiedades ópticas de las películas de CBP depositadas. Tomado de [2]. . . | 13 |
| 3.8. Absorción UV-vis y espectros PL de CBP, m-CBP y o-CBP. Tomado de [21]. | 14 |
| 3.9. Espectros de absorción de CBP en tolueno de: (a) soluciones de baja concentración en una región entre 280 y 360 nm y (b) soluciones altamente concentradas en una región entre 382 y 413 nm. Tomado de [22]. | 15 |
| 4.1. Modo de crecimiento Frank-van der Merwe. | 22 |
| 4.2. Modo de crecimiento Volmer-Weber. | 22 |
| 4.3. Modo de crecimiento Stranski-Krastanov. | 22 |
| 4.4. Etapas del crecimiento de películas delgadas. Tomado de [29]. | 23 |
| 4.5. Porta-sustratos. (a) P-S Cara frontal, (b) P-S Cara posterior, (c) Lados del sustrato (usar en perfilometría). | 25 |
| 4.6. Cámara de evaporación térmica. Tomada y adaptada de [2]. | 27 |
| 4.7. Resultado de la interacción <i>electrones primarios-muestra</i> | 29 |
| 5.1. Micrografías de la muestra D-99, en diferentes lugares de la película, tomadas con escalas de: (a) 5 μ m y (b) 5 μ m. | 32 |
| 5.2. Micrografías de la muestra D-102 tomadas con escalas de: (a) 2mm y (b) 5 μ m. | 33 |
| 5.3. Micrografías de la muestra D-116 tomadas con escalas de: (a) 20 μ m y (b) 5 μ m. | 33 |
| 5.4. Micrografías de la muestra D-117 tomadas con escalas de: (a) 5 μ m y (b) 5 μ m. | 34 |
| 5.5. Micrografías de la muestra D-118 tomadas con escalas de: (a) 2mm y (b) 5 μ m. | 34 |
| 5.6. Perfil de las muestras: (a) D-99, (b) D-102, (c) D-116, (d) D-117 y (e) D-118. | 35 |

| | |
|--|----|
| 5.7. Micrografías de la muestra D-95 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 36 |
| 5.8. Micrografías de la muestra D-96 tomadas con escalas de: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$. | 36 |
| 5.9. Micrografías de la muestra D-97 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 37 |
| 5.10. Micrografías de la muestra D-98 tomadas con escalas de: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$. | 37 |
| 5.11. Micrografías de la muestra D-101 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 37 |
| 5.12. Perfil de las muestras (a) D-95, (b) D-96, (c) D-97, (d) D-98, (e) D-101. | 38 |
| 5.13. Micrografías de la muestra D-100 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 39 |
| 5.14. Micrografías de la muestra D-111 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 39 |
| 5.15. Micrografías de la muestra D-112 tomadas con escalas de: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$. | 40 |
| 5.16. Micrografías de la muestra D-114 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$. | 40 |
| 5.17. Micrografías de la muestra D-115 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$. | 40 |
| 5.18. Perfil de la muestra (a) D-100, (b) D-111, (c) D-112, (d) D-114, (e) D-115. | 41 |
| 5.19. Micrografías de la muestra D-113, en diferentes lugares de la película, tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$. | 42 |
| 5.20. Micrografías de la muestra D-125 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 42 |
| 5.21. Micrografías de la muestra D-126 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 43 |
| 5.22. Micrografías de la muestra D-123 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 43 |
| 5.23. Micrografías de la muestra D-124 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$. | 43 |
| 5.24. Perfil de la muestra (a) D-113, (b) D-125, (c) D-126, (d) D-123, (e) D-124. | 44 |
| 5.25. Espectros de transmitancia de las películas fabricadas, al variar su espesor y mantener constante la temperatura de depósito a: (a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$. | 48 |
| 5.26. Espectros de absorbancia de las películas fabricadas, al variar su espesor y mantener constante la temperatura de depósito a: (a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$. | 49 |
| 5.27. Espectros de transmitancia de las películas fabricadas, al variar la temperatura de depósito y mantener constante el espesor a: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$. | 50 |
| 5.28. Espectros de absorbancia de las películas fabricadas, al variar la temperatura de depósito y mantener constante el espesor a: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$. | 51 |
| 5.29. Resultados de los modelos aplicados para: (a) k de D-99, (b) n de D-99, (c) k de D-118, (d) n de D-118. | 53 |
| 5.30. Resultados de los modelos aplicados para: (a) k de D-113, (b) n de D-113, (c) k de D-124, (d) n de D-124. | 54 |
| 5.31. Constantes ópticas de las películas fabricadas de CBP: (a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$. | 56 |
| 5.32. Constantes ópticas de las películas fabricadas de CBP: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$. | 57 |
| 5.33. Brecha de energía, aplicando tres modelos matemáticos diferentes, de las muestras: (a) D-99, (b) D-118. | 59 |
| 5.34. Brecha de energía, aplicando tres modelos matemáticos diferentes, de las muestras: (a) D-113, (b) D-124. | 60 |
| 5.35. Brecha de energía de las películas fabricadas de CBP: (a) $T_s = 20^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$, (e) $T_s = 80^\circ\text{C}$. | 61 |
| 5.36. Valores de la brecha de las películas fabricadas de CBP: (a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$. | 62 |

| | |
|--|----|
| 5.37. Brecha de energía de las películas fabricadas de CBP para: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 50\text{nm}$, (c) $d = 60\text{nm}$, (d) $d = 60\text{nm}$, (e) $d = 90\text{nm}$ | 63 |
| 5.38. Brecha de energía de las películas fabricadas de CBP para: (a) $d = 120\text{nm}$, (b) $d = 120\text{nm}$, (c) $d = 150\text{nm}$, (d) $d = 150\text{nm}$ | 64 |
| 5.39. Valores de la brecha de energía de las películas fabricadas de CBP para: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$ | 65 |
| 5.40. Estado general de la muestra D-95: (a) 1 día, (b) 8 días, (c) 17 días, (d) 31 días, después de ser fabricada. | 66 |
| 5.41. Micrografías de la muestra D-95, un día después de ser fabricada, tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$ | 67 |
| 5.42. Señales de degradación de la muestra D-95, un día después de su fabricación a: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$ | 67 |
| 5.43. Señales de degradación de la muestra D-95, 8 días después de su fabricación a: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$ | 68 |
| 5.44. Señales de degradación de la muestra D-95, 17 días después de su fabricación a: (a) a $5\mu\text{m}$, (b) $2\mu\text{m}$ y (c) $5\mu\text{m}$ | 68 |
| 5.45. Señales de degradación de la muestra D-95, 31 días después de su fabricación a: (a) $5\mu\text{m}$, (b) $5\mu\text{m}$ y (c) $2\mu\text{m}$ | 69 |
| 5.46. Espectros del proceso de degradación: (a) Transmitancia, (b) Absorbancia de la película D95. | 70 |
| 5.47. Espectros del proceso de degradación: (a) Constantes ópticas (n y κ), (b) Brecha de energía de la película D95. | 70 |
| 5.48. Configuración de los OLEDs fabricados: (a) Dispositivo A, (b) Dispositivo B. | 72 |
| 5.49. Corriente vs Voltaje: (a) Dispositivo A y (b) Dispositivo B. | 73 |
| 5.50. Espectro de electroluminiscencia: (a) Dispositivo A y (b) Dispositivo B. | 73 |
| 5.51. Dispositivos OLED en funcionamiento: (a) Dispositivo A y (b) Dispositivo B. | 74 |
| 5.52. Propiedades emisoras del Dispositivo B: (a) I vs V, y (b) Espectro de electroluminiscencia. | 75 |
| 5.53. Integral bajo cada pico medido (I_{EL}) vs tiempo (t) del Dispositivo B. | 76 |

Índice de cuadros

| | |
|---|----|
| 2.1. Información general del material orgánico CBP. | 6 |
| 3.1. Algunos materiales moleculares amorfos para el transporte de huecos. | 10 |
| 3.2. Configuración de dispositivos OLED que incluyen al CBP como capa transportadora de huecos. | 15 |
| 4.1. Limpieza ultrasónica de los sustratos de vidrio. | 25 |
| 5.1. Resumen de las muestras fabricadas del material CBP. | 31 |
| 5.2. Definiciones del coeficiente de absorción junto a las posibles condiciones para dar validez a su utilización. | 47 |
| 5.3. Condiciones de fabricación de las películas a analizar. | 52 |
| 5.4. Valores de la parte real del índice de refracción (n) de las películas fabricadas de CBP para $\lambda = 550\text{nm}$ | 58 |
| 5.5. Valores para la brecha de energía de algunas muestras de CBP, dados por tres modelos matemáticos diferentes. | 60 |
| 5.6. Valores promedio de la brecha de energía de las películas fabricadas de CBP, al fijar la temperatura de depósito y variar el espesor de las películas. | 62 |
| 5.7. Valores promedio de la brecha de energía de las películas fabricadas de CBP, al fijar el espesor de las películas y variar la temperatura de depósito. | 64 |
| 5.8. Valores del índice de refracción de la película fabricada de CBP, para el proceso de degradación a $\lambda = 550\text{nm}$ | 71 |
| 5.9. Valores de la brecha de energía de la película fabricada de CBP, para el proceso de degradación. | 71 |
| 5.10. Información general de los materiales usados para fabricar los OLEDs. | 72 |

Capítulo 1

Introducción

A través de los años, los materiales orgánicos han tenido un avance significativo en términos de su conductividad eléctrica. Desde los años en los que fueron considerados aislantes, pasando por los años 50 donde se mostró una débil conductividad en moléculas orgánicas, hasta el año 1977 cuando Chiang y colaboradores, descubrieron por error un aumento de once órdenes de magnitud en un polímero al introducir un halógeno en poliacetileno [1]. A partir de allí, se hace referencia a los semiconductores orgánicos para tratar esta nueva clase de materiales conductores.

Por otro lado, vale la pena mencionar que, aunque en los años 60 la electroluminiscencia en materiales orgánicos había empezado a mencionarse con los trabajos de Pope y colaboradores [2], la aplicación a diodos orgánicos emisores de luz (**OLED**), (por sus siglas en inglés Organic Light Emitting Diodes), era de difícil consideración debido al alto voltaje de operación que requería su funcionamiento (por encima de 1000 V). Tuvieron que pasar alrededor de 20 años para considerar de manera realista la electroluminiscencia en materiales orgánicos y su aplicación en dispositivos emisores de luz. Un avance significativo se dio en el año 1987 cuando Tang y colaboradores, realizaron dispositivos bicapa en películas moleculares depositadas por vapor [3] y cuyo voltaje de operación era menor a 10 V, es decir, bastante eficiente para lo que se había logrado hasta la fecha. Es a partir de estos estudios y algunos posteriores como el de Burroughes y colaboradores [4], que se impulsa la investigación en este ámbito.

Los OLED son un arreglo de películas delgadas de semiconductores orgánicos que se disponen entre dos electrodos y que reaccionan a una estimulación eléctrica emitiendo luz como consecuencia. Estos pueden clasificarse, según el material del que están compuestos, en poliméricos o de molécula pequeña. De este modo, si los materiales son poliméricos suelen fabricarse por medio de procedimientos químicos con la técnica de depósito por rotación, pero si son de molécula pequeña se usan procedimientos físicos como la evaporación térmica en alto vacío. Por ser dispositivos compuestos de materiales orgánicos, se tienen grandes ventajas sobre la tecnología que, por el contrario, hace uso de materiales inorgánicos. Estas ventajas como la fácil fabricación a bajo costo, flexibilidad, emisión en un amplio rango del espectro, amabilidad con el medio ambiente, entre otros, hacen de esta una alternativa capaz de reemplazar la tecnología actual que se desarrolla a partir de diodos emisores de luz, mejor conocidos como LEDs. Sin embargo, hasta la fecha, se siguen presentando algunas limitaciones operacionales que han obstaculizado el desarrollo de la tecnología OLED, entre ellas, la alta y rápida degradación de los dispositivos, la baja eficiencia como consecuencia

del conocimiento parcial del principio de operación del dispositivo, entre otras [2].

En este trabajo, según la configuración de un dispositivo OLED tricapa de molécula pequeña, se realizó un estudio de las capas orgánicas transportadoras de huecos con el fin de definir las mejores condiciones de fabricación de las películas depositadas, en pro de obtener diseños más eficientes del dispositivo OLED nombrado. Para ello se depositaron películas delgadas del material orgánico 4-4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl (CBP) sobre sustratos de vidrio, a través de la técnica de evaporación térmica en alto vacío, lo que permitió variar parámetros como: temperatura, tasa de depósito y espesor de las películas. Dentro de este estudio se contempla el análisis de las propiedades morfológicas y ópticas de la capa transportadora de huecos mencionada, por medio de los siguientes métodos de caracterización: Perfilometría, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrofotometría.

1.1. Planteamiento del problema y justificación

La fabricación de un dispositivo OLED eficiente desde el punto de vista energético, es decir, un dispositivo cuya generación de luz por unidad de corriente sea mayor a voltajes menores, depende de la óptima formación de excitones y de la recombinación radiativa de los mismos en la capa emisora de luz.

Para optimizar la formación de excitones en la capa emisora de luz, en el caso de un dispositivo OLED tricapa de molécula pequeña, es necesario que haya una correlación entre los materiales de los electrodos y los semiconductores orgánicos empleados, ya que, por un lado, la inyección de portadores de carga (electrones-huecos) depende del salto energético entre el nivel de fermi E_f de los electrodos y los orbitales HOMO o LUMO de los semiconductores orgánicos que componen el dispositivo y, por otro lado, la capa transportadora de huecos y de electrones debe actuar como una barrera de potencial para electrones y huecos respectivamente. De esta manera, se asume que la capa orgánica transportadora de huecos de la configuración general de un dispositivo OLED tricapa de molécula pequeña, será del material orgánico CBP, ya que la movilidad de los huecos en este es mayor a la de los electrones y su brecha de energía es relativamente amplia.

El problema radica en que, a la fecha, estos dispositivos aún cuentan con ciertas limitaciones de operación como la dependencia de tasas y temperaturas de depósito. Por esta razón, un análisis más completo de las propiedades de la capa transportadora de huecos, la cual hace parte de la configuración del dispositivo nombrado, en función de los parámetros de depósito, determinará el proceso de fabricación óptimo para capas de alta calidad, es decir, superficies planas, homogéneas en espesor y con calidad superficial. Todo esto con el fin de avanzar en el desarrollo de los dispositivos mencionados para su fabricación óptima.

Por otro lado, un aspecto importante en la fabricación de dispositivos que puede acelerar su introducción al sistema productivo y llegar más rápido al usuario, es la disminución de costos de fabricación. En este trabajo se expondrá también la posibilidad de simplificar el proceso de fabricación del dispositivo usando menos materiales diferentes, ya que si la capa de CBP obtiene buenos resultados como capa transportadora de huecos y logra ser parte de la capa emisora, el proceso de fabricación sería más barato al no tener que hacer un cambio de materiales.

Capítulo 2

Semiconductores Orgánicos

2.1. Definición

Los materiales en estado sólido se clasifican en: cristalinos, policristalinos y amorfos. De manera específica, los sólidos amorfos también cuentan con una clasificación que depende de su composición, es decir, compuestos por redes tridimensionales no periódicas, por moléculas individuales de cadena larga, o por ordenaciones intermedias entre los dos casos. Así, la característica principal de un sólido amorfo es que su estructura carece de orden, es decir que la manera en que se distribuyen los átomos y moléculas de una material en el espacio es totalmente aleatoria (ver figura 2.1).



Figura 2.1: Diferencia de estructura entre: (a) material cristalino y (b) material amorfo. Tomado de [5]

Los materiales orgánicos, generalmente, son considerados sólidos amorfos, ya que carecen de una estructura ordenada. Sin embargo, es importante mencionar que un elemento o compuesto orgánico podría dar lugar a estructuras cristalinas o policristalinas dependiendo del proceso o formación del sólido (ver sección 4.3).

Con respecto al transporte de carga dentro de un material orgánico, que se profundizará en la siguiente sección, es necesario mencionar que está fuertemente condicionado por el orden estructural del mismo. Cuanto mayor sea el nivel de orden en el material sólido, más solapamiento entre orbitales habrá, lo que podría definir las bandas de energía y la separación entre las mismas, determinando la capacidad de un material para conducir corriente eléctrica [6]. De esta manera, es claro que puede definirse a los semiconductores orgánicos a través de su conductividad eléctrica.

Así, se asume a un material orgánico como semiconductor cuando su conductividad eléctrica se encuentra en el rango entre 10^{-8} s/m² y 10^7 s/m² (límite de la máxima conductividad de un aislante y mínima de un conductor respectivamente). El comportamiento semiconductor de los sólidos orgánicos puede explicarse a través de la *Teoría de Bandas*, estableciendo un paralelismo con los semiconductores inorgánicos.

Al igual que los semiconductores inorgánicos, los orgánicos tienen la posibilidad de describir su estructura electrónica a través de determinados niveles de energía o, para los inorgánicos, bandas de energía. Vemos que los niveles de HOMO y LUMO de un semiconductor orgánico se tratan de manera análoga a las bandas de valencia y conducción de los inorgánicos, ya que el HOMO, por sus siglas en inglés de Highest Occupied Molecular Orbital, de un material se define como el orbital molecular ocupado de mayor energía y el LUMO, por sus siglas en inglés de Lowest Unoccupied Molecular Orbital, como el orbital molecular no ocupado de menor energía [1]. El hecho que se asuman diferentes notaciones para una misma o similar definición supone ciertas diferencias que no pueden ignorarse. Una de ellas y la que es pertinente mencionar, es que en los semiconductores orgánicos la separación entre los orbitales moleculares es muy grande en comparación a los inorgánicos y por ello, no puede hablarse de bandas de energía para estos como tal.

2.2. Transporte de portadores de carga

El transporte de portadores de carga en semiconductores orgánicos, cuyas moléculas constituyentes se mantienen juntas principalmente por las débiles interacciones de Van der Waals, tiene una gran importancia debido a que es la propiedad que afecta directamente el rendimiento de los dispositivos electroluminiscentes.

El desplazamiento de los portadores de carga que da pie a una corriente eléctrica total en el material orgánico, depende de la densidad de los portadores y de la movilidad de los mismos que, al tiempo, depende del campo eléctrico aplicado. Por tanto, no es difícil inferir que dicha movilidad necesariamente estará influida por el ordenamiento estructural del material semiconductor. De modo que, cuanto menor sea el orden en un sólido, mayor dificultad encontrará el portador de carga para desplazarse por las bandas o niveles energéticos y menor será su movilidad [6].

Existen diferentes modelos que explican el transporte de carga en materiales orgánicos, los cuales se aplican, como ya se mencionó, según la estructura del sólido. De esta manera, para el transporte de portadores libres podemos hablar de tres modelos:

1. Modelo de bandas, el cual es aplicable a sólidos altamente ordenados o cristalinos.
2. Modelo hopping, el cual es aplicable a sólidos desordenados o amorfos.
3. Modelo de trampa de carga, el cual es aplicable a sólidos moderadamente ordenados o policristalinos.

En los semiconductores orgánicos el transporte ocurre vía hopping, es decir por tunelamiento asistido térmicamente entre estados moleculares localizados [7]. De esta manera y

según la expresión de la densidad de corriente total en un semiconductor (ver ecuaciones 2.1, 2.2), es la movilidad μ quien finalmente da cuenta de los procesos de transporte que ocurren al interior del material.

$$J_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E + q \cdot D_n \frac{dn}{dx} \quad (2.1)$$

$$J_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E - q \cdot D_p \frac{dp}{dx} \quad (2.2)$$

Las ecuaciones 2.1 y 2.2, expresan la densidad de corriente de electrones y huecos respectivamente. Donde q es la carga elemental, n y p son las densidades de electrones y huecos, μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos, E es el campo eléctrico aplicado, D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y huecos, $\frac{dn}{dx}$ y $\frac{dp}{dx}$ representan la variación de la densidad de portadores según el espesor del material semiconductor.

2.3. Luminiscencia y electroluminiscencia

La luminiscencia es una propiedad óptica que puede presenciarse en todos los estados de la materia, así como en materiales policristalinos y amorfos. Formalmente se define como la des-excitación de un átomo o molécula por emisión de fotones [8], es decir que para que la emisión suceda, la excitación del material luminiscente es totalmente necesaria, y dependiendo de la manera en que se ha generado esa excitación es que el proceso de luminiscencia puede ser designado como: fotoluminiscente, electroluminiscente, bioluminiscente, entre otros. De esta manera, se dice que el proceso de luminiscencia es electroluminiscente (EL) cuando se utiliza un campo eléctrico para excitar el material.

Fue George Stokes quien en 1852, plantó las bases para comprender este fenómeno de luminiscencia; lo hizo a través de mecanismos de absorción y emisión. Una vez el átomo absorbe energía, ocurre una transición desde el estado fundamental hasta un estado excitado y como resultado se obtiene una nueva configuración electrónica, que se definiría entre dos tipos de estados excitados: singulete y triplete.

Se forman estados excitados singulete cuando los electrones toman una orientación contraria del espín como en el estado fundamental, lo que implica que el espín resultante sea cero. Por el contrario, cuando el espín total del sistema es igual a uno, se forman estados excitados triplete. Generalmente, los estados singulete generan fluorescencia y los triplete fosforescencia, ya que este tarda más en regresar a su estado fundamental [8]. En los dispositivos electroluminiscentes, se crean excitones (par electrón-hueco) debido a la atracción coulombiana entre estos, los cuales se asocian a los estados singulete y triplete, por lo que pueden decaer de forma fluorescente o fosforescente.

2.4. Material orgánico CBP

CBP, por sus siglas en inglés de 4-4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, es un semiconductor orgánico de molécula pequeña. Este material es altamente usado en la fabricación de dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED), ya que al ser un derivado del carbozol, presenta

altas brechas de energía triplete y buena capacidad para el transporte de carga, especialmente de huecos (ver sección 3.3.2). La figura 2.2 muestra la estructura molecular del material orgánico CBP.

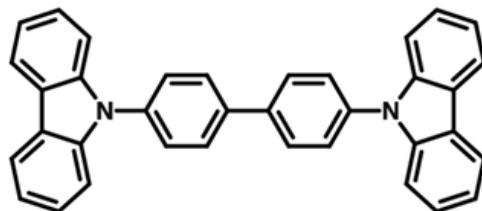


Figura 2.2: Molécula orgánica CBP

El cuadro 2.1 muestra la información general del CBP y algunos valores reportados del HOMO y LUMO, ya que generalmente, son muy distintos aunque se trate del mismo material. Por otro lado, la figura 2.3 muestra las funciones de onda de los orbitales HOMO y LUMO del CBP.

| | |
|-----------------------------|---|
| Nombre del compuesto | <i>4-4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl</i> |
| Formula | $C_{36}H_{24}N_2$ |
| Peso molecular | 489.59 g/mol [9] |
| HOMO | -6.3 eV [1], -5.7 eV [9, 10], -5.9 eV [11], -5.69 eV [12] |
| LUMO | -3.0 eV [1], -2.6 eV [9, 10], -2.3 eV [11], -2.27 eV [12] |
| Brecha de energía | 3.3 eV [1], 3.1 eV [9, 10], 3.6 eV [11], 3.42 eV [12] |

Cuadro 2.1: Información general del material orgánico CBP.

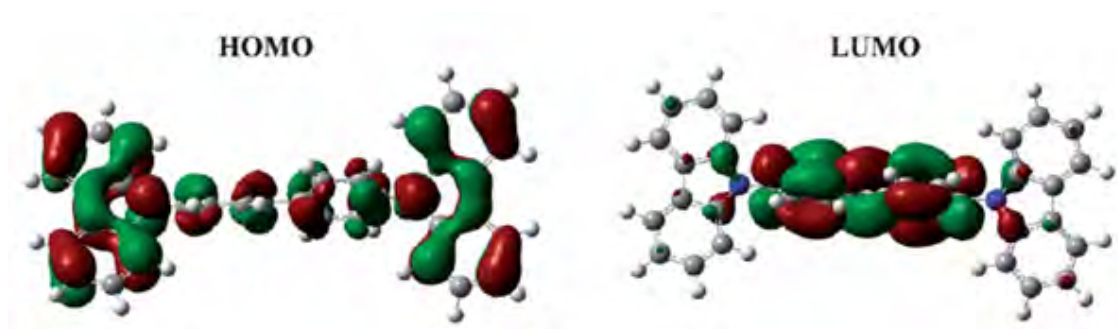


Figura 2.3: Gráficas de las funciones de onda HOMO y LUMO del CBP. Tomado de [12].

Capítulo 3

Dispositivos Orgánicos Emisores de Luz

3.1. Definición

Un diodo orgánico emisor de luz OLED, por sus siglas en inglés de Organic Light Emitting Diode, puede definirse como un arreglo de una o varias capas de materiales orgánicos semiconductores, dispuestas entre dos electrodos que reaccionan a una estimulación eléctrica emitiendo luz como consecuencia [1, 2]. Estos dispositivos pueden clasificarse, según el material del que están compuestos, en poliméricos (PLED) o de molécula pequeña (SMOLED). De este modo, si los materiales son poliméricos suelen fabricarse por medio de procedimientos químicos con la técnica de depósito por rotación, por lo que es común que el número de capas esté limitado normalmente a dos, ya que el disolvente para cada nueva capa depositada por esta técnica no debe disolver la capa del polímero anterior [1]. Por otro lado, si el dispositivo consta de materiales de molécula pequeña se usan procedimientos físicos como la evaporación térmica en alto vacío para su fabricación, lo que permite que la configuración del mismo conste de tantas capas como sea necesario, lo que la hace más atractiva desde el punto de vista investigativo.

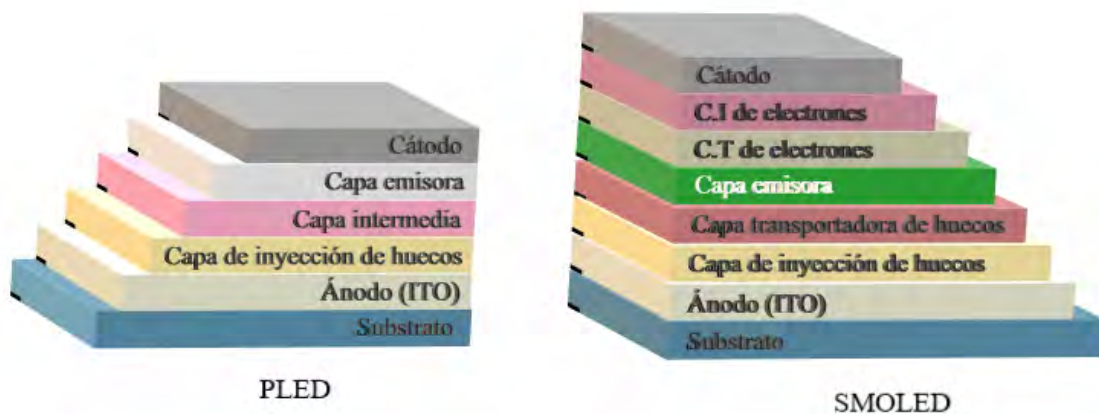


Figura 3.1: Estructura general de los dos tipos de OLED.

3.2. Configuración general y principio de operación

La tecnología LED, con la que actualmente estamos más relacionados, requiere que su estructura esté conformada por capas perfectamente ordenadas sobre sustratos altamente reflectantes para asegurar una buena eficiencia. Por el contrario, los dispositivos OLED pueden variar su configuración y depósito en sustratos específicos de acuerdo a la técnica de fabricación empleada y al rendimiento deseado. En este orden de ideas, la configuración de un OLED puede variar de monocapa a multicapa, siempre y cuando los materiales que lo conforman cumplan con el principio mínimo de operación del dispositivo. En la figura 3.2 se presenta un arreglo tricapa, el cual se deposita sobre un sustrato (que puede ser de vidrio), dispuesto entre un ánodo y un cátodo.

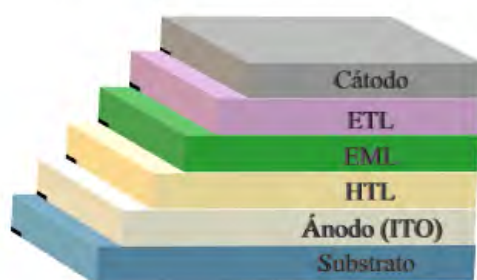


Figura 3.2: Estructura de un dispositivo OLED tricapa.

Donde, por sus siglas en inglés, HTL hace referencia a la capa transportadora de huecos, EML a la capa emisora de luz y ETL a la capa transportadora de electrones.

El principio de operación de un dispositivo OLED es independiente de la configuración que se desee emplear y el proceso de fabricación al que fue sometido, ya que no se presentan muchas variaciones. Básicamente, tal y como muestra la figura 3.3, al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos se inyectan portadores de carga (desde el ánodo huecos – desde el cátodo electrones) que se mueven a través de las capas orgánicas mediante saltos (hopping) hasta llegar a la capa emisora de luz, donde se recombinan los portadores (electrón-hueco) formando excitones. Estos excitones decaen emitiendo luz, que finalmente sale del dispositivo por el electrodo transparente que con frecuencia corresponde al ánodo [2].

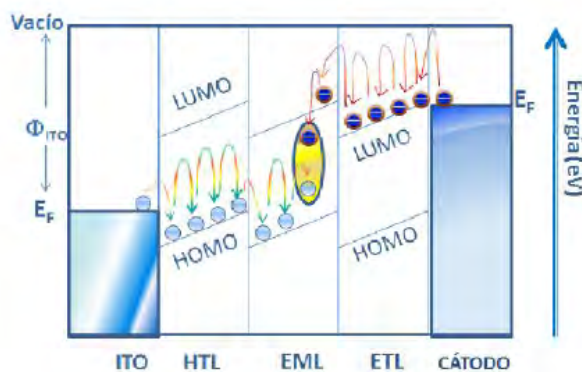


Figura 3.3: Principio de operación de un OLED tricapa. Tomado de [2].

Es interesante mencionar que la energía de enlace de los portadores (electrón-hueco), en la capa emisora de luz, es del orden de los electronvoltios (eV), contrario a los inorgánicos que presentan una energía de enlace del orden de los mili-electronvoltios (meV), lo que indica que los semiconductores orgánicos emiten luz a temperatura ambiente sin que se presente problema alguno, mientras que para los diodos emisores de luz (LEDs) fue un gran impedimento, que después de años de investigación pudo superarse.

3.3. Antecedentes

3.3.1. Capas transportadoras de huecos en OLEDs

Vimos en el principio de operación de los dispositivos OLED la importancia de la inyección y movimiento de los portadores de carga hasta la capa emisora, ya que es allí donde se recombinan los portadores formando excitones y en cuyo decaimiento se emite luz. Tal y como se evidencia en la figura 3.3, la inyección de portadores de carga (electrones-huecos) depende del salto energético entre el nivel de Fermi E_f de los electrodos y los orbitales HOMO o LUMO de los semiconductores orgánicos que componen el dispositivo [2]. Es por esto que debe haber una correlación entre los materiales de los electrodos y los semiconductores orgánicos empleados, para que el principio de operación del dispositivo se satisfaga a cabalidad. Por otro lado, el rendimiento de los OLED depende también de la eficiencia de los distintos tipos de materiales que intervienen en su configuración y que cumplen funciones de emisión, transporte de carga y bloqueo de carga. Estos materiales deben cumplir los siguientes criterios para que de forma efectiva, sean aplicables en los dispositivos [1]:

- Tener niveles de energía bien ajustados para la inyección de portadores de carga desde los electrodos y capas orgánicas adyacentes.
- Ser capaces de formar capas homogéneas y uniformes sin defectos.
- Ser morfológica y térmicamente estables.

Además de estos requisitos generales, los materiales deberán satisfacer necesidades específicas dependiendo del papel a desempeñar en el dispositivo. Así, la capa transportadora de huecos, según lo anterior mencionado, debe cumplir como mínimo con las siguientes consideraciones:

1. Debe actuar como una barrera de potencial para los electrones, por lo tanto, su brecha de energía debe ser relativamente amplia.
2. Su orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) debe ser mayor al LUMO de la capa emisora.
3. Su orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) debe ser menor al HOMO de la capa emisora.

Partiendo del hecho que el objetivo central de este estudio, está relacionado con mejorar la eficiencia de dispositivos OLED de molécula pequeña (SMOLED), no está de más mencionar que éstos materiales tienden a cristalizar rápidamente. Sin embargo, diversos estudios, tal y como lo menciona Chamorro y colaboradores [1], han demostrado que las

moléculas pequeñas orgánicas también pueden formar cristales amorfos estables por encima de la temperatura ambiente, siempre y cuando sus estructuras moleculares estén correctamente diseñadas. Así, desde los años 90 el uso de estos materiales han sido prioridad en el desarrollo de la tecnología OLED, ya que son aptos para funcionar en transporte de huecos, confinamiento de huecos, transporte de electrones o en emisión, dependiendo principalmente de sus potenciales de ionización y afinidades electrónicas (ver *Nota*).

Un claro ejemplo de lo anterior, son los materiales TPD y α -NPD, los cuales han sido muy usados para el transporte de huecos. Sin embargo, el TPD no es estable ni morfológica ni térmicamente, y el α -NPD no cuenta con estabilidad térmica. Como consecuencia se han desarrollado múltiples materiales moleculares amorfos, térmicamente estables, con mayores temperaturas de transición vítrea (T_g)¹ que los del TPD y el α -NPD, los cuales, a la fecha se han logrado esquematizar con gran variedad. El cuadro 3.1, muestra algunos materiales moleculares amorfos apropiados para el transporte de huecos y aplicables a dispositivos OLED.

| Familia | Nombre del compuesto | Abrev. | T_g (°C) | Ref. |
|-------------------|---|--------|------------|--------------|
| TDATA | 4,4',4Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine | TCTA | 151 | [13] |
| | N-[4-(N-carbazolyl)phenyl]-4,7 bis(N,N-diphenylamino)carbazole | DCB | - | - |
| Derivados del TPB | N,N'-diphenyl-N,N'-bis(9-phenanthryl)benzidine | PPD | 152 | [1] |
| | 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl | CBP | 62 | [12, 14, 15] |
| | N, N'-di(biphenyl-4-yl)-N, N'-diphenyl [1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine | p-BPD | 108 | [13] |
| | N, N'-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-N, N'-diphenyl-9,9-dimethylfluorene 2,7-diamine | PFFA | 135 | [1] |
| | N, N, N',N'-tetrakis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-biamine | FFD | 165 | [1] |

Cuadro 3.1: Algunos materiales moleculares amorfos para el transporte de huecos.

Nota: Los materiales con potencial de ionización y afinidad electrónica baja, normalmente suelen actuar como materiales para transporte de huecos. En otras palabras, los materiales donores de electrones sirven en los OLEDs como materiales para las capas de transporte de huecos [1].

3.3.2. Algunos estudios de las características del CBP

Además de lo dicho en la sección 2.4, se ha demostrado que el CBP es un material bipolar, por lo que juega un papel importante en la ya mencionada tecnología OLED.

¹En un material amorfo, el término transición vítrea se refiere a la temperatura a la cual éste cambia radicalmente sus propiedades mecánicas debido a los movimientos internos de las cadenas que lo componen.

El nivel de energía triplete del CBP (2.67 eV [1], 2.56 eV [16]) y su capacidad para transportar carga, hicieron de este material uno de los anfitriones fosforescentes más ampliamente utilizados [17]. Sin embargo, diversos estudios han arrojado que el CBP, debido a su baja temperatura de transición vítrea ($T_g = 62$ °C, ver cuadro 3.1), es propenso a la cristalización, especialmente cuando la concentración de dopantes es demasiado reducida. De esta manera, ha surgido la necesidad de desarrollar materiales que logren una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor, ya que esto ofrecería una mayor estabilidad térmica y morfológica al material, con el objetivo de alargar la vida útil del dispositivo OLED. Sin embargo, este material anfitrión transportador de huecos es adecuado para emisores en los que el transporte de electrones es dominante [1] y al ser un material bipolar, es un buen anfitrión para emisores triplete en verde, amarillo y rojo.

Como ya fue mencionado, una de las propiedades que hace más interesante al CBP es el transporte de carga, especialmente el de huecos. En el año 2005, a través del método del tiempo de vuelo (TOF), Matsushima y colaboradores [18] lograron medir las movilidades de carga de películas de CBP, depositadas por evaporación al vacío sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO (Óxido de Indio y Estaño), y encontraron que la movilidad del hueco era de un orden de magnitud mayor que la movilidad del electrón. Sin embargo, y luego de trabajos teóricos como el de Hironori Kaji y colaboradores quienes explicaron teóricamente (usando la ecuación de Marcus) la propiedad de transporte de carga del CBP basada en datos cristalinos, se encontró una gran diferencia entre los cálculos y los datos experimentales, lo que impulsó a Hao Yuan y colaboradores [19] a encontrar una similitud desde ambos enfoques. Su conclusión, explica que las impurezas contenidas posiblemente en el sustrato o en el ambiente, afectan el transporte de agujeros más que el de electrones, ya que como puede verse en la figura 2.3 la función de onda HOMO se localiza sobre toda la molécula, mientras que la función de onda LUMO se encuentra principalmente en el centro de la misma. Esto significa, en pocas palabras, que el CBP posee una estructura donante-aceptora, lo que no descarta aún la posibilidad de usarse como capa transportadora de huecos en un dispositivo OLED.

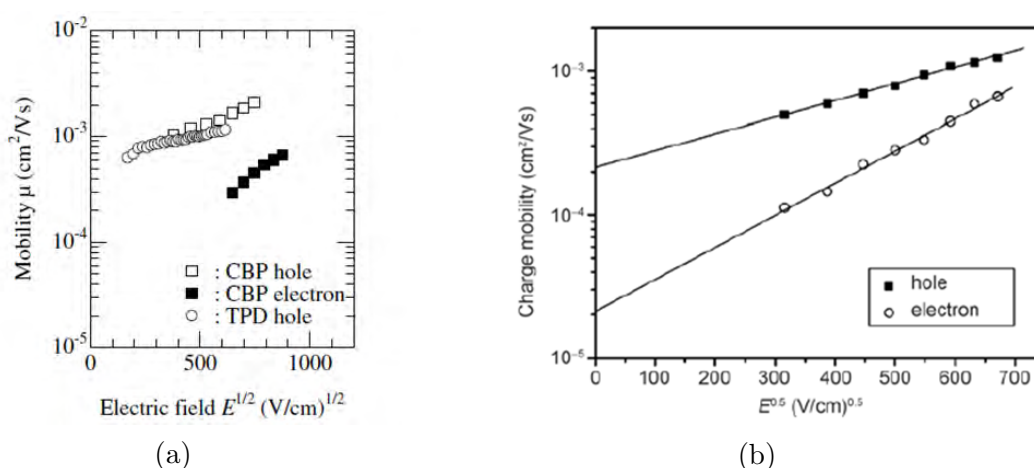


Figura 3.4: Medida de la movilidad de huecos y electrones en la película amorfa de CBP. (a) Tomado de [18], (b) Tomado de [19]

3.3.2.1. Morfología

La morfología detallada del material orgánico CBP se ha reportado muy poco. Sin embargo, uno de los recientes trabajos del grupo de investigación de semiconductores orgánicos de la Universidad Nacional, reporta lo que se muestra a continuación:

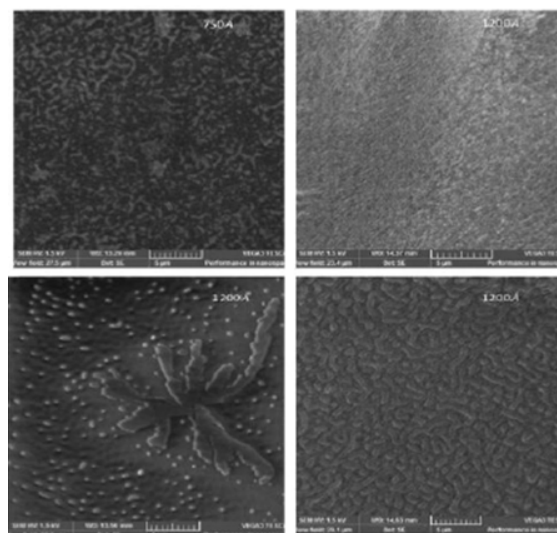


Figura 3.5: SEM de películas de CBP. Arriba: Morfología homogénea en capas con espesor de 750 y 1200 Å. Abajo: comparación de la película degradada (inferior izquierda) y recién evaporada (inferior derecha), ambas con un espesor de 1200 Å. Tomado de [2].

Adames explica que la figura 3.5, muestra la comparación entre una película de 1200 Å recién evaporada y en estado de degradación, ya que se evidencian cristales a simple vista (aspecto blancuzco) [2].

Por otro lado, en el año 2017 Wang y colaboradores, con el fin de aclarar los mecanismos de transporte de huecos en películas delgadas mixtas, realizan un estudio morfológico de la superficie de diversos semiconductores de pequeña molécula transportadores de huecos por AFM, de sus siglas en inglés Atomic Force Microscope. Entre ellos se evidencia el material orgánico CBP, cuya raíz cuadrada media (RMS) es la más pequeña (ver figura 3.6), lo que indica más homogeneidad en la película respecto a los materiales HAT-CN, NPB y TAPC.

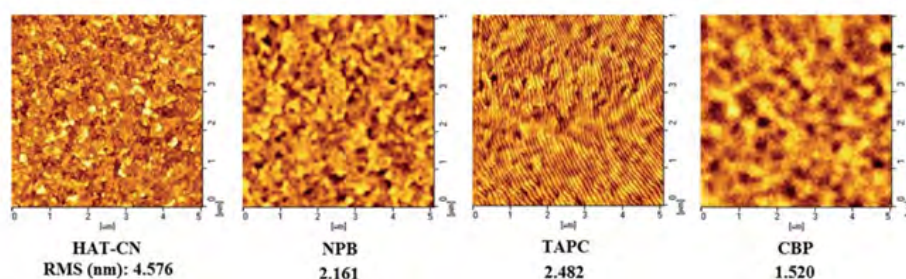


Figura 3.6: Imágenes de AFM y rugosidad de algunas capas transportadoras de huecos. Tomado de [20].

3.3.2.2. Caracterización óptica

A través de la caracterización óptica del material, puede obtenerse valiosa información sobre el mismo y sus posibilidades de hacer parte de la configuración de un dispositivo OLED.

En el estudio nombrado en la sección anterior [2], se reporta la disminución del porcentaje de transmitancia de la película de CBP evaporada al aumentar el espesor de la misma, en particular alrededor de los 550 nm. Por otro lado, se realiza un estudio de la degradación de la película, graficando esta misma medida en función del tiempo (ver figura 3.7).

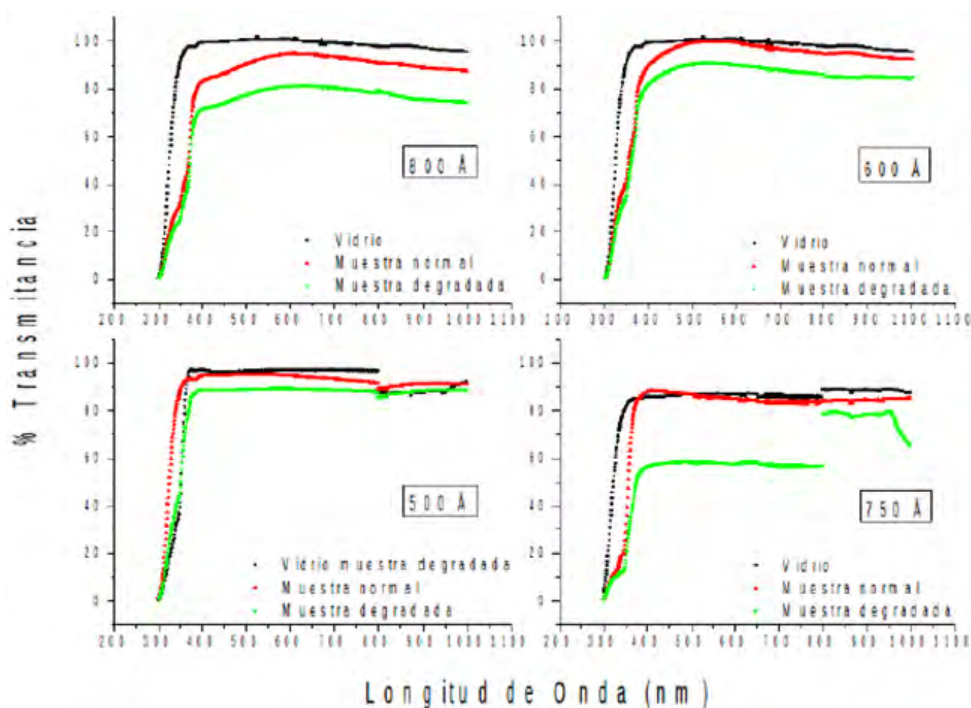


Figura 3.7: Propiedades ópticas de las películas de CBP depositadas. Tomado de [2].

Como puede observarse en la figura 3.7, efectivamente se muestra una disminución de la transmitancia a medida que el espesor de la película aumenta. En cuanto al estudio de degradación de la película, es evidente que conforme pasan los días, el porcentaje de transmisión disminuye, ya que al ser un semiconductor orgánico, el CBP reacciona con el oxígeno del aire lo que degrada la película, generando a simple vista manchas blancuzcas que deterioran las propiedades ópticas del material [2]. Para Adames, la película de 500 Å con respecto a las otras, es la menos afectada al contacto con el aire.

Otros estudios como el de Gong y colaboradores, el cual se realizó con el fin de diseñar y sintetizar dos isómeros simples de CBP (m-CBP, o-CBP) para aumentar su energía triplete, su estabilidad térmica y morfológica, han permitido profundizar en las propiedades térmicas, fotofísicas y electroquímicas del CBP. En este estudio, se muestran los espectros de absorción y fluorescencia del CBP y de los isómeros de CBP nombrados, de los cuales se obtiene valiosa información (ver figura 3.8).

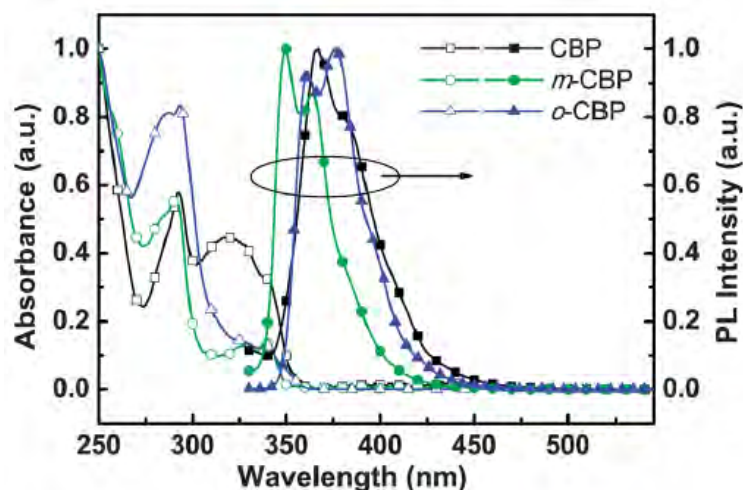


Figura 3.8: Absorción UV-vis y espectros PL de CBP, *m*-CBP y *o*-CBP. Tomado de [21].

En la figura 3.8, se evidencian determinados picos de absorción. El primero a 293 nm se le atribuye a las transiciones π - π^* centradas en carbozol, mientras que a los siguientes ubicados en el rango de 319-340 nm, se les atribuye a las transiciones π - π^* entre la unidad de carbazol y la unidad central de bifenilo en la molécula [21].

Finalmente, Jankus y colaboradores realizan un estudio muy completo sobre la caracterización óptica del CBP. Mediante la absorción, el estado estable y la espectroscopía de resolución temporal, exploran los estados singlete y triplete en muestras sólidas y en solución del material nombrado. De esta manera, en primer lugar, se muestran los espectros de absorbancia para soluciones de CBP en tolueno con diferentes concentraciones (ver figura 3.9), en donde se concluye que el pico más pronunciado a 295 nm podría atribuirse a la fracción carbazol, mientras que la amplia región centrada en 320 nm se puede atribuir a las transiciones tipo π - π^* [22]. Por otro lado, se evidencia que a medida que aumenta la concentración de CBP en la solución, se observa un pico de absorción a 393 nm, pico que de manera posterior, se presenta en el espectro de excitación de las soluciones de CBP altamente concentradas.

Los resultados experimentales de este estudio, bajo el sustento de otras investigaciones sobre el tema, han determinado que el CBP comercial utilizado convencionalmente, no es muy estable y que probablemente se disocia en restos de carbazolilo a lo largo del tiempo [22]. A lo anterior lo sustenta principalmente el análisis químico realizado por Kondakov y colaboradores, al concluir que la degradación se debe a la ruptura del enlace N-C entre los radicales arilo y carbazolilo [23], lo que puede dar paso a la formación de nuevas moléculas como la BCP o 3-CCBP, tal y como se demuestra en este estudio. Estos defectos en el material pueden actuar como estados de trampa para dopantes fluorescentes y disminuir la eficiencia de CBP a través de la migración de excitones en película, especialmente en estados de triplete. La intensidad de emisión relativamente larga de estas trampas triples de baja energía, aumenta después de someterse a determinadas temperaturas o al contacto con el ambiente durante un tiempo prolongado. En consecuencia, la vida útil de los dispositivos con CBP como anfitrión de emisores fosforescentes puede afectar su eficiencia debido a la extinción del excitón triplete [22]. Por otro lado, CBP como capa transportadora de huecos,

con las consideraciones anteriores, puede también afectar la eficiencia del dispositivo que lo contenga, ya que la presencia de trampas afecta el óptimo transporte de huecos tal y como se vio en la sección 3.3.2. La ampliación de este tema se hará en la sección 5.4

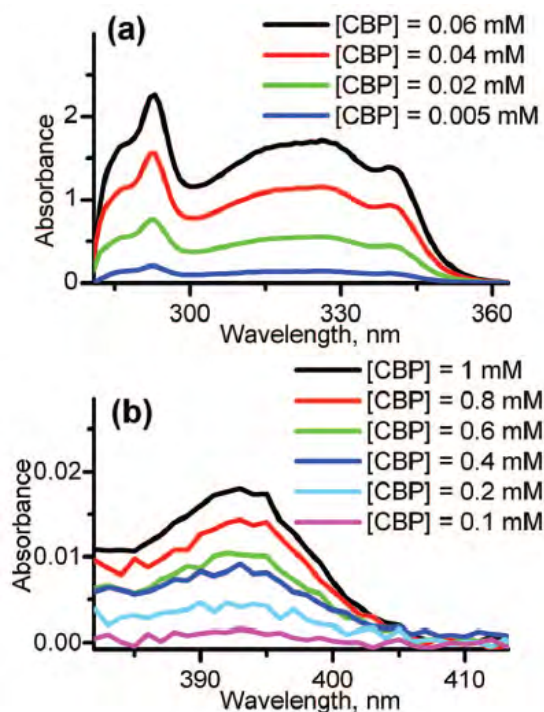


Figura 3.9: Espectros de absorción de CBP en tolueno de: (a) soluciones de baja concentración en una región entre 280 y 360 nm y (b) soluciones altamente concentradas en una región entre 382 y 413 nm. Tomado de [22].

3.3.2.3. Algunos dispositivos que contienen CBP como capa transportadora de huecos

Como ya fue mencionado, es más común encontrar el semiconductor orgánico CBP como anfitrión para emisores triplete en verde, amarillo y rojo. Sin embargo, debido a sus propiedades de transporte de huecos, se ha añadido dentro de la configuración de algunos dispositivos OLED como capa transportadora de huecos. El cuadro 3.2, muestra la configuración de algunos OLED reportados con la anterior singularidad.

| Configuración del dispositivo | Ref |
|--|---------|
| ITO/CBP/CBP:Ir(<i>ppy</i>) ₂ /Al | [2, 24] |
| ITO/CBP/CBP:Ir(<i>ppy</i>) ₃ /Al | [25] |
| MoO ₃ /CBP/CBP:Ir(<i>ppy</i>) ₃ /LiF | [25] |

Cuadro 3.2: Configuración de dispositivos OLED que incluyen al CBP como capa transportadora de huecos.

Capítulo 4

Propiedades y Fabricación de Películas Delgadas

4.1. ¿Qué se entiende por película delgada?

Sabemos que las propiedades que puede llegar a tener determinado material son independientes de la cantidad de volumen del mismo, siempre y cuando sus dimensiones se encuentren dentro de los límites macroscópicos. Sin embargo, cuando una de sus dimensiones se hace pequeña (en el rango de fracciones de nanómetro hasta varios micrómetros de espesor), las propiedades del material pueden cambiar [26]. Este último es el caso de las llamadas películas delgadas, las cuales, como criterio generalizado, tienen un valor en espesor $\leq 1\mu\text{m}$, aunque este límite en realidad no se precise en los libros de texto. Sin embargo, en fuentes como [27] se encuentra que el rango aproximado en el que están las películas delgadas es de $(0,1 - 300)\text{nm}$ y por ello, deben su peculiar comportamiento a la naturaleza de los enlaces, la micro-estructura y la morfología que se deriva de la técnica de fabricación.

Al analizar los tres motivos por los cuales se presentan cambios en el comportamiento de determinado material, al disminuir drásticamente una de sus dimensiones, nos encontramos con que, por un lado, los átomos de la superficie de una película delgada no están sujetos a fuerzas de enlace en todas las direcciones como lo están los átomos al interior de la película. Esto hace que en la superficie haya una asimetría en la direccionalidad de las fuerzas de enlace, generando que los estados de energía de los átomos en la superficie sean diferentes a los del interior [26]. Argumento que explica el cambio en las propiedades físicas de los átomos de la superficie.

Por otro lado, de la técnica de fabricación resulta la microestructura y la morfología de las películas delgadas, la última razón que explica su peculiar comportamiento, ya que, como se ha mencionado, este depende de las condiciones de depósito y, por lo tanto, del crecimiento de las capas. En la sección 4.3 se hará énfasis en este tema.

4.2. Sistemas de vacío

Los sistemas de vacío proveen el medio necesario para la fabricación de películas delgadas y la manipulación de las mismas, ya que una de las grandes desventajas de los materiales

orgánicos es su rápida degradación con el aire. En esta sección se recalcarán los sistemas convencionales para llegar a alto vacío, es decir, a una presión aproximada de 10^{-6} mbar, y los aspectos físicos relacionados con los mismos.

4.2.1. Comportamiento de gases a baja presión

Para el desarrollo de este trabajo experimental, el medio requerido para la fabricación de películas delgadas es el alto vacío. Partiendo de este hecho, el movimiento de las moléculas que componen determinado gas, a esta baja presión (10^{-6} mbar), es rectilíneo y con dirección caótica, ya que las moléculas chocan elásticamente entre sí y con las paredes de la cámara de vacío.

Uno de los parámetros más importantes que hace parte de la teoría cinética de los gases y que define este movimiento, es el camino libre medio (λ). Este parámetro hace referencia a la distancia promedio recorrida por una molécula antes de colisionar con alguna otra restante del medio. De esta manera, y asumiendo que las moléculas no están en reposo sino que tienen una velocidad media alta, definimos el camino libre medio a través de la ecuación 4.1:

$$\lambda = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d_m^2 P}, \quad (4.1)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, d_m el diámetro molecular medio y P la presión en la cámara. Así, dependiendo del parámetro λ y de la sección de la cámara de vacío, es decir, del *número de Knudsen* (K_n)¹, la circulación del gas puede ser turbulento, laminar, de transición entre los anteriores nombrados, o molecular. El flujo que se presenta con mayor frecuencia en los sistemas de vacío es el régimen molecular, ya que la presión reducida, aumenta el valor del camino libre medio de las moléculas y por lo tanto, el *número de Knudsen*. Como consecuencia de lo anterior, prevalece la colisión entre las moléculas y las paredes de la cámara, y puede asumirse el movimiento de cada partícula como independiente de las demás [26].

4.2.2. Bombas de vacío

PRE-VACÍO

Bomba mecánica: Uno de los sistemas de vacío más usados son las bombas mecánicas de paletas rotatorias, las cuales logran un vacío primario de entre 10^{-2} mbar a 10^{-3} mbar. Estas consisten en un espacio cilíndrico (estator), en cuyo interior se encuentra un nuevo cilindro de diámetro inferior con la capacidad de rotar (rotor) [28]. Las paletas se encuentran sujetas al rotor por medio de resortes y en cuanto al sistema de evacuación, estas bombas cuentan con dos ductos de diferentes dimensiones. El de mayor dimensión tiene conexión directa hasta la cámara u otra bomba, y el de menor dimensión es conectado a un recipiente con aceite, que a su vez tiene una salida al exterior de la bomba.

El principio de operación de una bomba de paletas rotatorias es simple: cuando el rotor gira, las paletas se deslizan sobre las paredes del estator a presión constante (debido a la acción del resorte), esto permite la entrada del gas entre el estator y el rotor [28]. Con lo

¹Se define como la relación entre λ y el radio de la cámara ($K_n = \frac{2\lambda}{d}$)

anterior se busca que el gas sea aislado del sistema de vacío, por lo que posteriormente la paleta comienza a comprimirlo hacia el ducto de salida. Una vez comprimido el gas ligeramente arriba de la presión atmosférica, la válvula conectada al ducto de salida se abre y el gas sale fuera de la bomba a través del aceite en el recipiente.

ALTO VACÍO

a) Bomba turbo-molecular: Esta bomba que genera alto vacío (10^{-6} mbar) es una de las más utilizadas en la actualidad. Consta de un estator y un rotor con aspas, las cuales se encuentran inclinadas a un determinado ángulo, además de dos ductos que se conectan a la cámara y a la bomba de vacío preliminar.

El principio de operación de la bomba turbo-molecular se basa en el de la bomba de arrastre molecular, aunque esta cuenta con una geometría diferente. Las aspas deben girar a una velocidad mínima de 500 m s^{-1} , por lo que una molécula que penetra en el espacio de dos aspas consecutivas recibe una cantidad de movimiento en la dirección de la salida [26] que, en este caso, es la bomba que genera el pre-vacío.

b) Difusora de aceite: La bomba difusora de aceite necesita para su buen funcionamiento un vacío primario como el que genera una bomba mecánica. Esta bomba consta de un recipiente que contiene aceite, de una estructura interna con pequeñas aberturas y de dos ductos; uno que va en conexión directa con la cámara y otro con conexión a la bomba que genera el vacío preliminar.

El principio de operación de esta bomba es un poco más complejo que el que vimos anteriormente: el recipiente que contiene el aceite se calienta por medio del paso de una corriente eléctrica sobre una resistencia que es colocada exactamente debajo del mismo. Una vez se empieza a evaporar el aceite, por la geometría de la estructura interna de la bomba, se obtiene un chorro de vapor que envía hacia la parte inferior del recipiente las moléculas del gas, donde finalmente la bomba mecánica las expulsa. Sin embargo, existe la posibilidad de que moléculas de aceite logren llegar a la superficie de la difusora, lo que generaría la contaminación de la cámara. Por esta razón, es común en este sistema usar una trampa de nitrógeno líquido, ya que impide el paso de estas moléculas al condensar el vapor que alcanza a llegar a la superficie de la difusora.

NOTA: El sistema de vacío utilizado en el laboratorio de semiconductores orgánicos, fundamental para la realización de este trabajo, consta de una bomba mecánica como la generadora de vacío preliminar en conexión con una bomba turbo-molecular, la cual se encarga de generar y mantener alto vacío.

4.2.3. Medición del vacío

Para llevar a cabo la medición y control del vacío, la cámara de evaporación térmica usada para la fabricación de las películas delgadas, se encuentra en conexión con dos tipos de manómetros: pirani y penning.

Pirani es un manómetro de conductividad térmica que mide presiones hasta 10^{-4} mbar.

Consta de un hilo metálico cuya resistencia eléctrica varía con facilidad ante el cambio de temperatura del sistema. El hilo nombrado se ubica dentro de la cámara, en donde se le aplica una potencia eléctrica constante. De esta manera, el hilo aumenta su temperatura hasta que se estabiliza con la del sistema, y es ésta temperatura la que permite obtener una medida indirecta de la presión ó, dicho en otras palabras, si asumimos que se reduce la presión dentro de la cámara, el número de moléculas que están colisionando constantemente al hilo se va a ver reducido de manera proporcional, por tanto éste reducirá su temperatura más lentamente y de allí se obtiene la medida de presión.

Por otro lado, Penning es un manómetro de ionización que mide presiones entre 10^{-1} y 10^{-7} mbar. Consta de un ánodo en forma de anillo y un cátodo formado por dos placas paralelas ubicadas a los lados del anillo. Para que este montaje logre medir presiones de las magnitudes indicadas, debe aplicarse una diferencia de potencial a la par de un campo magnético perpendicular, con el fin de magnificar el efecto del campo eléctrico. De esta manera, la intensidad de corriente producida entre los electrodos dependerá de la densidad de las moléculas del gas que es, a su vez, función de la presión del mismo, es decir, al medir la corriente puede obtenerse la presión de la cámara.

4.3. Crecimiento de películas delgadas

Las propiedades de las películas delgadas, tal y como se mencionó en la sección 4.1, pueden variar o ser muy diferentes a las de un material cuyo espesor sea aproximadamente $>1\mu\text{m}$, debido a la micro-estructura y la morfología que presentan como resultado de la técnica de fabricación y, por ende, a los procesos que ocurren durante su crecimiento. De esta manera, la condensación de un gas sobre una superficie sólida para formar una película delgada es un proceso termodinámico complejo en el que suceden diferentes etapas microscópicas [26], cuyo desarrollo depende de los parámetros de depósito como: presión, temperatura, tasa; la naturaleza del material evaporado, la presencia de impurezas, la geometría del sustrato, entre otras. En esta sección se expondrán los conceptos generales relacionados con el crecimiento de las películas delgadas y su explicación a través de las etapas microscópicas que le caracterizan.

4.3.1. Etapas del crecimiento de películas delgadas

El crecimiento de películas delgadas, en el caso más general, puede caracterizarse por las siguientes etapas [26]:

4.3.1.1. Acomodación de átomos sobre la superficie del sustrato

La llegada y acomodación de los átomos/moléculas en la superficie del sustrato depende, en primera instancia, de su energía. En la técnica de depósito que se utiliza para el desarrollo de este trabajo (evaporación térmica en alto vacío, ver sección 4.4.2), la energía cinética de los átomos es baja debido a que la velocidad térmica de los mismos es del orden de los $500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Lo anterior nos permite suponer que la energía de llegada es lo necesariamente baja para no alterar el estado del material [26].

En esta etapa los átomos que arriban a la superficie ceden parte de su energía cinética y como consecuencia, estos inician un movimiento oscilatorio con una vibración propia hasta acomodarse en la superficie del sustrato alcanzando un equilibrio térmico [29]. A partir de este instante pueden ocurrir una serie de fenómenos que determinarán el proceso de crecimiento de la película, y donde la probabilidad de que ocurra uno u otro dependerá de factores como: el tipo de material evaporado y del sustrato, la energía superficial de los mismos, la presencia de dopantes como impurezas, la temperatura del sustrato, entre otros.

4.3.1.2. Adsorción/Desorción y difusión superficial

Uno de los fenómenos que pueden presentarse en este proceso termodinámico es el de adsorción, el cual se refiere a la adhesión de los átomos/moléculas de determinado material (adsorbato) a una superficie sólida (adsorbente). Este se presenta cuando hay una gran atracción entre los átomos del material y los de la superficie misma. Sin embargo, algunos de ellos pueden ser expulsados por un proceso de desorción, el cual puede depender del aumento de la temperatura del sistema.

Una vez en el sustrato, los átomos/moléculas adsorbidos pueden moverse pequeñas distancias sobre el mismo, superando en algunos casos las barreras de potencial de los átomos de la superficie y saltando de una posición a otra, debido a los estados de vibración o a la energía cinética residual de los átomos depositados [26, 29]. A este proceso se le denomina difusión superficial y en él pueden ocurrir dos situaciones: en primer lugar que los adátamos salten de una posición a otra hasta encontrar un sitio donde la energía de enlace sea más elevada que en otras posiciones y por lo tanto quedar estáticos en él, o, por el contrario, que en alguno de estos saltos los átomos abandonen la superficie en un fenómeno de desorción. En la primera situación la partícula quedaría enlazada con la superficie, iniciando un proceso de nucleación.

4.3.1.3. Nucleación y crecimiento de películas continuas

Uno de los conceptos más relevantes, por ende, en el crecimiento de las películas delgadas es el de energía superficial. Este tipo de energía normalmente hace referencia a la energía por unidad de área provocada por las fuerzas intermoleculares que se encuentran en la superficie de un material, o, dicho de otra manera, al exceso de energía de la superficie de un material comparado con la del bulto, lo que da un indicio del grado de atracción o repulsión que la superficie de un material ejerce sobre otro. De esta manera, las energías superficiales de la superficie del sustrato, la superficie de la película, y la interfaz de la película-sustrato, se relacionan pues con los diferentes modos de crecimiento o también llamados mecanismos de nucleación [30], los cuales son:

- **Frank-van der Merwe:** En este modo de crecimiento cada película depositada nuclea de forma bidimensional sobre las anteriores, manteniendo así una superficie plana [31]. Debido a que los átomos están más fuertemente unidos al sustrato que entre sí, los primeros átomos que se condensan forman una monocapa completa en la superficie, que se cubre con una segunda capa algo menos unida fuertemente. De esta manera, podemos decir que se presenta bajo dos condiciones: en primer lugar, cuando la suma de la energía superficial de la película depositada y de la interfaz es menor que la energía superficial del sustrato y, en segundo lugar, cuando existe una similitud entre

la estructura cristalina y los enlaces atómicos del material depositado y el sustrato.

Aunque ideal para la fabricación de películas homogéneas de alta calidad y por lo tanto de dispositivos emisores de luz eficientes, cabe resaltar que en este modo de crecimiento la estructura de la película se hace inestable y el crecimiento deja de ser uniforme, cuando se llega a un valor crítico de su espesor [26], lo que posibilita pasar al modo Volmer-Weber.

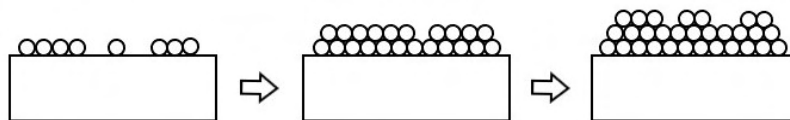


Figura 4.1: Modo de crecimiento Frank-van der Merwe.

- Volmer-Weber:** Contrario al modo FvdM, este no nuclea bidimensionalmente sobre la superficie del sustrato, sino que forma islas tridimensionales. Esto ocurre cuando la suma de la energía superficial del material depositado y de la interfaz es mayor que la energía superficial del sustrato, es decir, cuando los átomos (o moléculas) del depósito están más fuertemente unidos entre sí que con el sustrato. Por otro lado, también es posible que se presente cuando hay poca similitud entre la estructura cristalina y los enlaces atómicos del material depositado y el sustrato.

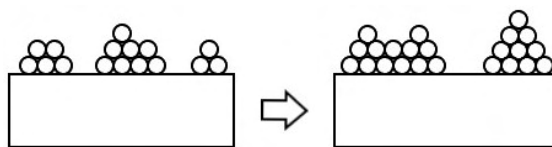


Figura 4.2: Modo de crecimiento Volmer-Weber.

- Stranski-Krastanov:** Este modo es el intermedio entre los dos anteriores mencionados, ya que el crecimiento se produce inicialmente de forma bidimensional y debido a la posible diferencia de los parámetros de red del material depositado y del sustrato se forman islas tridimensionales, luego de alcanzar un valor crítico en su espesor. Según [31], este modo de crecimiento es el que se observa en diferentes combinaciones de semiconductores, además de ser más común de lo esperado hace algunos años.

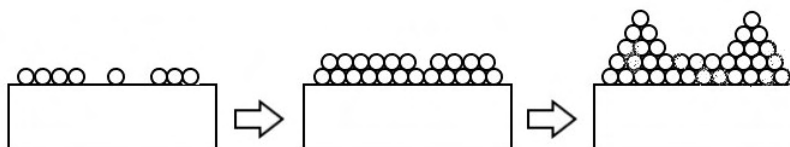


Figura 4.3: Modo de crecimiento Stranski-Krastanov.

Estos tres modos de crecimiento tienen sus contrapartidas termodinámicas en tres formas diferentes de isothermas de adsorción, es decir, en la relación entre la cantidad de sustancia

adsorbida por el sustrato y la presión de equilibrio a una temperatura constante. Sin embargo, el objetivo de esta sección no es hacer énfasis en toda la teoría que envuelve la nucleación y el crecimiento de películas delgadas, ya que son procesos tanto complejos como específicos de los materiales involucrados, por lo que para profundizar en el tema se recomienda consultar [32].

La figura 4.4 muestra las etapas del crecimiento de películas delgadas descritas anteriormente.

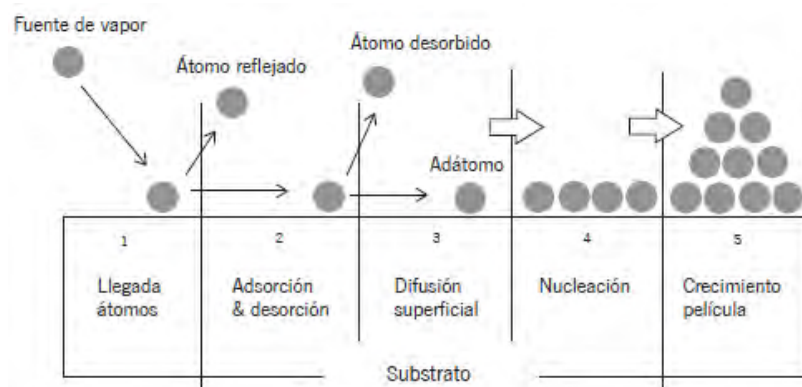


Figura 4.4: Etapas del crecimiento de películas delgadas.
Tomado de [29].

De esta manera, es evidente que los parámetros de depósito nombrados anteriormente son los responsables de determinar la microestructura de la película, ya que controlan la movilidad de los átomos depositados o adsorbidos. Por lo que el entendimiento de la influencia de estos parámetros en el depósito de películas del material orgánico CBP es importante para entender el tipo de morfología y su influjo en las propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas de las mismas.

4.3.2. Algunas consideraciones del crecimiento de películas delgadas orgánicas

Cabe resaltar que lo anterior presentado se aplica tanto a películas delgadas inorgánicas como orgánicas. Sin embargo, hay algunas consideraciones específicas cuando de materiales orgánicos se trata y que vale la pena mencionar, ya que estas pueden llevar a un comportamiento de crecimiento diferente.

- Las moléculas orgánicas tienen una estructura interna compuesta de cadenas extendidas de elementos como el carbono y el hidrógeno. Dichos átomos pueden tener un gran número de disposiciones en las moléculas que conforman, es decir, éstas tienen grados internos de libertad. Lo anterior, fundamentalmente, indica que puede haber un posible impacto en la interacción del material orgánico evaporado con la superficie del sustrato, y por consiguiente una diferencia entre el crecimiento de sistemas atómicos y sistemas orgánicos.
- Las energías superficiales de compuestos orgánicos son usualmente más débiles que para los sustratos inorgánicos.

- Los compuestos orgánicos frecuentemente cristalizan en estructuras de baja simetría.

Los anteriores puntos afectan de manera directa o indirecta las interacciones y, por lo tanto, el proceso de difusión. Así, no sólo la estructura estática, sino también la dinámica de crecimiento muestra diferencias en comparación con los sistemas inorgánicos [30].

4.4. Fabricación de películas delgadas

El proceso de fabricación de películas delgadas que se utiliza para el desarrollo de este trabajo, consiste en el depósito de determinado material en sustratos de vidrio. Se emplea la técnica de evaporación térmica en alto vacío, la cual es frecuente en la fabricación de dispositivos orgánicos de molécula pequeña (SMOLED). Sin embargo, antes de depositar el material orgánico CBP en los sustratos de vidrio, los cuales tienen dimensiones de 15 mm × 10 mm, es necesario hacer la preparación los mismos.

4.4.1. Preparación de los sustratos de vidrio

La preparación de los sustratos es una parte fundamental del proceso de fabricación de las películas delgadas, ya que es aquí donde se remueven los residuos e impurezas no deseadas y se acondiciona la superficie para promover la adhesión del material evaporado.

La primera etapa de la preparación de los sustratos consta del protocolo de limpieza que, como ya se mencionó, permite remover las impurezas que puedan afectar negativamente las muestras y por lo tanto, los resultados esperados. A continuación se muestra y describe el paso a paso del protocolo de limpieza seguido en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares de la Universidad Nacional de Colombia.

PASO 1: LIMPIEZA INICIAL

En esta primera parte del protocolo de limpieza los sustratos son sometidos a productos comunes de limpieza: desengrasante y limpia-vidrios. Ambos productos son sustancias de naturaleza generalmente alcalina por lo que pueden disolver grasas, aceites y proteínas. Cabe resaltar que una vez usados estos productos, el enjuague debe hacerse con agua destilada.

PASO 2: LIMPIEZA ULTRASÓNICA

Un limpiador ultrasónico es un dispositivo que consta de un pequeño tanque de acero inoxidable que contiene en su interior un líquido conductor de ultrasonidos. Este dispositivo, permite realizar una limpieza más eficaz de los sustratos a través de la producción de ondas que oscilan con una frecuencia de entre 15 y 400 kHz. Es a estas frecuencias que se generan ondas alternas de alta y baja presión, que crean diminutas burbujas, las cuales crecen y estallan cuando la presión es baja y alta respectivamente. Este proceso, que se conoce con el nombre de cavitación, hace que las moléculas del líquido choquen y liberen una gran cantidad de energía, la cual aumenta la temperatura local y permite que la energía fluya hacia la superficie del sustrato, separando las partículas de suciedad del mismo.

Específicamente en esta etapa se realiza una limpieza indirecta, ya que los sustratos no son colocados directamente en el fondo del dispositivo sino en un contenedor de vidrio. El líquido del contenedor de vidrio, inicialmente será agua destilada, siguiendo con acetona y

finalizando con isopropílico. El cuadro 4.1, muestra el tiempo aproximado que debe permanecer el contenedor de vidrio en el dispositivo ultrasónico y el número de veces según la sustancia líquida.

| Líquido | Número de veces | Tiempo |
|----------------|-----------------|---------------|
| Agua destilada | 1 | (10 - 15) min |
| Acetona | 5 | (7 - 10) min |
| Isopropílico | 5 | (10 - 15) min |

Cuadro 4.1: Limpieza ultrasónica de los sustratos de vidrio.

Nota: La limpieza con acetona e isopropílico debe efectuarse de manera intercalada hasta completar el número de veces para cada una, finalizando siempre con isopropílico.

PASO 3: SECADO

Una vez terminado este proceso, los sustratos entran en la etapa de secado, la cual se realiza con nitrógeno gaseoso y posteriormente, son colocados dentro de un horno a 100°C durante 20 minutos.

Una vez realizado el protocolo de limpieza, es de suma importancia tener en cuenta algunas consideraciones para la instalación de los sustratos en el porta-sustratos y posteriormente en la cámara de evaporación térmica. La figura 4.5 muestra el porta-sustratos usado y la manera en que se ubican los vidrios en él, con respecto a la cara frontal (siguiendo el sentido de las manecillas del reloj).

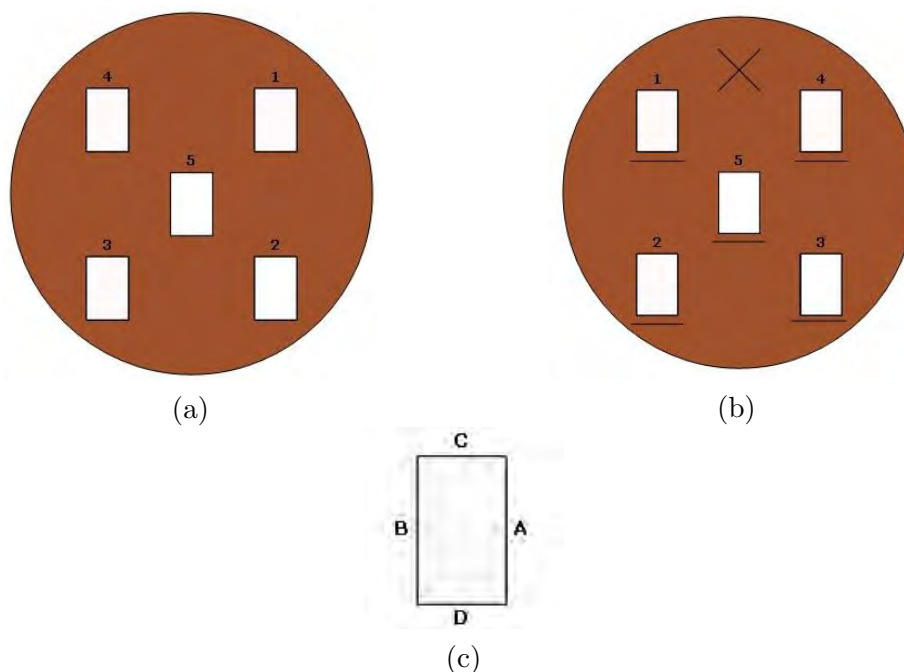


Figura 4.5: Porta-sustratos. (a) P-S Cara frontal, (b) P-S Cara posterior, (c) Lados del sustrato (usar en perfilometría).

Una vez los vidrios son ubicados en el porta-sustratos, este es colocado en la cámara de evaporación térmica, dejando los vidrios 1 y 4 más cerca de la celda de evaporación, y al sustrato 5 en una posición intermedia [2].

La preparación de los sustratos finaliza con el acondicionamiento de la superficie de los mismos, ya que, como fue mencionado, esto permite la adhesión del material evaporado. Para ello, una vez la cámara esté a una presión aproximada de 10^{-6} mbar, debe calentarse el porta-sustratos a no más de T_s (ver sección 5), evitando que las moléculas que conforman el material reboten al llegar al mismo, tal y como se expuso en la sección 4.3.

4.4.2. Técnica de evaporación térmica en alto vacío

La técnica de depósito de películas delgadas usada en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares, es la técnica de evaporación térmica en alto vacío. En esta técnica la generación de reactivos se produce por vaporización térmica del material específico, en este caso CBP, debido a la circulación de una corriente eléctrica en los contenedores del mismo, el cual posteriormente se condensa en el sustrato mencionado. Es importante indicar que, aunque el material a evaporar se encuentre a altas temperaturas, las paredes de la máquina o el mismo sustrato pueden encontrarse a temperatura ambiente o a una temperatura T_s , esto significa que el proceso ocurre en condiciones fuera del equilibrio termodinámico [33].

El alto vacío que requiere esta técnica y que es del orden de 10^{-6} mbar, se logra por medio de dos bombas de vacío: una mecánica y una turbo-molecular. La bomba mecánica logra un vacío primario de 10^{-2} mbar por medio de un sistema de paletas, mientras que la tubo-molecular es la que termina de generar el alto vacío por medio de un rotor de álabes (paletas curvas) que giran a una alta velocidad. Es a esta baja presión donde el camino libre medio de los átomos de vapor son del orden de las dimensiones de la cámara de vacío, asegurando que las partículas evaporadas viajen en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato.

CONSIDERACIONES DE LA CÁMARA DE EVAPORACIÓN TÉRMICA

Es preciso mencionar algunas consideraciones de la maquinaria empleada. Se resalta específicamente que el espesor y las temperaturas de deposición del material evaporado, son controladas automáticamente. Además, un sensor de espesores *in-situ* controla la tasa de evaporación del material.

La figura 4.6 muestra la cámara de evaporación térmica con la que cuenta el laboratorio de semiconductores orgánicos.

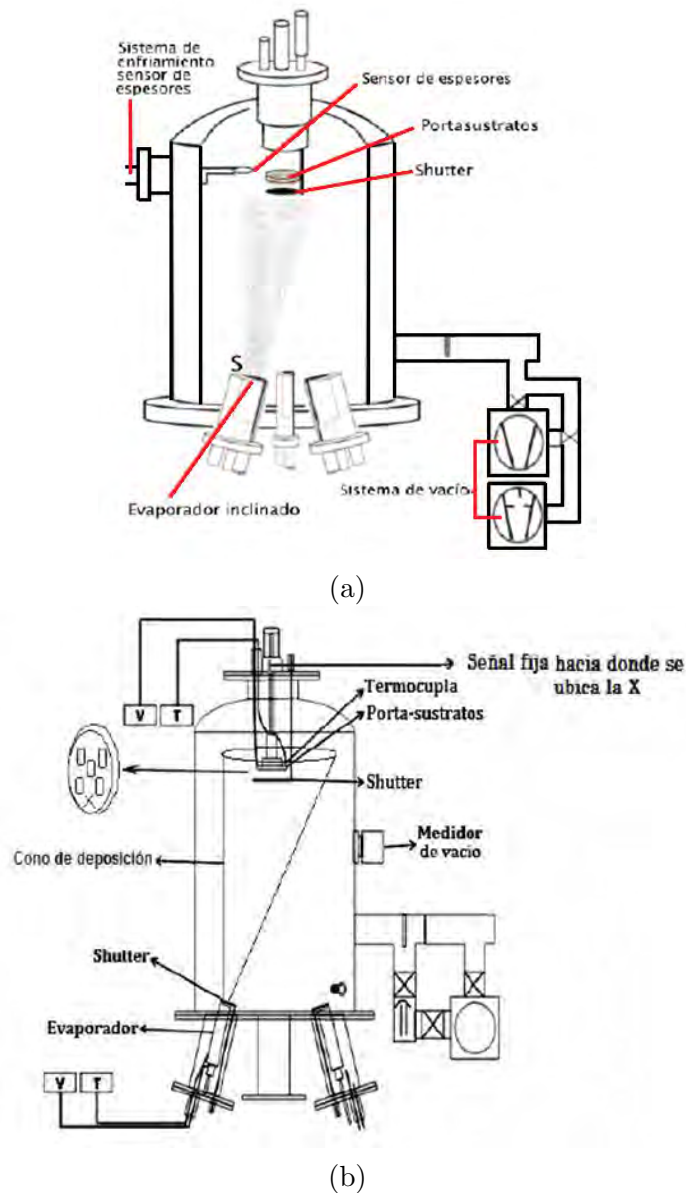


Figura 4.6: Cámara de evaporación térmica. Tomada y adaptada de [2].

4.5. Técnicas de caracterización de películas delgadas

4.5.1. Perfilometría

La perfilometría es una técnica de alta precisión y de fácil operación que, como lo dice su nombre, permite estudiar el perfil de una película delgada. El montaje consiste en una punta móvil que recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante, donde la longitud del barrido y la magnitud de la fuerza pueden variar de acuerdo con las características de la muestra. Las variaciones que se dan en la altura se convierten en una señal eléctrica que se mide y se almacena en un sistema de cómputo, y es así como la detección de los desplazamientos verticales que sufre la punta, puede determinar el perfil de la muestra. A partir del perfil puede obtenerse información de la rugosidad o los cambios de

espesor de la película [34].

La Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá) cuenta con un perfilómetro **Veeco - Dektak 150**, el cual permite hacer exploraciones hasta de 50mm [35]. En el caso del presente trabajo, el perfil teórico tomado como un promedio del conjunto de datos del perfilómetro para el espesor de la película será el primer dato a tener en cuenta, además de ser comparado con el espesor obtenido y controlado con el sensor *in-situ* situado en el interior de la cámara de evaporación.

4.5.2. Espectrofotometría

La espectrofotometría es uno de los métodos más usados para caracterizar las propiedades ópticas de una muestra determinada. Este método se basa en la relación existente entre la absorción de luz por parte de la muestra y su concentración. La absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja depende de la estructura de las moléculas y es única para cada material. Cuando la luz atraviesa el material, parte de la energía es absorbida. De esta manera, la absorbancia A_λ se calcula a partir de la transmitancia T por medio de la siguiente relación [36]:

$$A_\lambda = \log T = \log \frac{P}{P_0} = \epsilon bc \quad (4.2)$$

Donde $T = P/P_0$, ϵ es la constante de proporcionalidad conocida como el coeficiente de extinción, b es la anchura de la celda que contiene la muestra y c es la concentración de la misma.

Al igual que el servicio de perfilometría, la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá) cuenta con un laboratorio de espectrofotometría, el cual presta un servicio que consiste en la entrega de archivos relacionados con la intensidad absorbida, transmitida o reflejada por la muestra en función de la longitud de onda. Así, para la caracterización óptica se realizarán medidas de transmitancia UV-vis, empleando un espectrofotómetro UV-VIS Varian - Cary 5000®.

4.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de las películas. Este microscopio hace uso de la interacción electrón-materia para generar imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra o película.

Este método consiste en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra a analizar y que, en respuesta, reemite algunas partículas. Estas partículas, que son consecuencia de las interacciones elásticas e inelásticas que experimentan los electrones incidentes con los átomos que conforman la muestra, son analizadas por los diferentes sensores que hacen que sea posible la reconstrucción de una imagen de la superficie. El microscopio electrónico de barrido con el que cuenta la Universidad Nacional (Microscopio Tescan Vega 3 SB), logra una resolución en la imagen de 2 nm y posee actualmente tres detectores [35]:

a) Detector de electrones secundarios (SE)

- b) Detector de electrones retrodispersados (BSE)
- c) Detector de rayos X por energía dispersada (EDX)

Los electrones secundarios, se producen como resultado de las interacciones entre los electrones de elevada energía del haz que incide y los electrones de la banda de conducción de la muestra, LUMO en el caso de los semiconductores orgánicos. Dando lugar a la expulsión de los electrones mencionados con energías de unos pocos electronvoltios (entre 3 y 5 eV). Los electrones secundarios son los que se utilizan comúnmente para la formación de la imagen en el SEM y por ello, son parte fundamental de este trabajo. La figura 4.7 muestra el resultado de la interacción entre un haz de electrones y la muestra a analizar.

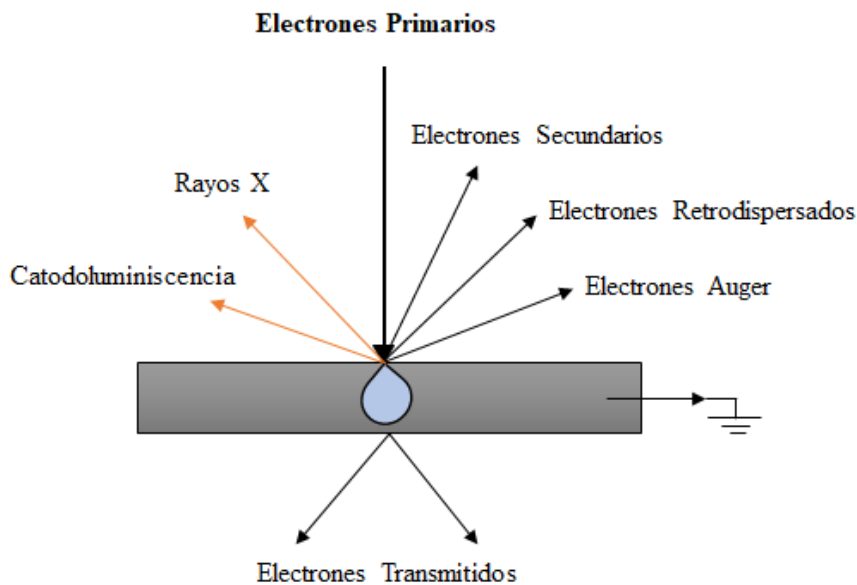


Figura 4.7: Resultado de la interacción *electrones primarios-muestra*.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Como producto de varios depósitos del material orgánico CBP, a través de la técnica de evaporación térmica en alto vacío, en sustratos de vidrio limpiados con anticipación se presenta a continuación los resultados obtenidos.

5.1. Fabricación de películas delgadas variando los parámetros de depósito

Una vez finalizado el protocolo de limpieza de los sustratos de vidrio (ver sección 4.4), se procede a introducirlos en la cámara de evaporación térmica, la cual debe estar entre el rango acorde al alto vacío ($10^{-3} - 10^{-7}$)mbar. Fabricada la película delgada, del material CBP, se dispone a estudiar sus propiedades ópticas y morfológicas. El cuadro 5.1, muestra el resumen de las películas depositadas con sus respectivas condiciones:

| T_s (°C) Temperatura del sustrato | Esesor de la película d (nm) | 50 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ambiente ~ 22 | | D-99 | D-102 | D-116 | D-117 | D-118 |
| 40 | | D-95 | D-96 | D-97 | D-98 | D-101 |
| 60 | | D-100 | D-111 | D-112 | D-114 | D-115 |
| 80 | | D-113 | D-125 | D-126 | D-123 | D-124 |

Cuadro 5.1: Resumen de las muestras fabricadas del material CBP.

De esta manera, se fabricaron 20 películas delgadas variando el espesor y la temperatura de depósito, a una tasa constante de 0.5 \AA/s ($\pm 0.1 \text{ \AA/s}$). Cabe resaltar que el valor del espesor (d) de las películas cuentan con una corrección, determinada por el llamado factor tooling. Lo anterior se presenta debido a que el sensor de cuarzo ubicado dentro de la cámara de alto vacío, el cual regula el espesor que se desea depositar, provoca una lectura incorrecta por la distancia que lo separa del sustrato. Este factor tooling se obtiene y ajusta con el valor de un espesor esperado, un espesor medido y un tooling aproximado. Así, el factor

tooling se calcula por medio de la siguiente relación:

$$Tooling_{actual} = Tooling_{aprox} \cdot \frac{d_{esperado}}{d_{medido}}, \quad (5.1)$$

donde el valor de d_{medido} puede obtenerse a través de un perfilómetro y el $d_{esperado}$ es la medida dada por el sensor ubicado dentro de la cámara. Por lo tanto, se determina el factor tooling para el material orgánico CBP a través del depósito de películas de 2000 Å ($d_{esperado}$), las cuales se midieron posteriormente con un perfilómetro (d_{medido}), obteniendo un valor promedio del espesor de 1169 Å, y por ende un factor tooling ($Tooling_{actual}$) de 1.71. Es importante mencionar que si el valor del $Tooling_{aprox}$ es totalmente desconocido este puede igualarse a 1.

5.2. Caracterización de las propiedades morfológicas

La influencia de la temperatura del sustrato (T_s) y el espesor (d), sobre las propiedades morfológicas de las películas delgadas de CBP fabricadas, se presenta a continuación.

5.2.1. Deposito a temperatura ambiente $\sim 22^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ\text{C}$)

Las imágenes fueron tomadas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) Tescan Vega 3 SB, a la superficie de las películas un día después de ser fabricadas, ya que no fue posible analizarlas una vez se fabricaron debido a la disponibilidad del SEM del departamento de física, con excepción de las películas D-102 y D-118, las cuales fueron analizadas dos horas después de ser fabricadas.

Muestra D-99: Espesor de 50nm

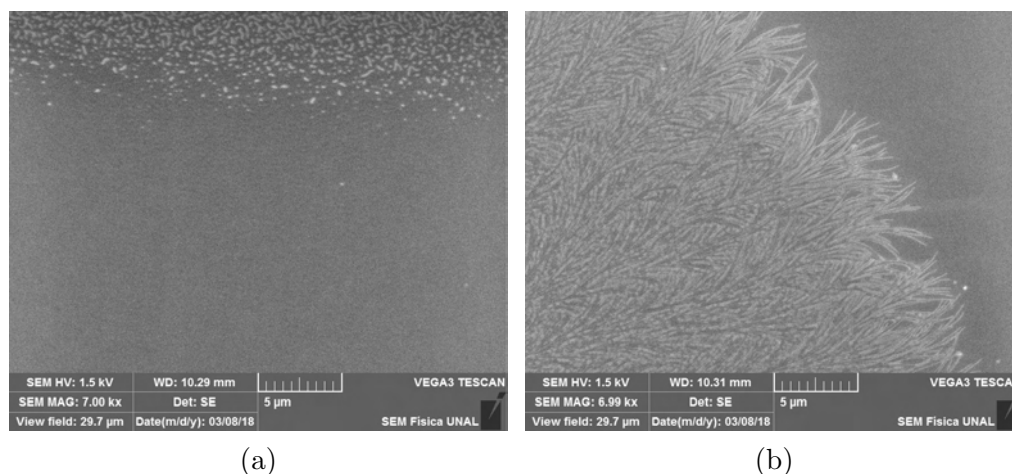


Figura 5.1: Micrografías de la muestra D-99, en diferentes lugares de la película, tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

La figura 5.1, muestra zonas donde se logra visualizar la formación de estructuras que pueden atribuirse a la degradación del material. No fue posible extraer más imágenes de esta muestra, por la dificultad al analizar este tipo de materiales semiconductores.

Muestra D-102: Espesor de 60nm

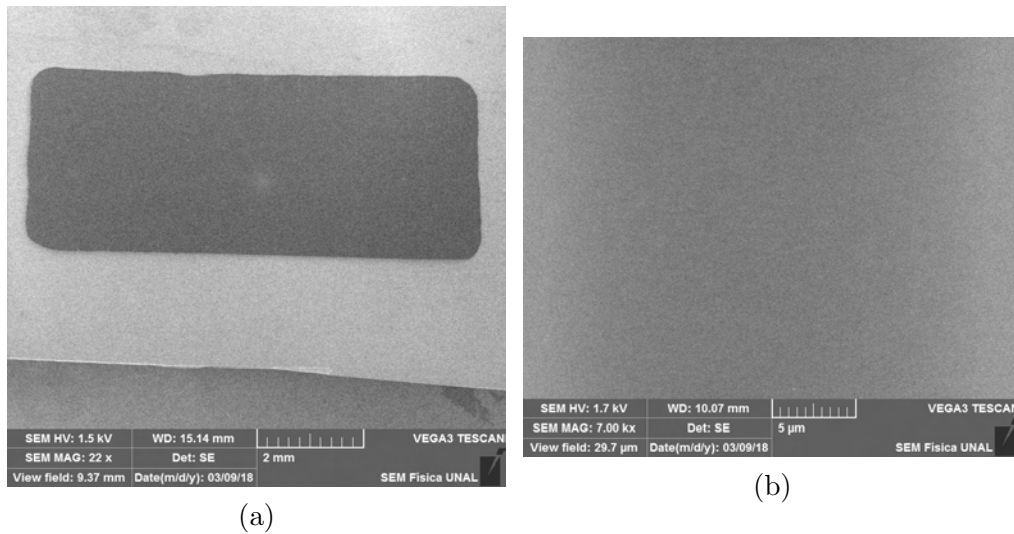


Figura 5.2: Micrografías de la muestra D-102 tomadas con escalas de: (a) 2mm y (b) 5μm.

Muestra D-116: Espesor de 90nm

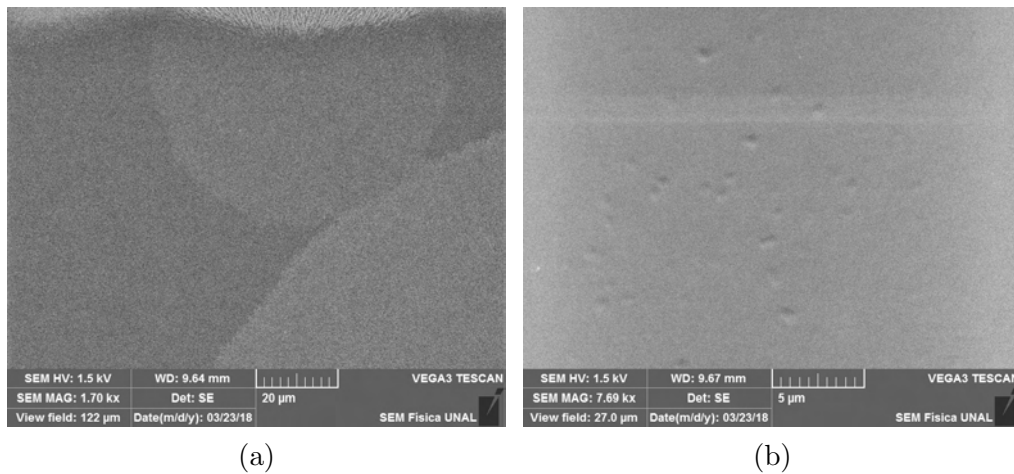


Figura 5.3: Micrografías de la muestra D-116 tomadas con escalas de: (a) 20μm y (b) 5μm.

De igual manera, la figura 5.3: (a) muestra zonas atribuidas a la degradación del material, pero al mismo tiempo en (b) puede apreciarse una película homogénea en espesor. Por otro lado, figura 5.2 no muestra zonas afectadas por la degradación debido a que fue analizada dos horas después de su fabricación.

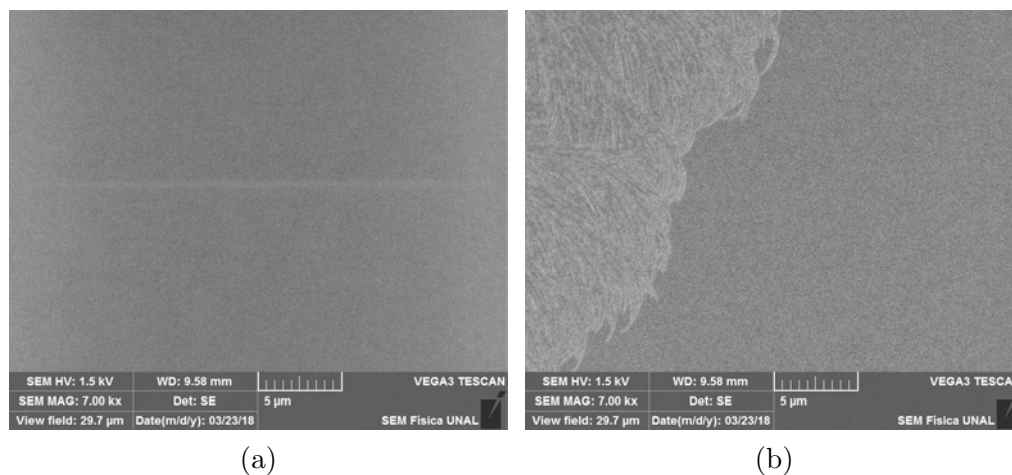
Muestra D-117: Espesor de 120nm

Figura 5.4: Micrografías de la muestra D-117 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

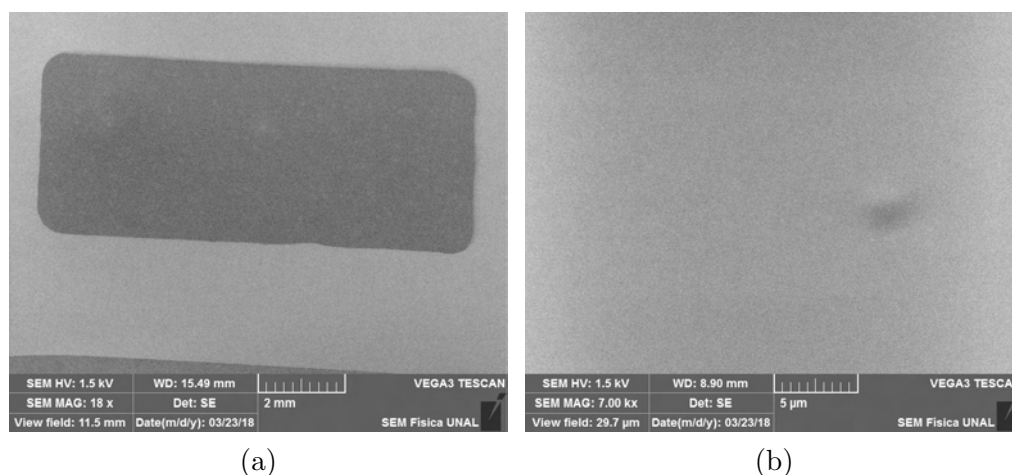
Muestra D-118: Espesor de 150nm

Figura 5.5: Micrografías de la muestra D-118 tomadas con escalas de: (a) 2mm y (b) $5\mu\text{m}$.

De igual manera, la figura 5.4: (b) muestra zonas atribuidas a la degradación del material. Por otro lado, la figura 5.5 no muestra zonas afectadas por la degradación debido a que fue analizada dos horas después de su fabricación y al parecer refleja una película homogénea en espesor. Lo anterior nos brinda una idea de la predisposición del material CPB para degradarse rápidamente. Además, aparentemente con espesores muy bajos, el proceso de degradación es más rápido.

Perfilometría

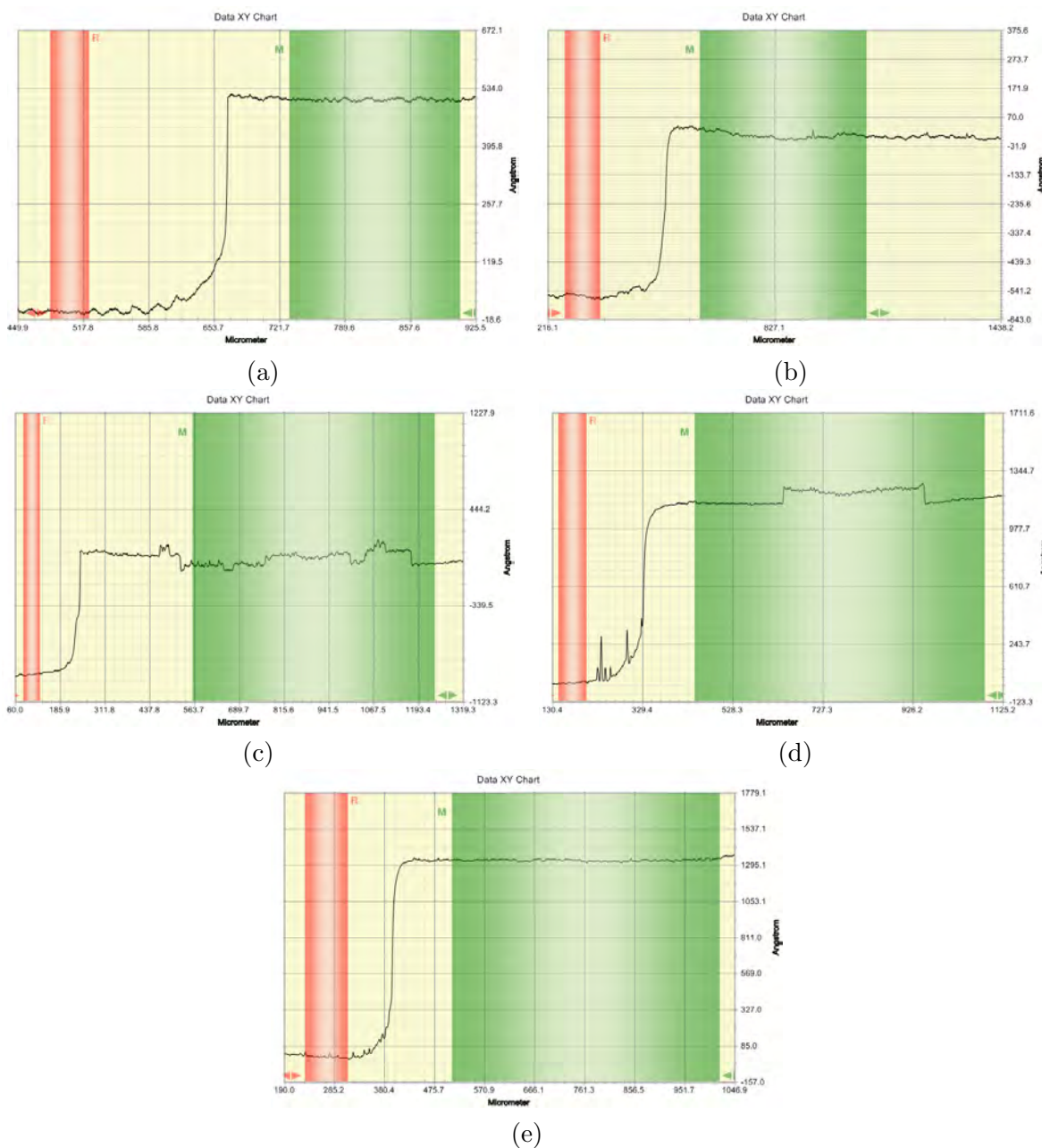


Figura 5.6: Perfil de las muestras: (a) D-99, (b) D-102, (c) D-116, (d) D-117 y (e) D-118.

El perfilómetro confirma homogeneidad y poca rugosidad en las muestras que fueron analizadas dos horas después de ser fabricadas (D-102 y D-118). En cuanto a las demás puede apreciarse leves signos de rugosidad y no homogeneidad, lo cual se traduce, como se evidencia en las imágenes SEM, a la rápida degradación del material CBP en condiciones ambientales normales.

5.2.2. Depósito a temperatura de 40°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

La figura, muestra las imágenes tomadas por el microscopio electrónico de barrido (SEM), a la superficie de las películas un día después de ser fabricadas.

Muestra D-95: Espesor de 50nm

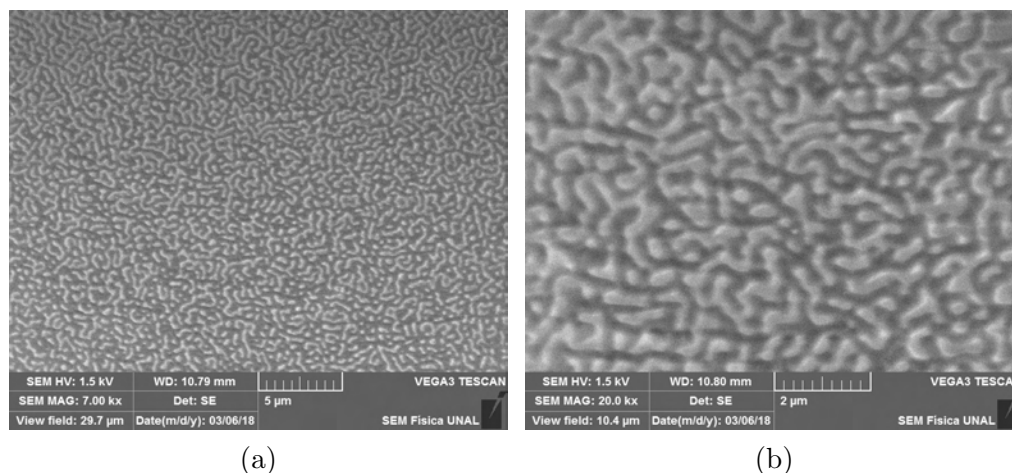


Figura 5.7: Micrografías de la muestra D-95 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

Muestra D-96: Espesor de 60nm

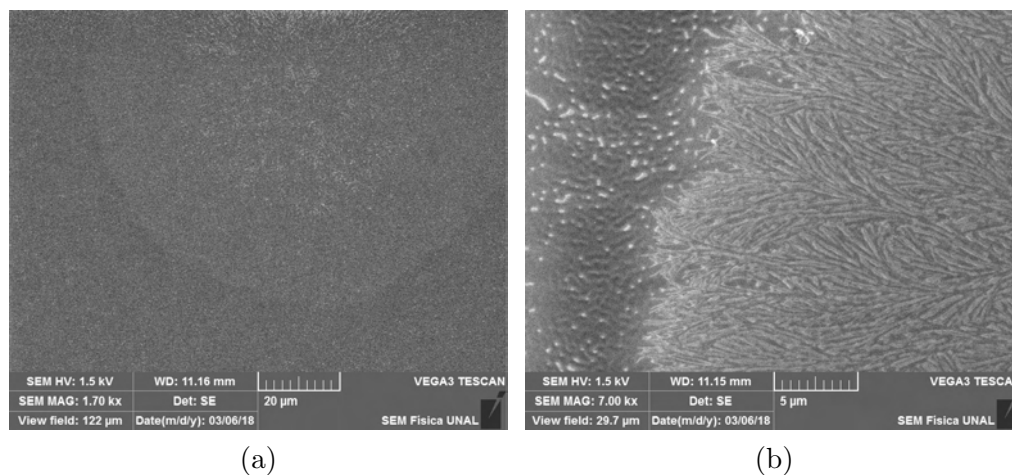


Figura 5.8: Micrografías de la muestra D-96 tomadas con escalas de: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

En la figura 5.7 se muestra una buena toma de la estructura de la película de CBP, fabricada bajo estas condiciones de depósito, estructura que se repite en diferentes lugares de la película, lo que nos daría un indicio de la homogeneidad de la misma, exceptuando los lugares que presentan degradación y que tienen la misma estructura mostrada en la sección anterior. De esta manera, en esta y en la figura 5.8 se siguen presentando características similares que en el depósito de 22°C .

Muestras D-97: Espesor de 90nm / D-98: Espesor de 120nm / D-101: Espesor de 150nm

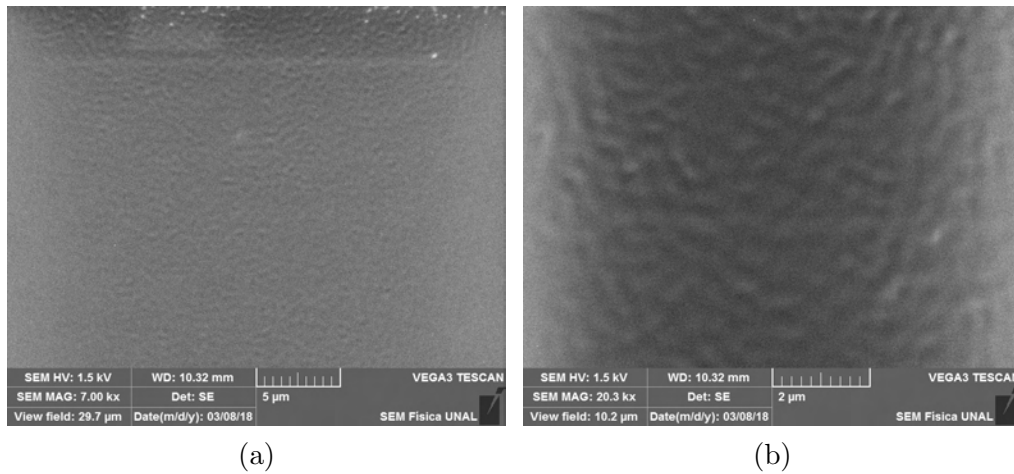


Figura 5.9: Micrografías de la muestra D-97 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

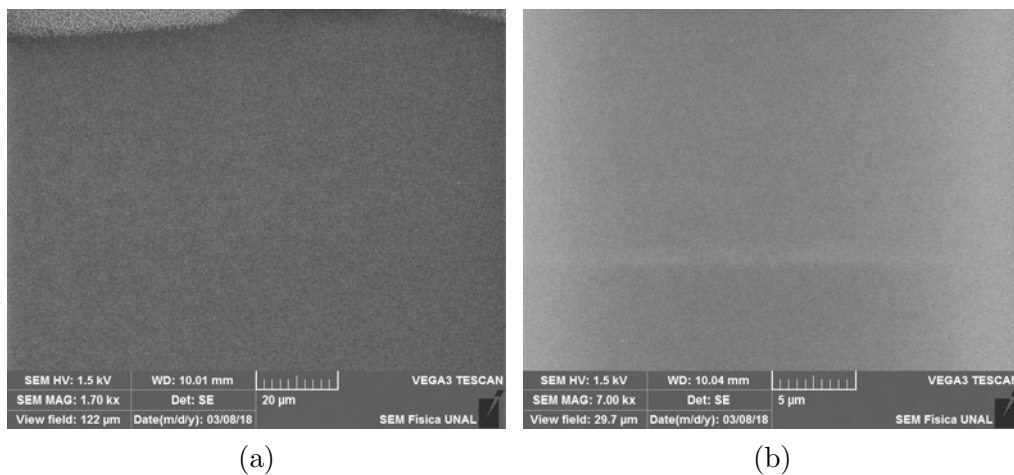


Figura 5.10: Micrografías de la muestra D-98 tomadas con escalas de: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

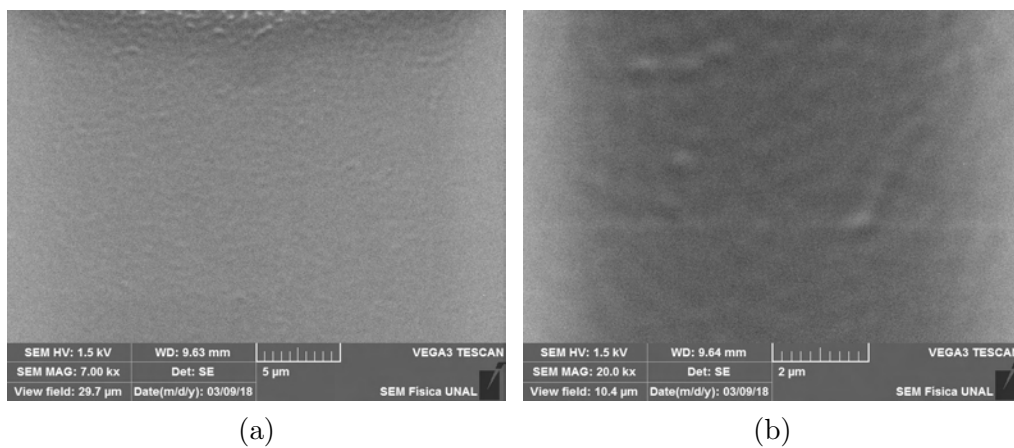


Figura 5.11: Micrografías de la muestra D-101 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

Perfilometría

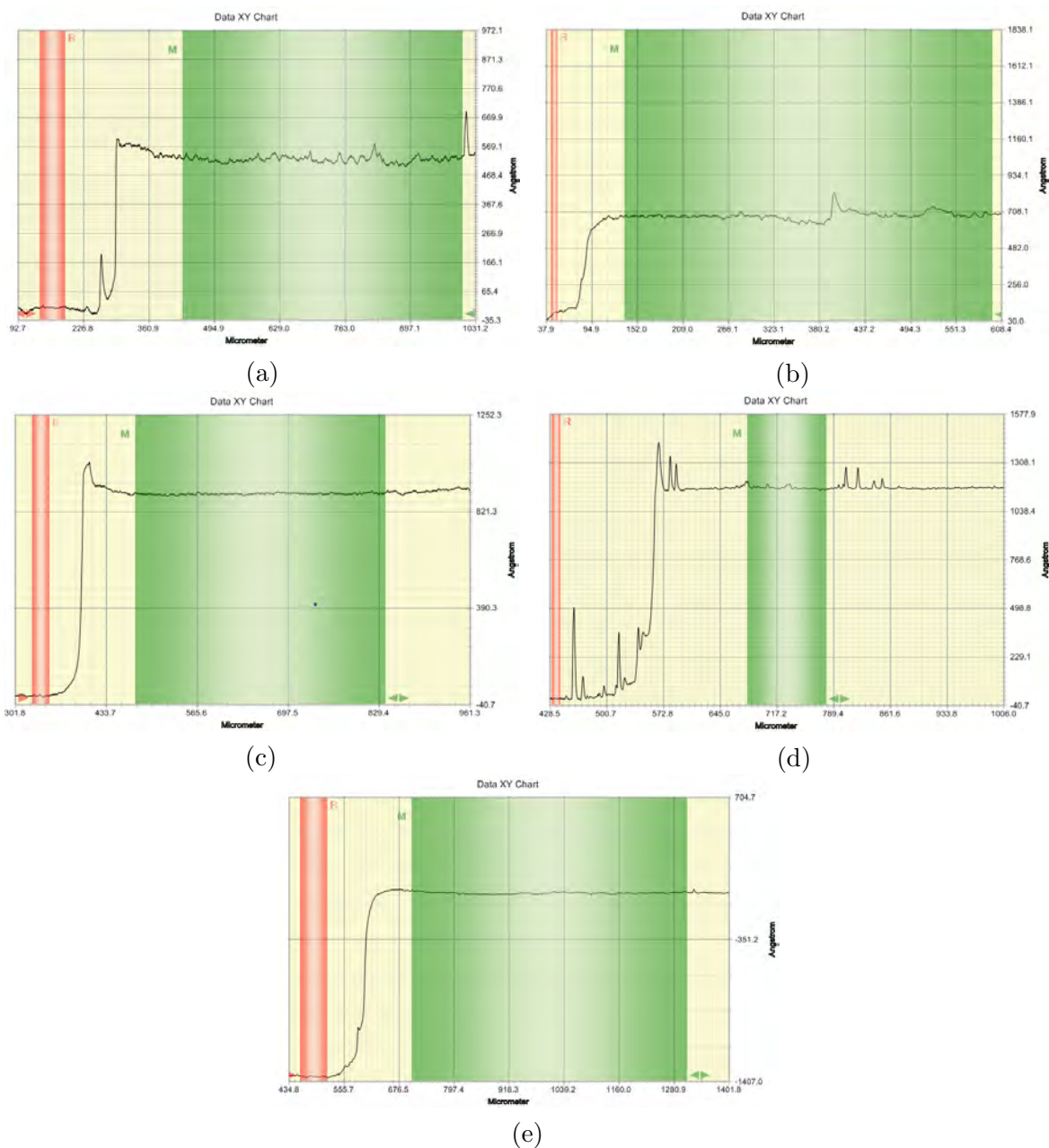


Figura 5.12: Perfil de las muestras (a) D-95, (b) D-96, (c) D-97, (d) D-98, (e) D-101.

El perfilómetro confirma una buena homogeneidad de las películas fabricadas bajo esta condición de depósito y una poca rugosidad de las mismas a medida que se aumenta el espesor. Los leves signos de rugosidad y no homogeneidad, pueden deberse, como ya se mencionó, a la rápida degradación del material. Así, se evidencia pocas variaciones en la calidad superficial de las muestras fabricadas a esta temperatura de depósito con respecto a las fabricadas a temperatura ambiente.

5.2.3. Depósito a temperatura de 60°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)

La figura, muestra las imágenes tomadas por el microscopio electrónico de barrido (SEM), a la superficie de las películas un día después de ser fabricadas.

Muestra D-100: Espesor de 50nm

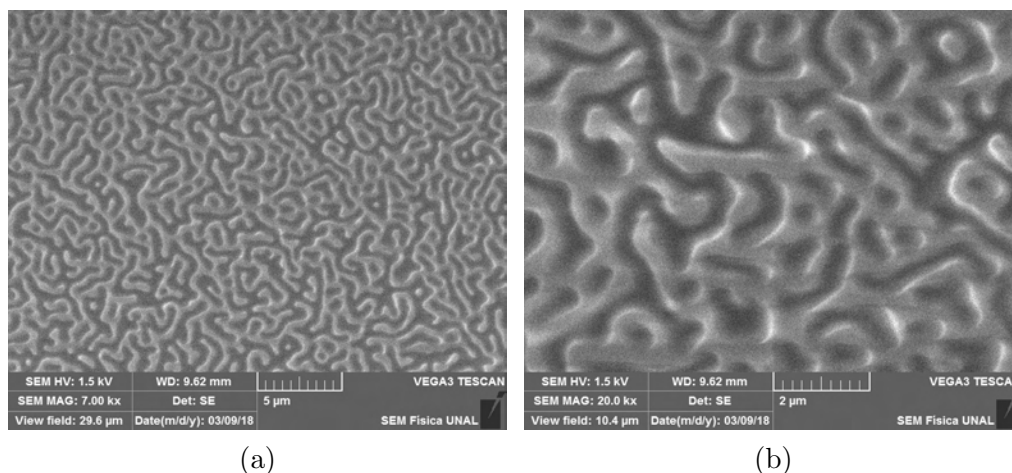


Figura 5.13: Micrografías de la muestra D-100 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

Muestra D-111: Espesor de 60nm

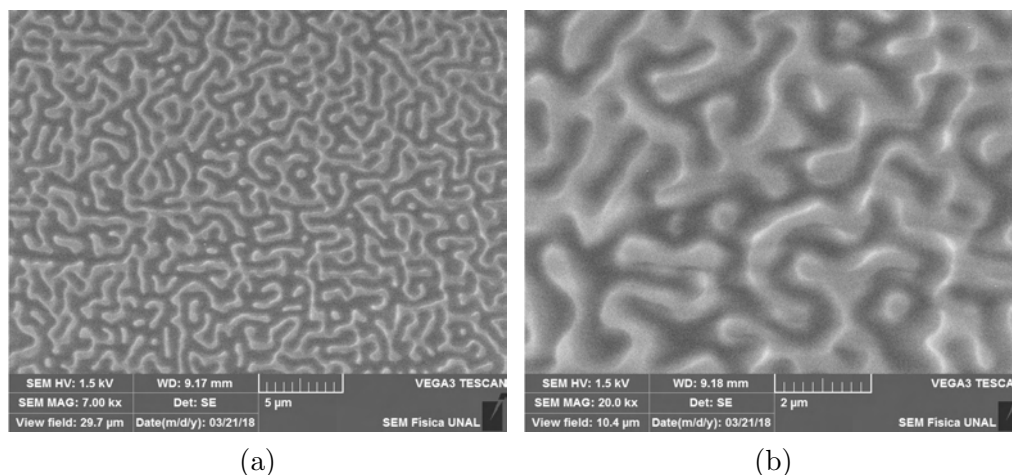


Figura 5.14: Micrografías de la muestra D-111 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

En las figuras 5.13 y 5.14, se muestran tomas de la estructura de las películas fabricadas, bajo esta condición de depósito. Esta estructura no se repite en diferentes lugares de la película y además, se evidencia diferencias con respecto a la estructura de las muestras depositadas a 22°C y 40°C . Lo anterior puede representar el inicio de la cristalización del material, ya que esta temperatura de depósito es muy cercana a la reportada como la temperatura de transición vítrea del CBP ($T_g = 62^{\circ}\text{C}$).

Muestras D-112: Espesor de 90nm / D-114: Espesor de 120nm / D-115: Espesor de 150nm

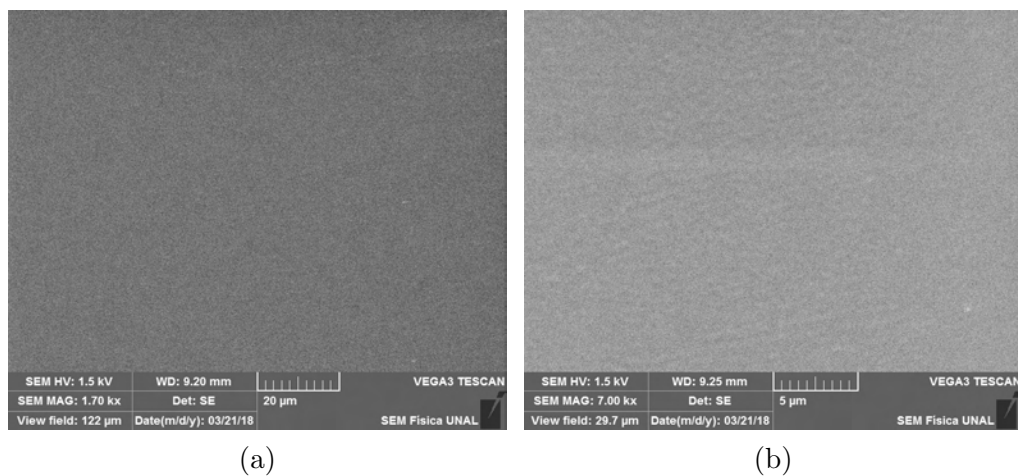


Figura 5.15: Micrografías de la muestra D-112 tomadas con escalas de: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

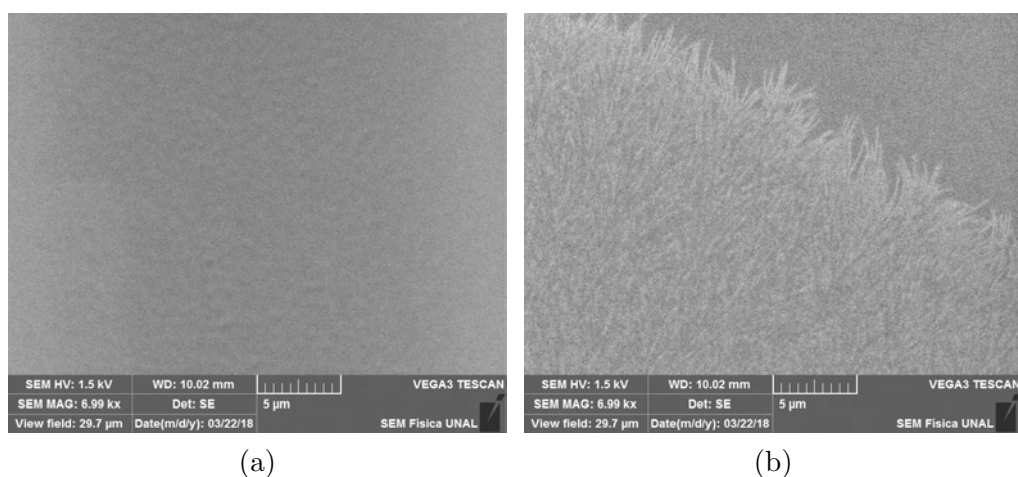


Figura 5.16: Micrografías de la muestra D-114 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

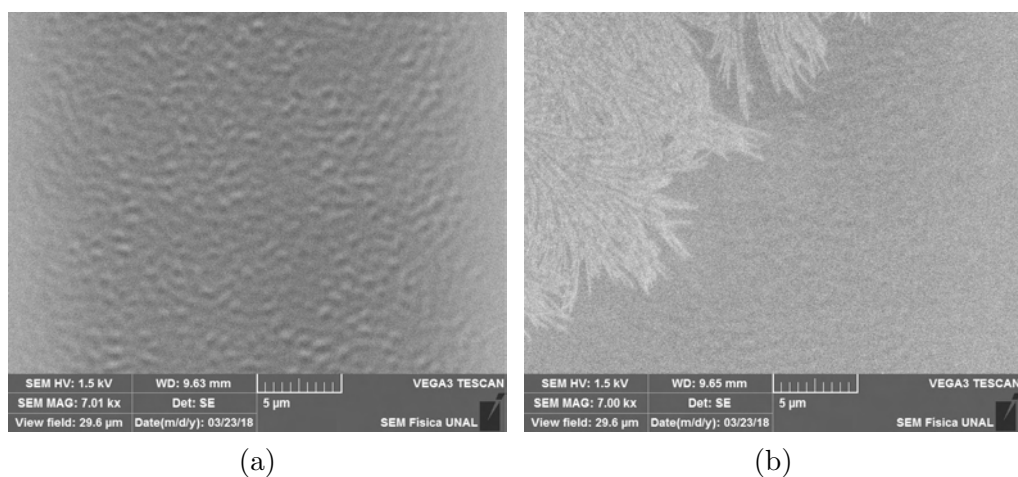


Figura 5.17: Micrografías de la muestra D-115 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

Perfilometría

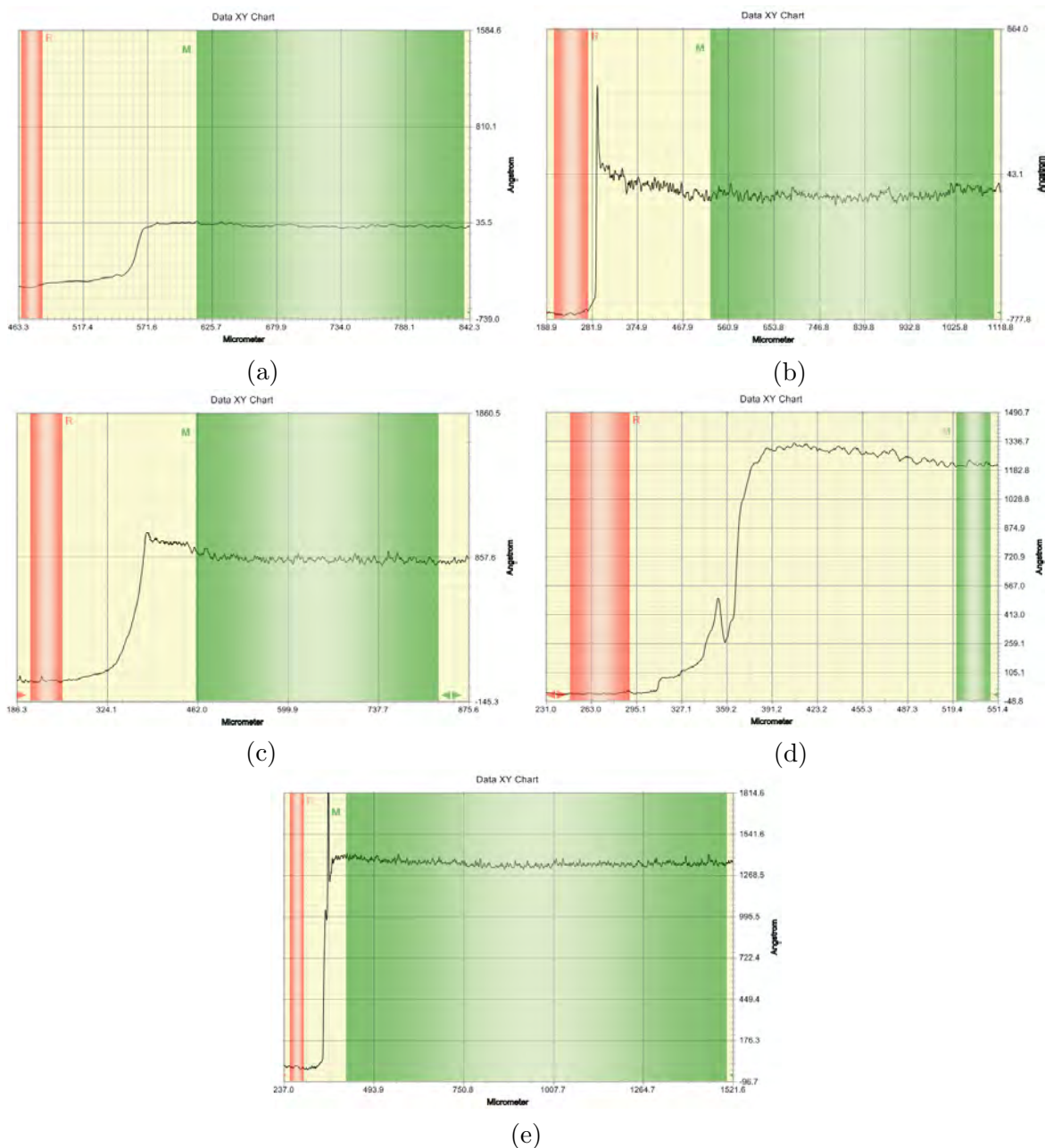


Figura 5.18: Perfil de la muestra (a) D-100, (b) D-111, (c) D-112, (d) D-114, (e) D-115.

Los perfiles tomados muestran mayor rugosidad de las muestras en comparación con el depósito de 22°C y 40°C, lo que confirma el posible inicio de la cristalización del material.

5.2.4. Depósito a temperatura de 80°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

La figura, muestra las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM), a la superficie de las películas un día después de ser fabricadas, con excepción de la película D-126, la cual fue analizada dos horas después de ser fabricada.

Muestra D-113: Espesor de 50nm

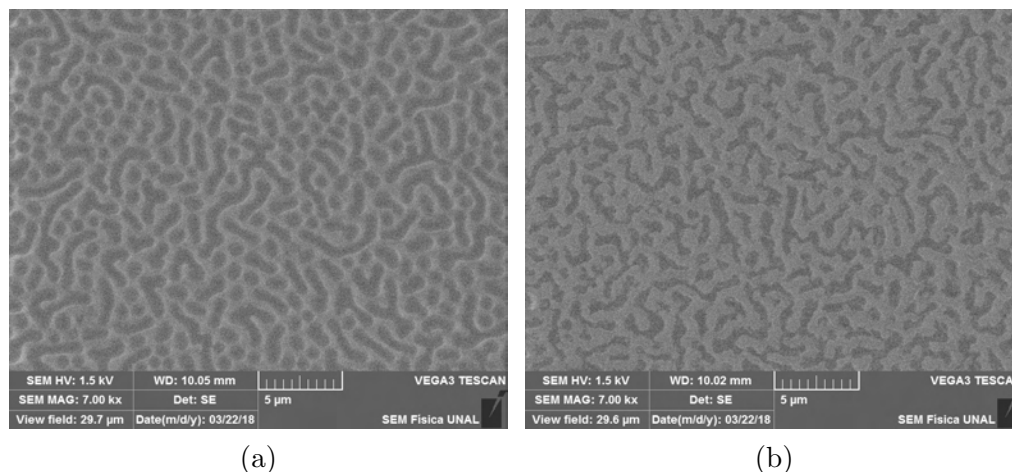


Figura 5.19: Micrografías de la muestra D-113, en diferentes lugares de la película, tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

Muestra D-125: Espesor de 60nm

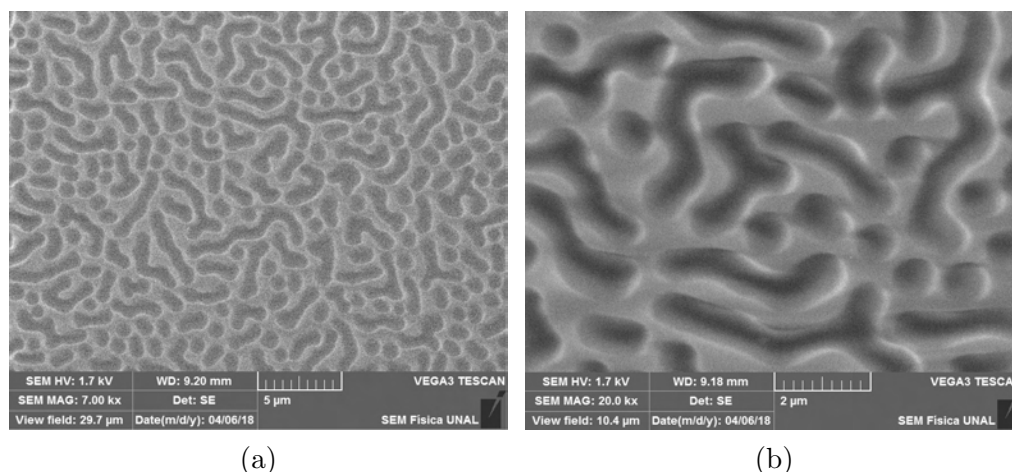


Figura 5.20: Micrografías de la muestra D-125 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

Las figuras 5.19 y 5.20, muestran claramente una gran diferencia con respecto a la estructura de las muestras depositadas a 22°C , 40°C e incluso a 60°C y, al igual que en la condición de depósito anterior, la estructura no es la misma en diferentes lugares de la película (ver figura 5.19). Lo anterior puede representar la cristalización del material, ya que esta temperatura de depósito se encuentra muy por encima de la reportada como la temperatura de transición vítrea del CBP, tal y como ya fue mencionado. De esta manera, las figuras 5.21, 5.22 y 5.23 reafirman lo supuesto sin lograr determinar una relación entre la degradación y/o cristalización del material con el aumento del espesor de la película.

Muestras D-126: Espesor de 90nm / D-123: Espesor de 120nm / D-124: Espesor de 150nm

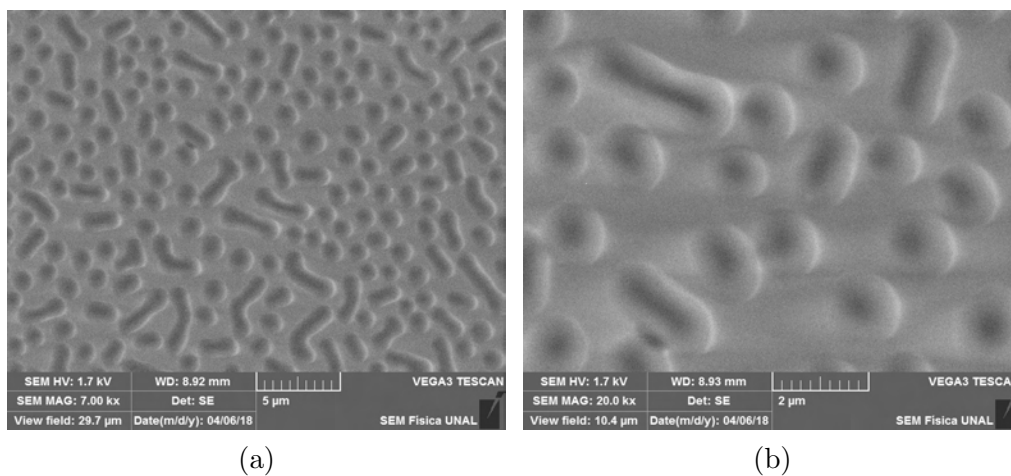


Figura 5.21: Micrografías de la muestra D-126 tomadas con escalas de: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

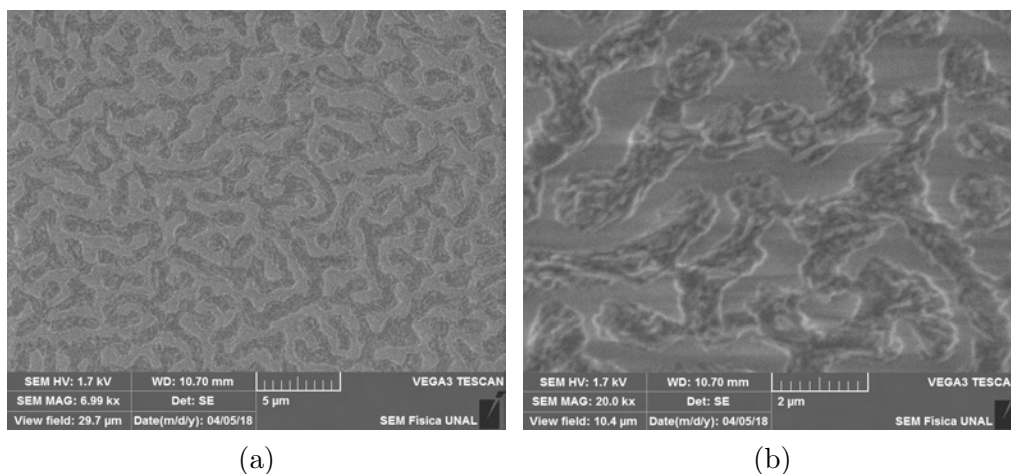


Figura 5.22: Micrografías de la muestra D-123 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

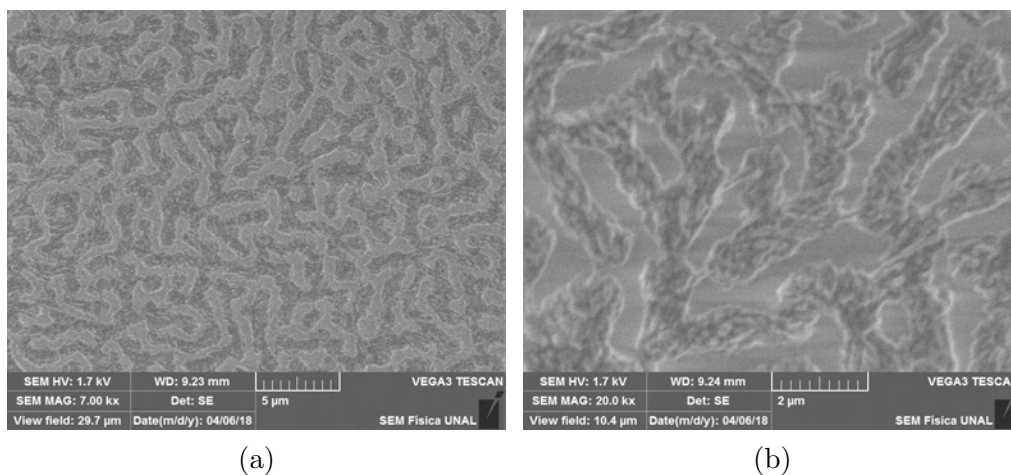


Figura 5.23: Micrografías de la muestra D-124 a: (a) $5\mu\text{m}$ y (b) $2\mu\text{m}$.

Perfilometría

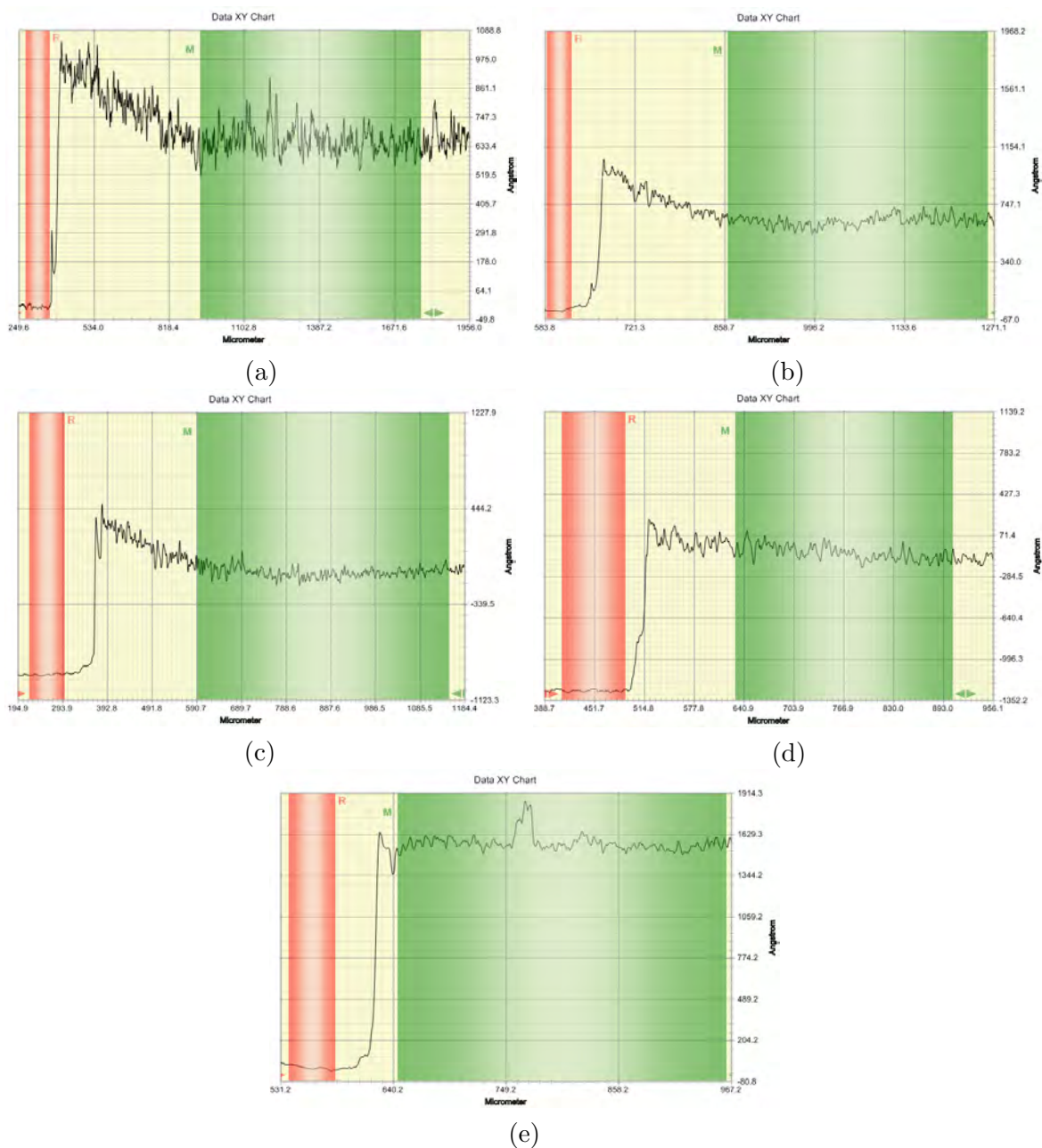


Figura 5.24: Perfil de la muestra (a) D-113, (b) D-125, (c) D-126, (d) D-123, (e) D-124.

El perfilómetro muestra más rugosidad de las muestras con respecto al depósito de 22°C, 40°C e incluso de 60°C, en especial en la película de menor espesor, lo que confirma la posible cristalización del material.

Luego del análisis morfológico de las muestras fabricadas a estas condiciones específicas, puede concluirse que las capas de CBP depositadas a temperaturas de 22°C (ambiente) y 40°C presentan una mejor homogeneidad superficial al presentar las menores rugosidades con respecto a las depositadas a otras temperaturas. Este dato es muy importante a la hora

de fabricar dispositivos multicapa, ya que este evitará que se presenten cortos circuitos en el dispositivo cuando esté en funcionamiento. Estas capas también se caracterizan por presentar un menor grado de posible degradación por cristalización en comparación con las capas depositadas a mayores temperaturas. Aparentemente a temperaturas cercanas o superiores a la temperatura de transición vítrea, se presenta el efecto de cristalización desde el mismo proceso de depósito, como se puede observar al comparar las imágenes SEM tomadas dos horas después de ser fabricadas (ver figuras 5.2, 5.5 y 5.21).

Nota: Aunque la escala de las imágenes del perfil de las películas fabricadas varíe, no se encontró mayor diferencia que lo visualizado al reescalarlas.

5.3. Caracterización de las propiedades ópticas

La influencia de la temperatura del sustrato (T_s) y el espesor (d), sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas de CBP fabricadas, se presentan en esta sección. Para determinar estas propiedades ópticas se hizo uso de un espectrofotómetro UV-VIS Varian - Cary 5000®¹, con el fin de realizar medidas de transmitancia UV-vis y obtener el espectro correspondiente.

Con el transcurso de este análisis, se logró evidenciar el problema de estimar las constantes ópticas de las películas delgadas orgánicas utilizando solo el espectro de transmitancia, por lo que se hizo uso del software PUMA¹, Pointwise Unconstrained Minimization Approach por sus siglas en inglés, para lograr este fin, no sin antes intentar calcular las constantes ópticas del material a través de diferentes modelos matemáticos sencillos, encontrados en la literatura, con el objetivo de comparar los resultados y documentar los errores o la pertinencia de cada uno de ellos.

5.3.1. Determinación de las constantes ópticas a través del espectro de transmitancia del CBP

El espectro de transmitancia de cada película fabricada, se refiere a la relación entre la cantidad de radiación transmitida e incidente sobre la superficie. Al anterior concepto se lo vincula con el de absorbancia, ya que esta medida refleja la atenuación de la radiación cuando atraviesa determinada superficie. De esta manera, la absorbancia puede ser expresada como:

$$A = -\log_{10} T \quad (5.2)$$

En cuanto al índice de refracción complejo de las películas fabricadas, decimos que puede expresarse a través de la siguiente relación:

$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (5.3)$$

donde n es la parte real y k , conocida como el coeficiente de extinción, es la parte imaginaria del índice de refracción complejo. Por otro lado, la reflectancia R puede definirse a través de la formula de Fresnel como [37, 38]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.4)$$

Al resolver la ecuación 5.4, despejando el índice de refracción n , tenemos que

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5.5)$$

donde $k = \alpha\lambda/4\pi$. En este orden de ideas, es evidente que para determinar las constantes ópticas n y k del material, se debe relacionar el coeficiente de absorción α y la reflectancia

¹es un software que implementa una formulación no restringida del modelo de programación no lineal, que resuelve el problema de estimación utilizando un método basado en llamadas repetidas a un algoritmo de minimización no restringido.

R , con el espectro de transmitancia obtenido. En cuanto a la reflectancia, puede hacerse uso de la siguiente relación:

$$R = 1 - T - A, \tag{5.6}$$

pero por otro lado, según la literatura, el coeficiente de absorción en términos de la transmitancia, puede expresarse de diversas formas dependiendo de condiciones muy específicas, como la naturaleza del material. El cuadro 5.2, presenta las diferentes definiciones del coeficiente de absorción, las condiciones para dar validez a su utilización y las referencias de donde fue extraída la información.

| Definición α | Condición(es) de utilización | Ref. |
|--|--|----------|
| $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$ | Se aplica a películas de materiales semiconductores, normalmente de tipo inorgánico, a espesores mayores a 100nm. | [39, 40] |
| $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1-R}{T} \right]$ | Se ha logrado evidenciar su aplicación a materiales conductores a base de ZnO, o a polímeros sintéticos, con $d > 100$ nm. | [41, 42] |
| $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} - R^2} \right]$ | Aplicable a películas lisas, densas y homogéneas, por lo que tiene en cuenta posibles reflexiones internas. | [43, 44] |

Cuadro 5.2: Definiciones del coeficiente de absorción junto a las posibles condiciones para dar validez a su utilización.

Las tres diferentes definiciones del coeficiente de absorción constituyen tres modelos matemáticos para determinar las constantes ópticas del material, con el fin de comparar los resultados obtenidos y documentar los posibles errores o la pertinencia de los mismos en este tipo de materiales, ya que en muchos casos, hemos evidenciado que los argumentos para la utilización de las diferentes definiciones del coeficiente de absorción no son del todo claros.

A continuación se presenta la variación de las constantes ópticas del material (índice de refracción y coeficiente de extinción), determinadas a partir de los espectros de transmitancia, los cuales se grafican en relación a dos consideraciones:

1. La variación del espesor de la película al fijar la temperatura de depósito.
2. La variación de la temperatura de depósito al fijar el espesor de la película.

1. La variación del espesor de la película al fijar la temperatura de depósito.

La figura 5.25, muestra el espectro de transmitancia característico del CBP, del que deriva el espectro de absorbancia (ver figura 5.26), al mantener constante la temperatura de depósito y variar el espesor de las películas fabricadas.

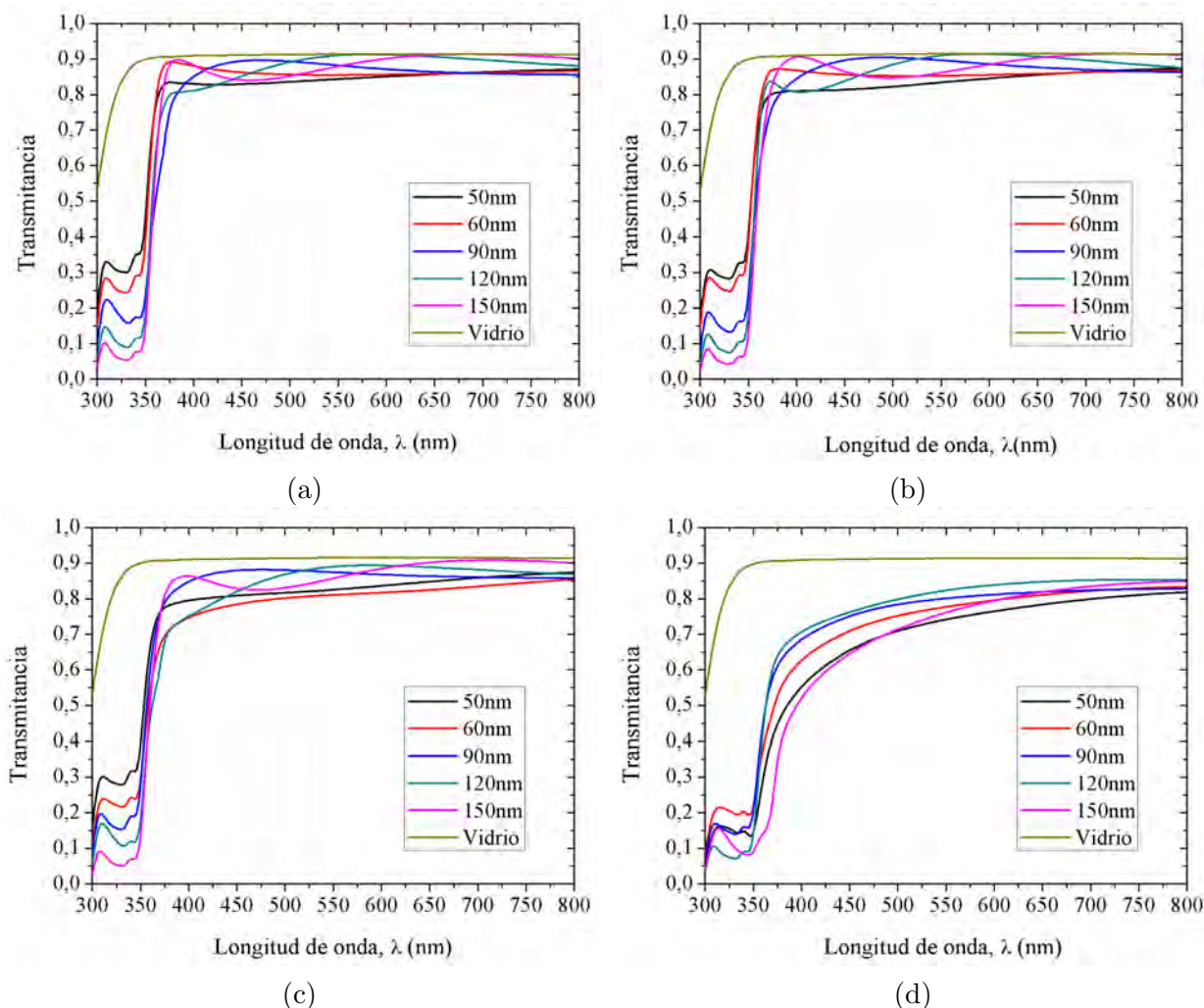


Figura 5.25: Espectros de transmitancia de las películas fabricadas, al variar su espesor y mantener constante la temperatura de depósito
 a: (a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$.

Es evidente que al aumentar el espesor de las películas se incrementa el número de franjas de interferencia en el espectro de transmitancia. Por otro lado, la disminución de la transmitancia con el aumento de la temperatura de depósito podría deberse a la variación del grado de cristalinidad de las películas, por lo que se espera un cambio en las propiedades ópticas del material, ya que, la formación de cristales sobre la superficie aumenta la rugosidad de esta. El efecto comienza a ser apreciable a temperatura de depósito de 60°C (ver figura 5.25 (c)) y se hace mucho más notorio a 80°C (ver figura 5.25 (d)).

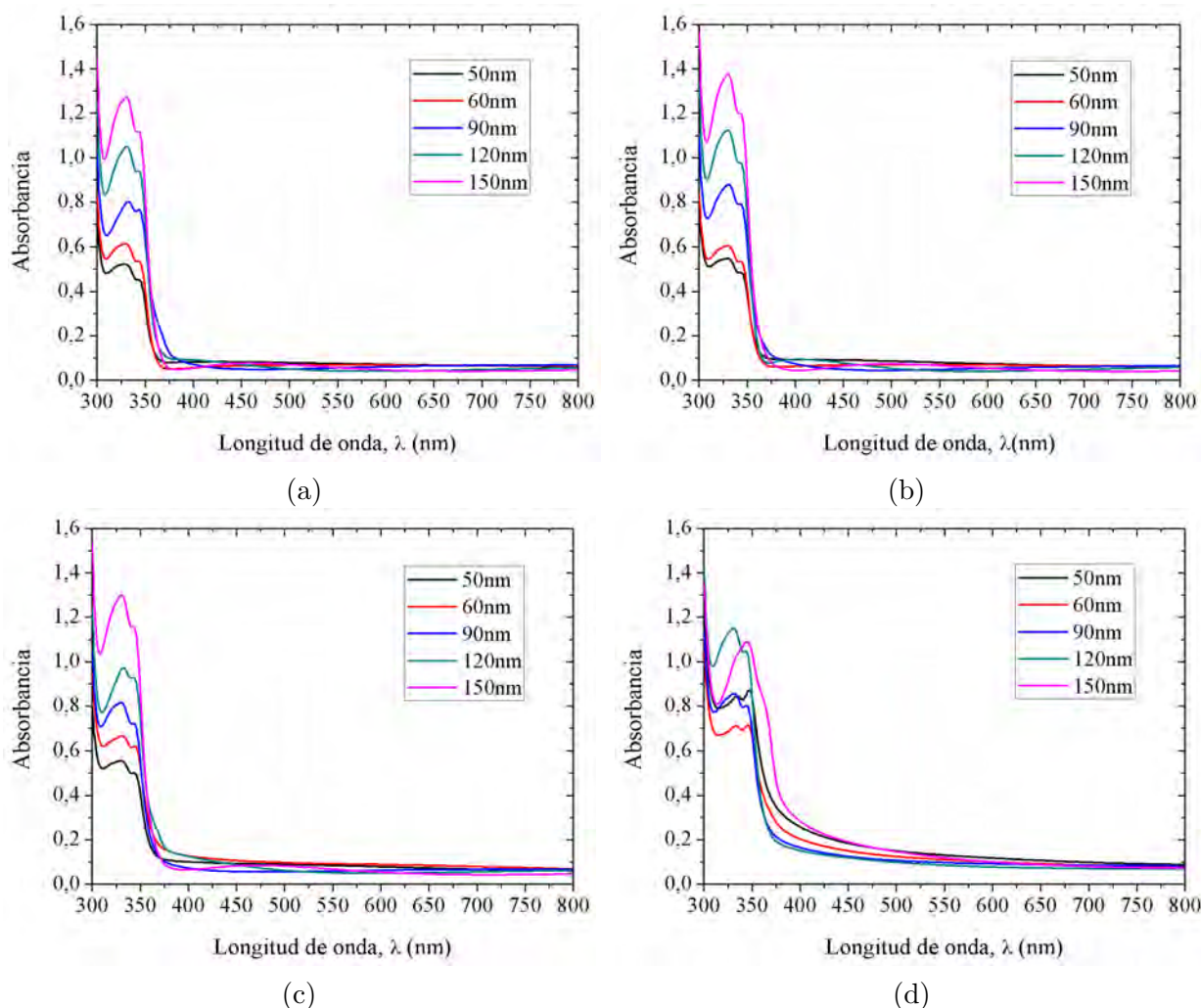


Figura 5.26: Espectros de absorbancia de las películas fabricadas, al variar su espesor y mantener constante la temperatura de depósito a: (a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$.

Las figuras anteriores muestran claramente picos de absorción en el rango de 300 a 350 nm (región ultravioleta del espectro), lo que coincide con lo reportado por algunos estudios del CBP (ver referencias [21, 22]). Por lo tanto, puede afirmarse que el primer pico que se ubica aproximadamente a 330nm y el segundo a 345nm, se atribuyen a las transiciones tipo π - π^* entre la unidad de carbozol y la unidad central de bifenilo en la molécula. Además de lo anterior, notamos que a una temperatura de depósito de 80°C y espesor de 150nm, el segundo pico tiende a desaparecer por completo, dejando un único pico pronunciado y corrido en la región ultravioleta del espectro. Finalmente, exceptuando la temperatura de 80°C , las figuras muestran que a medida que se aumenta el espesor de las películas, los picos de absorción aumentan en intensidad.

2. La variación de la temperatura de depósito al fijar el espesor de la película.

La figura 5.27, muestra el espectro de transmitancia característico del CBP, del que deriva el espectro de absorbancia (ver figura 5.28), al mantener constante el espesor y al variar la temperatura de depósito de las películas fabricadas.

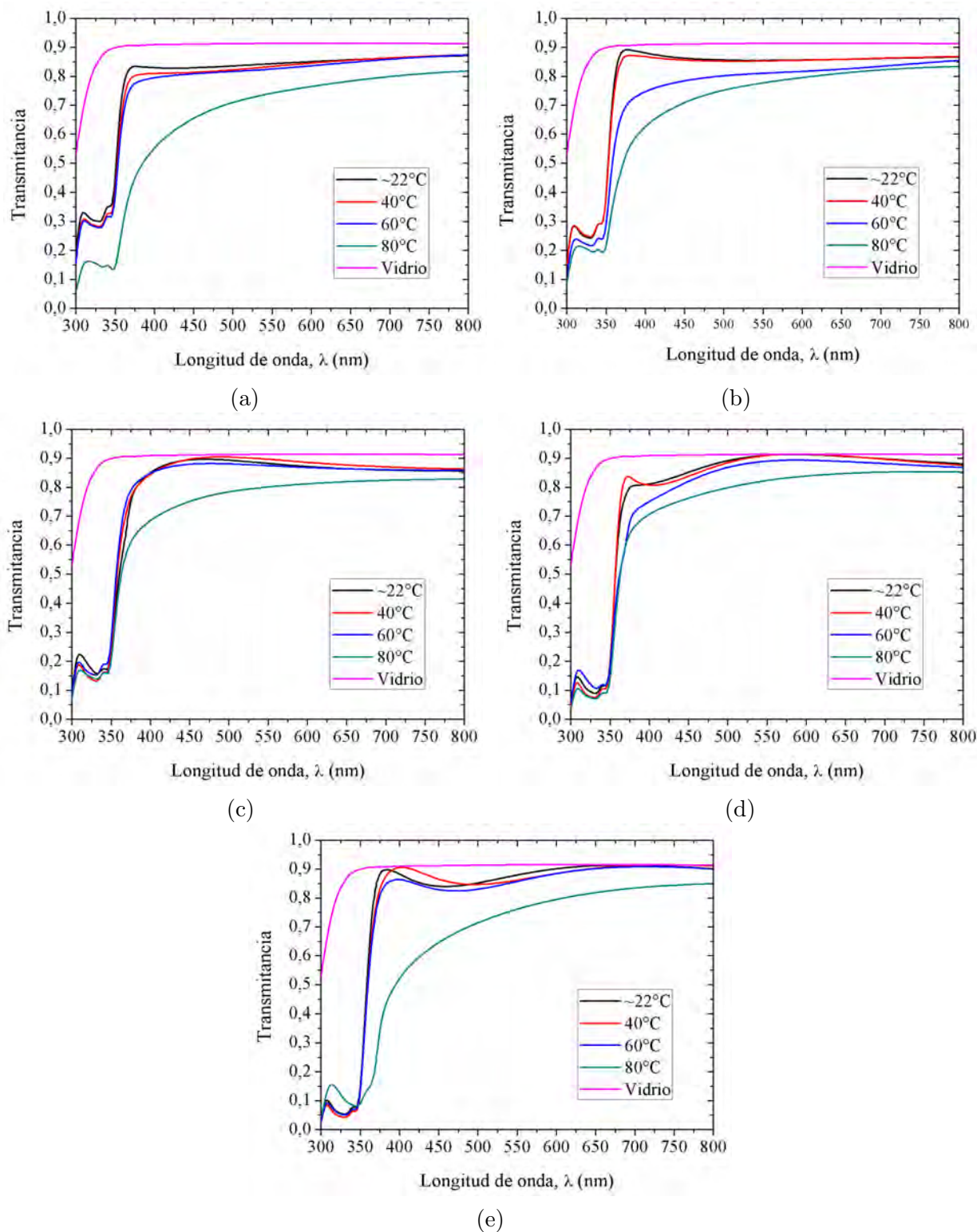


Figura 5.27: Espectros de transmitancia de las películas fabricadas, al variar la temperatura de depósito y mantener constante el espesor
 a: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$.

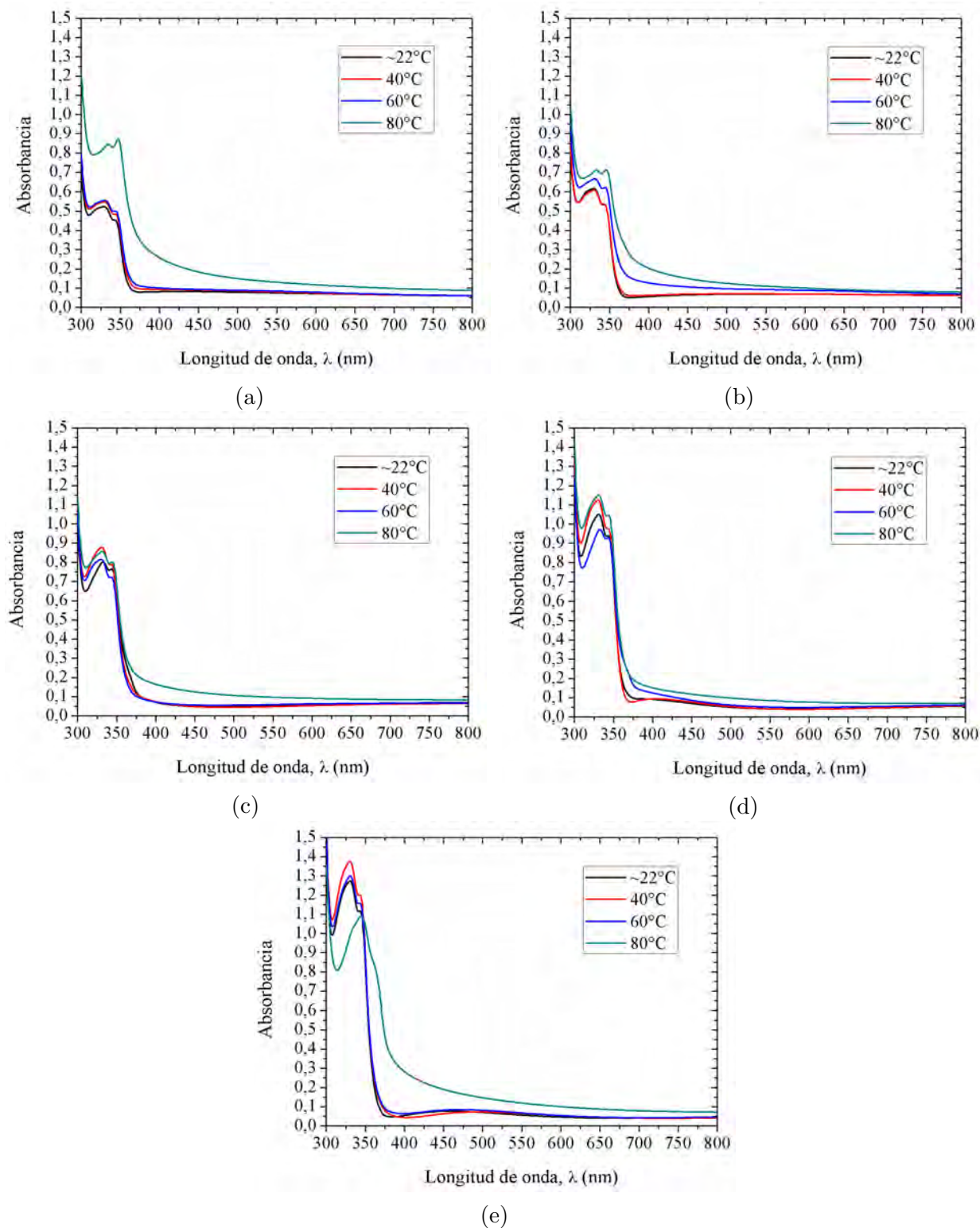


Figura 5.28: Espectros de absorción de las películas fabricadas, al variar la temperatura de depósito y mantener constante el espesor a: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$.

Desde esta consideración, es posible evidenciar que al aumentar el espesor, los espectros sufren un corrimiento en la región UV. La causa de este corrimiento se debe, probablemente,

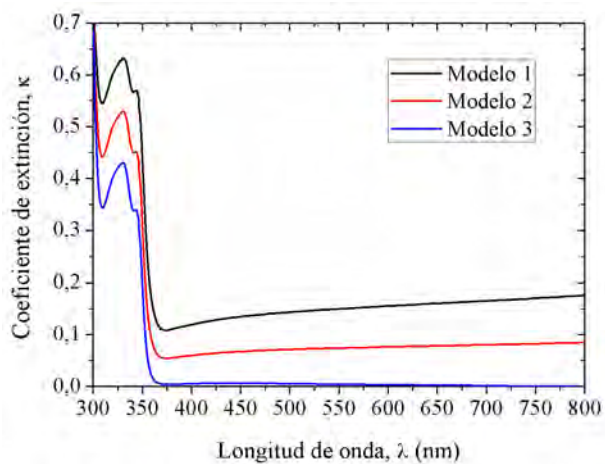
al límite de captación de señal por parte del detector del espectrofotómetro, ya que, a medida que la película crece, aumenta la absorción, por lo que la intensidad transmitida se reduce hasta el límite y el detector pierde información [45].

Una vez obtenidos los espectros de transmitancia y por ende de absorbancia, se calcula la reflectancia a través de la ecuación 5.6 y se procede a evidenciar las diferencias al intentar calcular las constantes ópticas (n y k) del material, usando las tres definiciones del coeficiente de absorción presentadas en el cuadro 5.2. Como la finalidad de esta sección es documentar la pertinencia de la utilización de los modelos matemáticos presentados, solo se analizarán algunas de las películas fabricadas. El cuadro 5.3, muestra las condiciones de fabricación de estas películas.

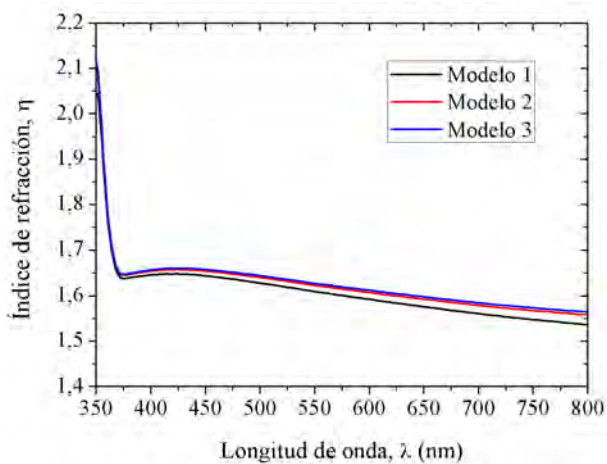
| Muestra | $T_s \pm 1^\circ\text{C}$ | $d \pm 5\text{nm}$ |
|----------------|---------------------------|--------------------|
| D-99 | ~ 22 | 50 |
| D-118 | ~ 22 | 150 |
| D-113 | 80 | 50 |
| D-124 | 80 | 150 |

Cuadro 5.3: Condiciones de fabricación de las películas a analizar.

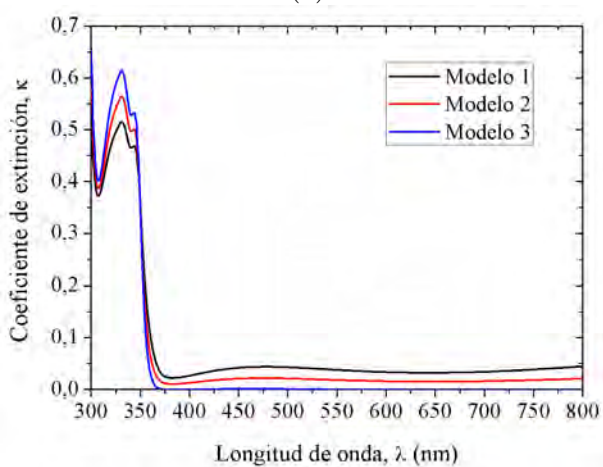
Las figuras 5.29 y 5.30, muestran las constantes ópticas (n y k), de las películas fabricadas, calculadas por medio de los tres modelos matemáticos presentados con anterioridad.



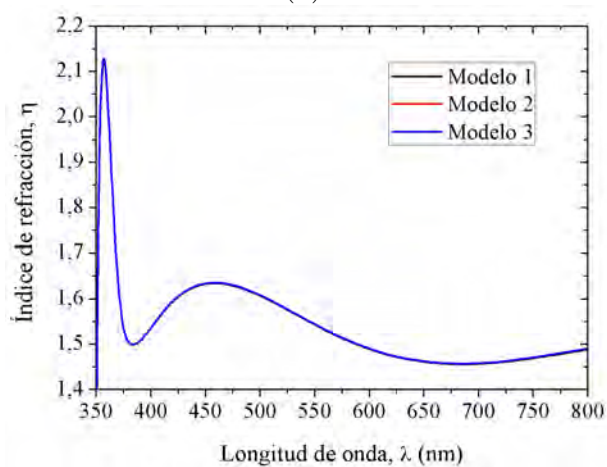
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.29: Resultados de los modelos aplicados para: (a) k de D-99, (b) n de D-99, (c) k de D-118, (d) n de D-118.

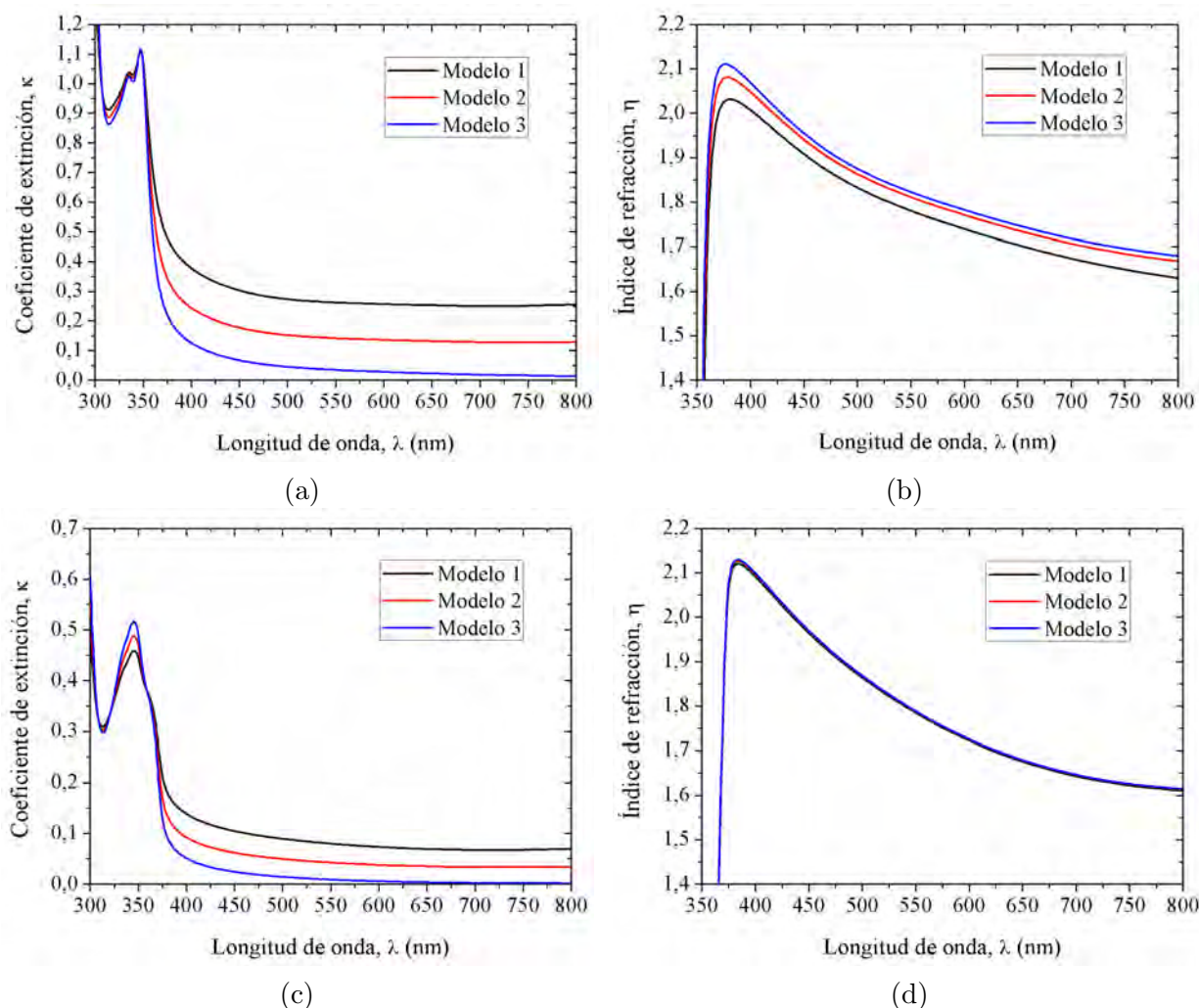


Figura 5.30: Resultados de los modelos aplicados para: (a) k de D-113, (b) n de D-113, (c) k de D-124, (d) n de D-124.

Bajo una perspectiva general de los anteriores resultados se resalta que:

Desde las definiciones del coeficiente de absorción, se espera que su valor en los tres casos, disminuya a medida que se aumente el espesor de la película y por ende, el coeficiente de extinción del material también deberá disminuir su valor, lo que claramente se evidencia en las figuras 5.29: (a), (c) y 5.30: (a), (c). Por otro lado, es notoria la diferencia entre los valores de las constantes ópticas, al aplicar los tres modelos matemáticos presentados (ver figura 5.29: (a), (b) y 5.30: (a), (b)); diferencia que se reduce significativamente al aumentar el espesor de las películas (ver figura 5.29: (c), (d) y 5.30: (c), (d)).

Bajo una perspectiva específica y más profunda de los anteriores resultados se resalta que:

La figura 5.29: (a), muestra que al aplicar los modelos matemáticos 1 y 2, el coeficiente de extinción, el cuál está relacionado con la absorción de la luz, aumenta en la región visible del espectro. Tal comportamiento, no esperado por este tipo de material, podría deberse a la presencia de impurezas u otros defectos que dependen de las condiciones de preparación de la muestra. Sin embargo al aplicar el modelo matemático 3, se evidencia una gran dife-

rencia con respecto a los anteriores modelos nombrados, ya que el coeficiente de extinción disminuye con el aumento de la longitud de onda en la región visible del espectro. Pero a pesar que, aparentemente, este comportamiento sea el esperado y que el modelo que mejor se acopla a este tipo de materiales sea el 3, vemos que para los valores de longitud de onda mayores a 780 nm, se obtienen valores negativos del coeficiente de extinción. En la figura 5.29: (c), aunque la diferencia entre los modelos se reduce significativamente, demostrando que el espesor de la película influye al momento de seleccionar alguno de ellos, la tendencia de cada modelo se mantiene con respecto a la figura 5.29: (a), ya que al aplicar los modelos matemáticos 1 y 2, se sigue presentando un aumento del coeficiente de extinción (no tan notorio) en la región visible del espectro. Por otro lado, al aplicar el modelo matemático 3, se sigue evidenciando valores negativos del coeficiente de extinción, esta vez para valores de longitud de onda mayores a 530 nm, lo que descarta el hecho de usar este modelo, para determinar las constantes ópticas del material orgánico CBP.

En cuanto al índice de refracción de la muestra D-99, la figura 5.29: (b), muestra la poca diferencia entre los modelos usados, lo cual es de esperarse debido a la ecuación 5.5. Para la muestra D-118, la diferencia entre los modelos disminuye a tal punto que las líneas se sobreponen, pero muestran claramente franjas de interferencia que evitan determinar el verdadero valor de n en la región visible del espectro (ver figura 5.29: (d)), lo que indica que debe hacerse uso de algún mecanismo de ajuste ó simplemente, descartar esta opción para determinar las constantes ópticas del material.

La figura 5.30, muestra el coeficiente de extinción y el índice de refracción de las muestras D-113 y D-124. Como se mencionó con anterioridad, las características de fabricación de estas muestras hacen que su transmitancia sea baja, en comparación con las muestras D-99 y D-118, y aunque la diferencia entre los modelos siga estando presente, en especial en la película de menor espesor, se evidencia un mejor comportamiento de las gráficas de n y k , ya que al aplicar los modelos matemáticos 1 y 2, el coeficiente de extinción disminuye a medida que aumenta la longitud de onda, y al aplicar el modelo matemático 3, no se obtienen valores negativos para este mismo coeficiente. En cuando al índice de refracción, es evidente que no se tiene la presencia de las franjas de interferencia. Sin embargo, los resultados de n y k de estas muestras, no se tendrán en cuenta debido a la evidente cristalización del material y por ende al cambio de las propiedades ópticas del mismo, puede concluirse que para materiales cuyos espectros de transmitancia muestran una absorción significativa en la región visible, puede ser pertinente la aplicabilidad de los modelos matemáticos planteados, un ejemplo de esto es el material también orgánico y semiconductor DPVBi (ver investigación [46]).

5.3.1.1. Resultados con el software PUMA

Una vez se ha intentado calcular las constantes ópticas del material CBP, bajo condiciones específicas de fabricación, a través de tres modelos matemáticos sencillos y comprobar que los tres presentan ciertas inconsistencias que no pueden ignorarse, se hace uso del software PUMA para determinar las constantes ópticas de las películas fabricadas. De esta manera, con los valores de los espectros de transmitancia presentados en las figuras 5.25 y 5.27, se obtienen los siguientes resultados para el índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas fabricadas, bajo las mismas dos consideraciones de la sección 5.3.1 (ver las figuras 5.31 y 5.32).

1. La variación del espesor de la película al fijar la temperatura de depósito

La variación del índice de refracción complejo con la longitud de onda puede deberse a la manera en que se acomodan los átomos sobre la superficie del sustrato, es decir, que se relaciona con las condiciones de fabricación de las películas delgadas. La figura 5.31 muestra en conjunto los valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción del material CBP, con respecto a la longitud de onda.

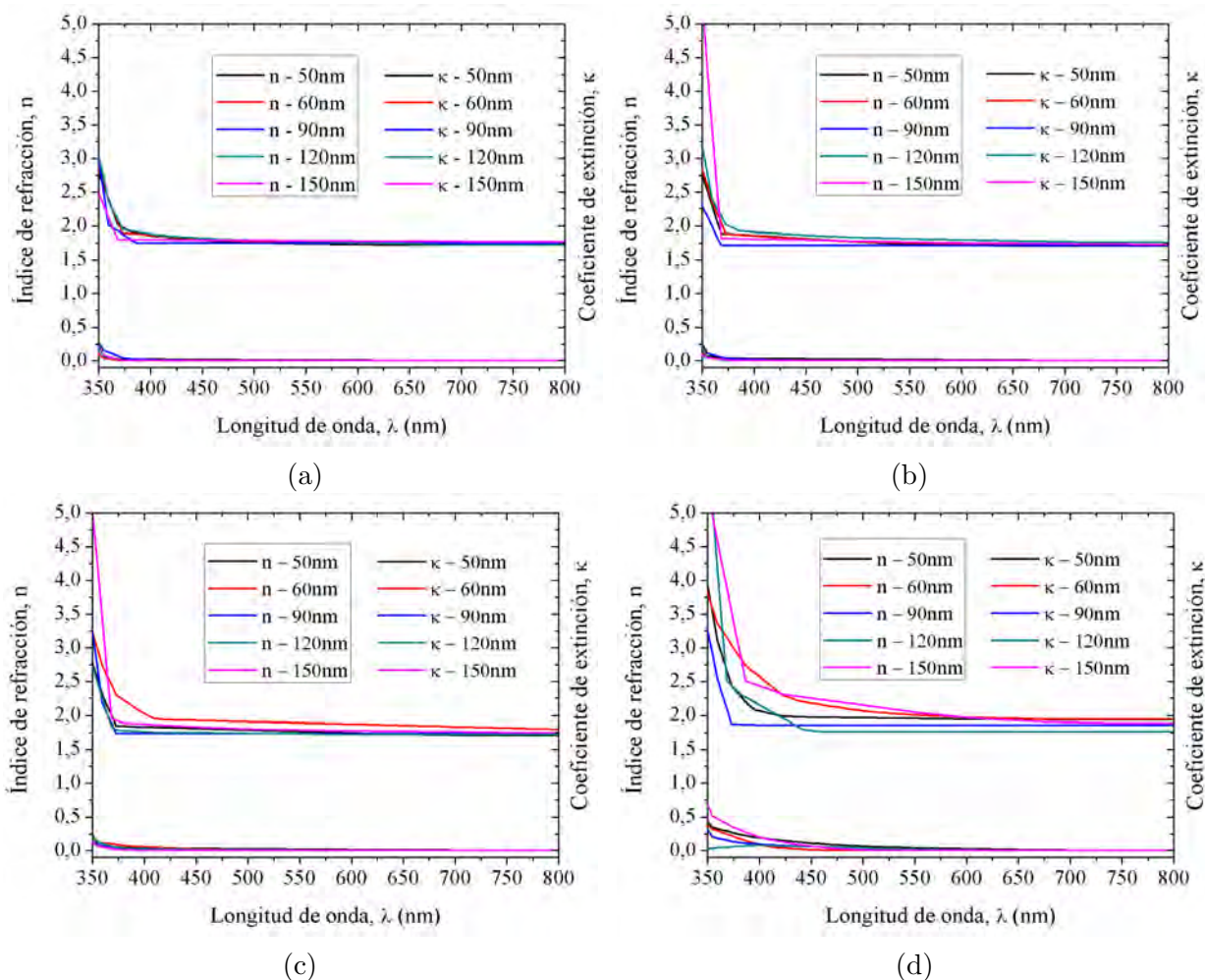


Figura 5.31: Constantes ópticas de las películas fabricadas de CBP:

(a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$.

Los resultados muestran que los valores de la parte real del índice de refracción estimado varían, para $\lambda = 550\text{nm}$, entre: (a) 1.73 y 1.78, (b) 1.71 y 1.80, (c) 1.72 y 1.88 y (d) 1.76 y 2.04. Por otro lado, se evidencia que el espesor de las películas fabricadas, no es un parámetro que afecte la parte real del índice de refracción del material, ya que no se logra evidenciar una tendencia al aumentar o disminuir el mismo y mantener la temperatura de depósito constante (ver cuadro 5.4).

2. La variación de la temperatura de depósito al fijar el espesor de la película

La figura 5.32 muestra en conjunto los valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción del material CBP, con respecto a la longitud de onda.

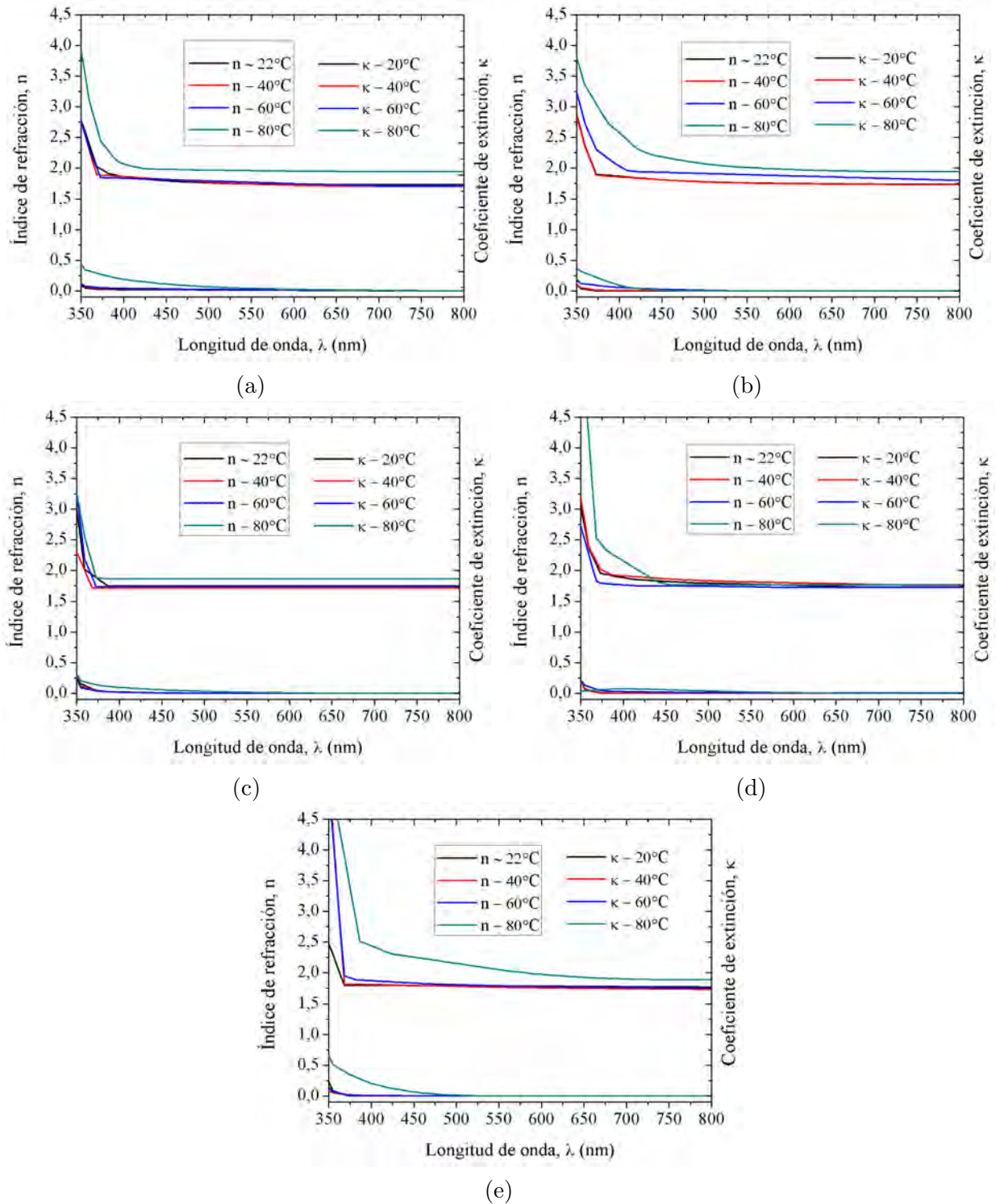


Figura 5.32: Constantes ópticas de las películas fabricadas de CBP: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$.

Los resultados muestran que los valores de la parte real del índice de refracción estimado varían, para $\lambda = 550\text{nm}$, entre: (a) 1.73 y 1.95, (b) 1.74 y 2.00, (c) 1.71 y 1.85, (d) 1.74 y 1.80 y (e) 1.76 y 2.04. Por otro lado, se evidencia que a temperaturas de depósito de 60°C y 80°C , la parte real del índice de refracción aumenta de manera significativa, en especial para esta última temperatura, indicando la posible la formación de estructuras cristalinas, tal y como se sustenta en el estudio morfológico, lo que afecta de manera abrupta las propiedades ópticas del material. El cuadro 5.4 presenta los valores aproximados de la parte real del índice de refracción (n) del material orgánico CBP, bajo las diferentes condiciones de fabricación.

| Nombre Muestra | $T_s(^{\circ}\text{C})$ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | $d(\text{nm})$ $\pm 5\text{nm}$ | n ± 0.01 |
|-----------------------|--|------------------------------------|-------------------|
| D-99 | ~ 22 | 50 | 1.73 |
| D-102 | ~ 22 | 60 | 1.75 |
| D-116 | ~ 22 | 90 | 1.74 |
| D-117 | ~ 22 | 120 | 1.77 |
| D-118 | ~ 22 | 150 | 1.78 |
| D-95 | 40 | 50 | 1.73 |
| D-96 | 40 | 60 | 1.74 |
| D-97 | 40 | 90 | 1.71 |
| D-98 | 40 | 120 | 1.80 |
| D-101 | 40 | 150 | 1.76 |
| D-100 | 60 | 50 | 1.76 |
| D-111 | 60 | 60 | 1.88 |
| D-112 | 60 | 90 | 1.72 |
| D-114 | 60 | 120 | 1.74 |
| D-115 | 60 | 150 | 1.78 |
| D-113 | 80 | 50 | 1.95 |
| D-125 | 80 | 60 | 2.00 |
| D-126 | 80 | 90 | 1.85 |
| D-123 | 80 | 120 | 1.76 |
| D-124 | 80 | 150 | 2.04 |

Cuadro 5.4: Valores de la parte real del índice de refracción (n) de las películas fabricadas de CBP para $\lambda = 550\text{nm}$.

Lo anterior sugiere que la temperatura adecuada para el depósito del material CBP, es a temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) o a 40°C . De esta manera vemos que los valores del índice de refracción obtenidos para estas temperaturas se encuentran en el rango de los valores reportados para el material orgánico CBP ([47, 48]).

5.3.2. Determinación de la brecha de energía

Uno de los elementos que caracteriza a los materiales semiconductores es su brecha de energía, la cual se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la de conducción, o el HOMO y el LUMO, en el caso de los semiconductores orgánicos. De esta manera, la brecha de energía determina el frente de absorción del semiconductor, y puede ser de dos tipos: directa o indirecta. Normalmente los materiales orgánicos, como el CBP, tienen una brecha de energía directa, es decir que el mínimo de energía del LUMO se encuentra directamente por encima del máximo de energía del HOMO en el espacio recíproco \mathbf{k} [49]. Cabe mencionar que el tipo de brecha de energía con el que cuenta el material es de gran importancia, ya que la probabilidad de absorción o emisión óptica del sólido cerca de la energía de esta brecha depende directamente de este [50]. Así, para el material orgánico CBP, el coeficiente de absorción (α) estaría dado por:

$$\alpha h\nu = A_n(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.7)$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón, A_n es una constante dependiente del material y E_g es la brecha de energía. La ecuación 5.7 sugiere que al extrapolar la parte lineal, con el eje x , de la curva $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, puede determinarse la brecha de energía del material.

A continuación, se muestra el cambio en el valor de la brecha de energía, de las muestras presentadas en el cuadro 5.3, en relación a los tres modelos matemáticos definidos en la sección 5.3.1:

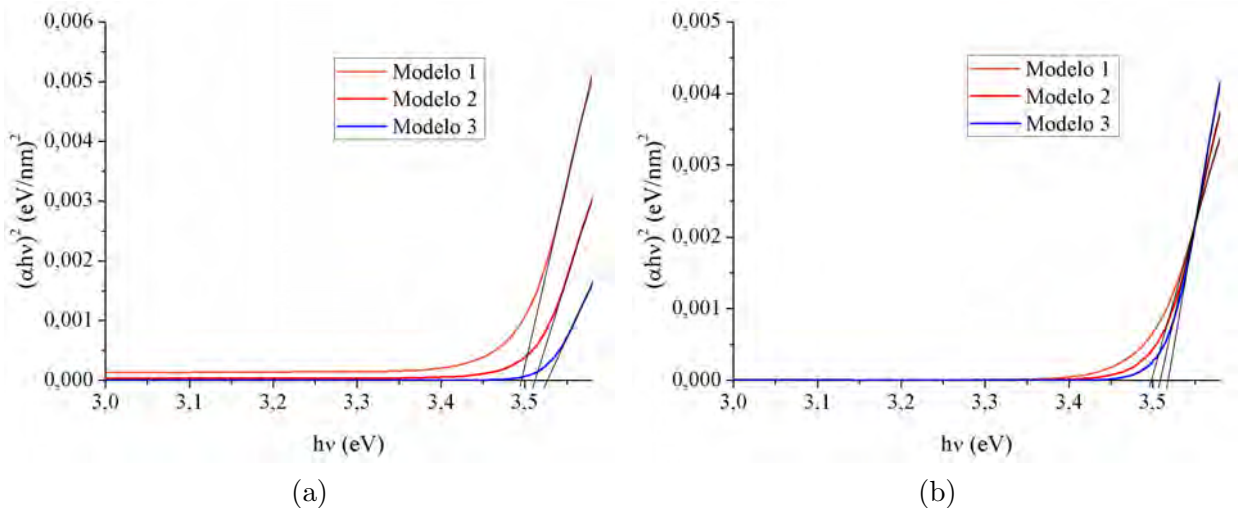


Figura 5.33: Brecha de energía, aplicando tres modelos matemáticos diferentes, de las muestras: (a) D-99, (b) D-118.

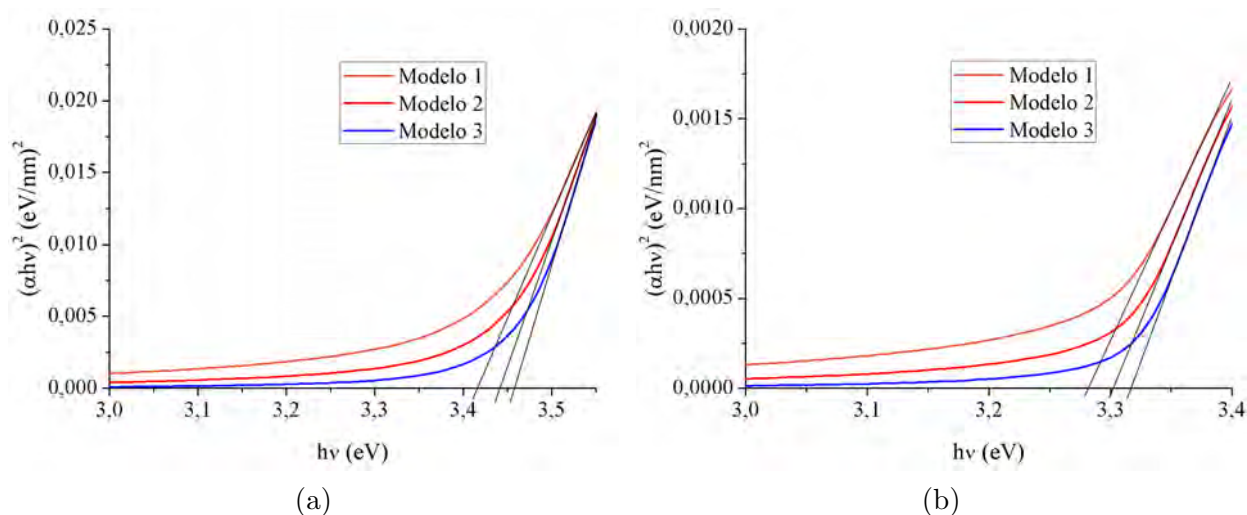


Figura 5.34: Brecha de energía, aplicando tres modelos matemáticos diferentes, de las muestras: (a) D-113, (b) D-124.

El cuadro 5.5, especifica los valores aproximados de las brechas de energía de algunas muestras de CBP, para cada modelo matemático, según las gráficas anteriores.

| Muestra | T_s (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$ | d (nm) $\pm 5\text{nm}$ | E_g (eV) | E_g (eV) | E_g (eV) |
|---------|-------------------------------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| | | | Modelo 1 | Modelo 2 | Modelo 3 |
| D-99 | ~ 22 | 50 | 3.49 | 3.51 | 3.53 |
| D-118 | ~ 22 | 150 | 3.50 | 3.51 | 3.52 |
| D-113 | 80 | 50 | 3.42 | 3.44 | 3.46 |
| D-124 | 80 | 150 | 3.28 | 3.30 | 3.32 |

Cuadro 5.5: Valores para la brecha de energía de algunas muestras de CBP, dados por tres modelos matemáticos diferentes.

Con claridad se evidencia que tras las aplicación de cada modelo matemático, la brecha de energía del material no sufre grandes cambios. Sin embargo, son cambios que no pueden despreciarse del todo. En este análisis, exceptuamos las películas D-113 y D-124, ya que recordamos que el CBP bajo estas condiciones, muestra signos de cristalización, por lo que se espera cambios abruptos tanto en sus propiedades ópticas como en el valor de la brecha de energía.

5.3.2.1. Resultados con el software PUMA

El software PUMA permitió obtener los valores de las constantes ópticas en función de la longitud de onda de las películas de CBP fabricadas, a través del espectro de transmitancia de las mismas. Una vez se obtienen estos valores, se halla el coeficiente de absorción a través de la relación $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ y es así que, una vez más, extrapolando en el eje x la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, se obtiene la brecha de energía.

1. La variación del espesor de la película al fijar la temperatura de depósito

La figura 5.35, muestra la variación de la brecha de energía de las películas fabricadas al variar el espesor y fijar la temperatura de depósito.

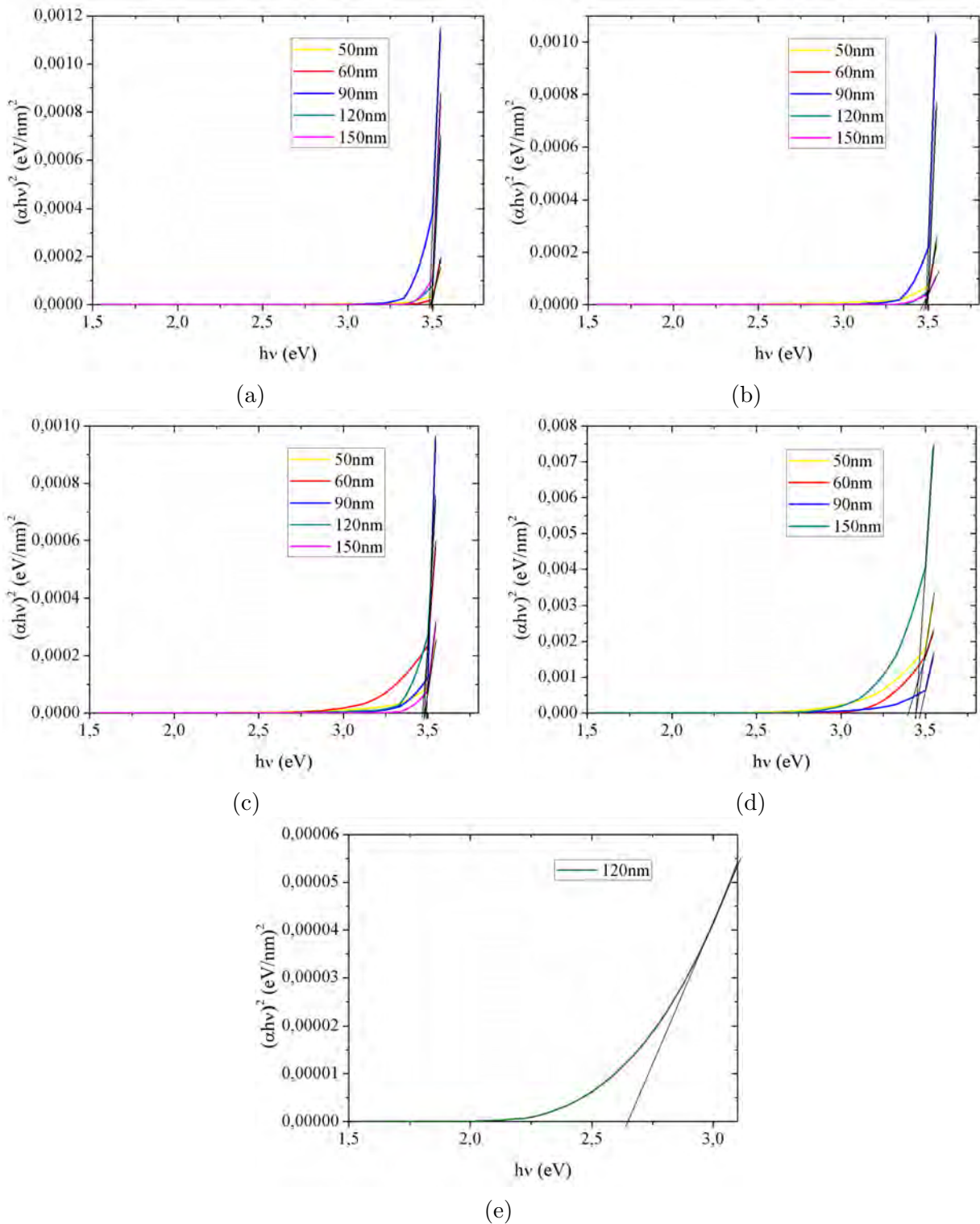


Figura 5.35: Brecha de energía de las películas fabricadas de CBP:
 (a) $T_s = 20^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$, (e)
 $T_s = 80^\circ\text{C}$

Los cuadros que se muestran en la figura 5.36 especifican los valores aproximados de la brecha de energía del CBP, según las condiciones de fabricación tratadas en este ítem.

| Muestra | $d(\text{nm})$ $\pm 5\text{nm}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|------------------------------------|---------------------------|
| D-99 | 50 | 3.49 |
| D-102 | 60 | 3.50 |
| D-116 | 90 | 3.48 |
| D-117 | 120 | 3.49 |
| D-118 | 150 | 3.49 |

(a)

| Muestra | $d(\text{nm})$ $\pm 5\text{nm}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|------------------------------------|---------------------------|
| D-95 | 50 | 3.48 |
| D-96 | 60 | 3.49 |
| D-97 | 90 | 3.49 |
| D-98 | 120 | 3.50 |
| D-101 | 150 | 3.47 |

(b)

| Muestra | $d(\text{nm})$ $\pm 5\text{nm}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|------------------------------------|---------------------------|
| D-100 | 50 | 3.48 |
| D-111 | 60 | 3.47 |
| D-112 | 90 | 3.49 |
| D-114 | 120 | 3.48 |
| D-115 | 150 | 3.49 |

(c)

| Muestra | $d(\text{nm})$ $\pm 5\text{nm}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|------------------------------------|---------------------------|
| D-113 | 50 | 3.44 |
| D-125 | 60 | 3.40 |
| D-126 | 90 | 3.47 |
| D-123 | 120 | 2.65 |
| D-124 | 150 | 3.44 |

(d)

Figura 5.36: Valores de la brecha de las películas fabricadas de CBP:

(a) $T_s \sim 22^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 60^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 80^\circ\text{C}$.

Se evidencia que la brecha de energía del material no sufre grandes cambios al aumentar el espesor de las películas, lo que puede indicar una no dependencia de la brecha de energía con el espesor de las películas fabricadas. El cuadro 5.6 especifica el promedio de la brecha de energía al variar el espesor de las películas y mantener constante la temperatura de depósito.

| Temperatura de depósito fija $T_s(\pm 1^\circ\text{C})$ | Promedio brecha de energía (eV) |
|--|------------------------------------|
| 22 | 3.49 ± 0.01 |
| 40 | 3.48 ± 0.01 |
| 60 | 3.48 ± 0.01 |
| 80 | 3.28 ± 0.35 |

Cuadro 5.6: Valores promedio de la brecha de energía de las películas fabricadas de CBP, al fijar la temperatura de depósito y variar el espesor de las películas.

2. La variación de la temperatura de depósito al fijar el espesor de la película

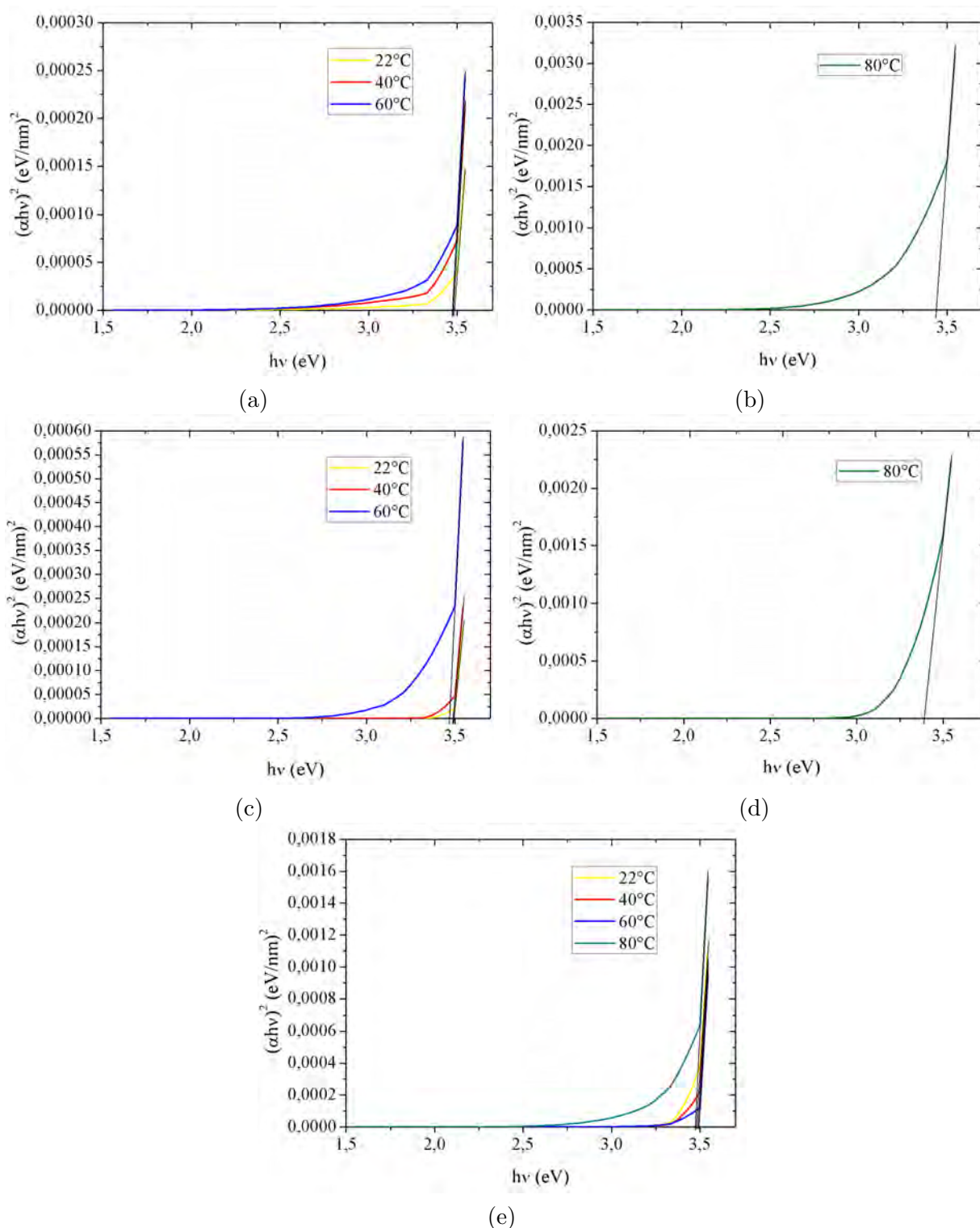


Figura 5.37: Brecha de energía de las películas fabricadas de CBP para: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 50\text{nm}$, (c) $d = 60\text{nm}$, (d) $d = 60\text{nm}$, (e) $d = 90\text{nm}$.

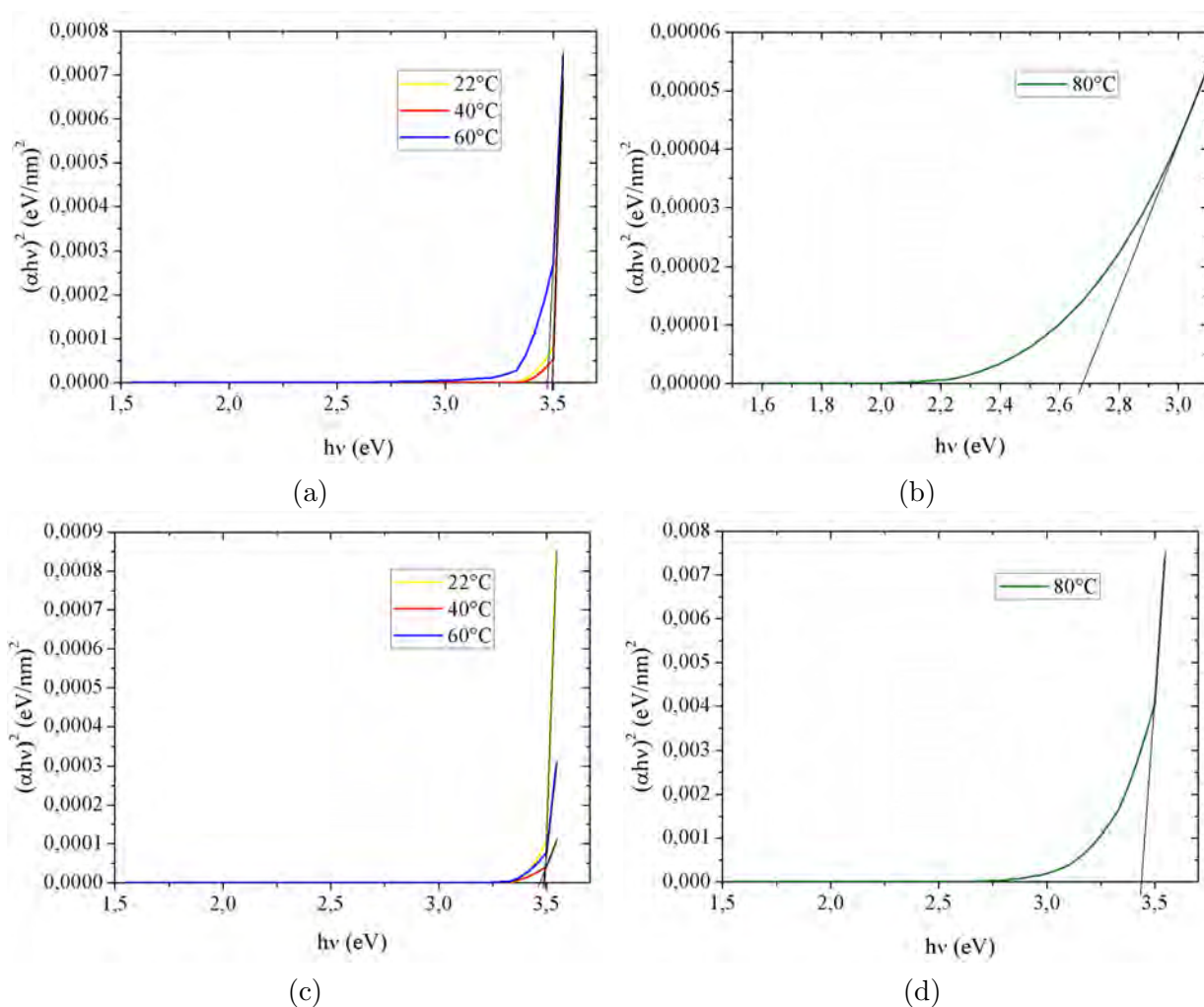


Figura 5.38: Brecha de energía de las películas fabricadas de CBP para: (a) $d = 120\text{nm}$, (b) $d = 120\text{nm}$, (c) $d = 150\text{nm}$, (d) $d = 150\text{nm}$.

| Espesor fijo - Películas $d(\pm 5\text{nm})$ | Promedio brecha de energía (eV) |
|---|------------------------------------|
| 50 | 3.47 ± 0.02 |
| 60 | 3.46 ± 0.04 |
| 90 | 3.48 ± 0.01 |
| 120 | 3.28 ± 0.40 |
| 150 | 3.47 ± 0.02 |

Cuadro 5.7: Valores promedio de la brecha de energía de las películas fabricadas de CBP, al fijar el espesor de las películas y variar la temperatura de depósito.

Se evidencia que la brecha de energía del material no sufre grandes cambios al variar la temperatura del sustrato entre 22°C y 60°C , aunque en esta última sea un poco más notorio. Por otro lado, para las películas depositadas sobre sustratos a 80°C se muestran cambios

abruptos en este valor, probablemente por la cristalización de las mismas. Los cuadros que se muestran en la figura 5.39 especifican los valores de la brecha de energía, del material CBP, según las condiciones de fabricación tratadas en este ítem. De esta manera, se evidencia en la figura 5.39 (d) un valor de la brecha de energía por debajo de lo generalmente encontrado para una temperatura de depósito de 80°C, lo que puede deberse a algún inconveniente en la toma de medidas de la muestra D-123 y por ende, a los valores del coeficiente de extinción arrojados por el software PUMA para algunas longitudes de onda, ya que se tiene un comportamiento inusual (ver figura 5.32 (d)). Finalmente, el cuadro 5.7 especifica el promedio de la brecha de energía al variar la temperatura de depósito y mantener constante el espesor de las películas.

| Muestra | $T_s(^{\circ}\text{C})$ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|--|---------------------------|
| D-99 | ~ 22 | 3.49 |
| D-95 | 40 | 3.48 |
| D-100 | 60 | 3.48 |
| D-113 | 80 | 3.44 |

(a)

| Muestra | $T_s(^{\circ}\text{C})$ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|--|---------------------------|
| D-102 | ~ 22 | 3.50 |
| D-96 | 40 | 3.49 |
| D-111 | 60 | 3.47 |
| D-125 | 80 | 3.40 |

(b)

| Muestra | $T_s(^{\circ}\text{C})$ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|--|---------------------------|
| D-116 | ~ 22 | 3.48 |
| D-97 | 40 | 3.49 |
| D-112 | 60 | 3.49 |
| D-126 | 80 | 3.47 |

(c)

| Muestra | $T_s(^{\circ}\text{C})$ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|--|---------------------------|
| D-117 | ~ 22 | 3.49 |
| D-98 | 40 | 3.50 |
| D-114 | 60 | 3.48 |
| D-123 | 80 | 2.65 |

(d)

| Muestra | $T_s(^{\circ}\text{C})$ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | Brecha de energía (eV) |
|---------|--|---------------------------|
| D-118 | ~ 22 | 3.49 |
| D-101 | 40 | 3.47 |
| D-115 | 60 | 3.49 |
| D-124 | 80 | 3.44 |

(e)

Figura 5.39: Valores de la brecha de energía de las películas fabricadas de CBP para: (a) $d = 50\text{nm}$, (b) $d = 60\text{nm}$, (c) $d = 90\text{nm}$, (d) $d = 120\text{nm}$, (e) $d = 150\text{nm}$.

Teniendo en cuenta que, desde el análisis morfológico, la temperatura adecuada para el depósito del material CBP es a temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$) o a 40°C , se concluye que el valor de la brecha de energía del material CBP estudiado aquí, es en promedio igual a $(3.49 \pm 0,01)$ eV, valor que se encuentra en el rango de los que han sido reportados para este material (ver sección 2.4).

5.4. Degradación y cristalización del material orgánico CBP

Al no llevar a cabo el procedimiento de encapsulado, la humedad del ambiente degrada de manera inminente al material CBP debido a su naturaleza orgánica. En esta sección se pretende mostrar el proceso de degradación de la película D-95 y la manera en que este afecta las propiedades morfológicas y ópticas de la misma. Vale la pena mencionar que en el transcurso de este análisis, se mantuvo la película lo más aislada posible de la humedad del ambiente.

Morfología

La película D-95 fue analizada a través del microscopio electrónico de barrido (SEM), en los siguientes intervalos de tiempo: 1 día, 8, 17 y 31 días después de ser fabricada. La figura 5.40 revela el estado general de la muestra en los intervalos de tiempo nombrados.

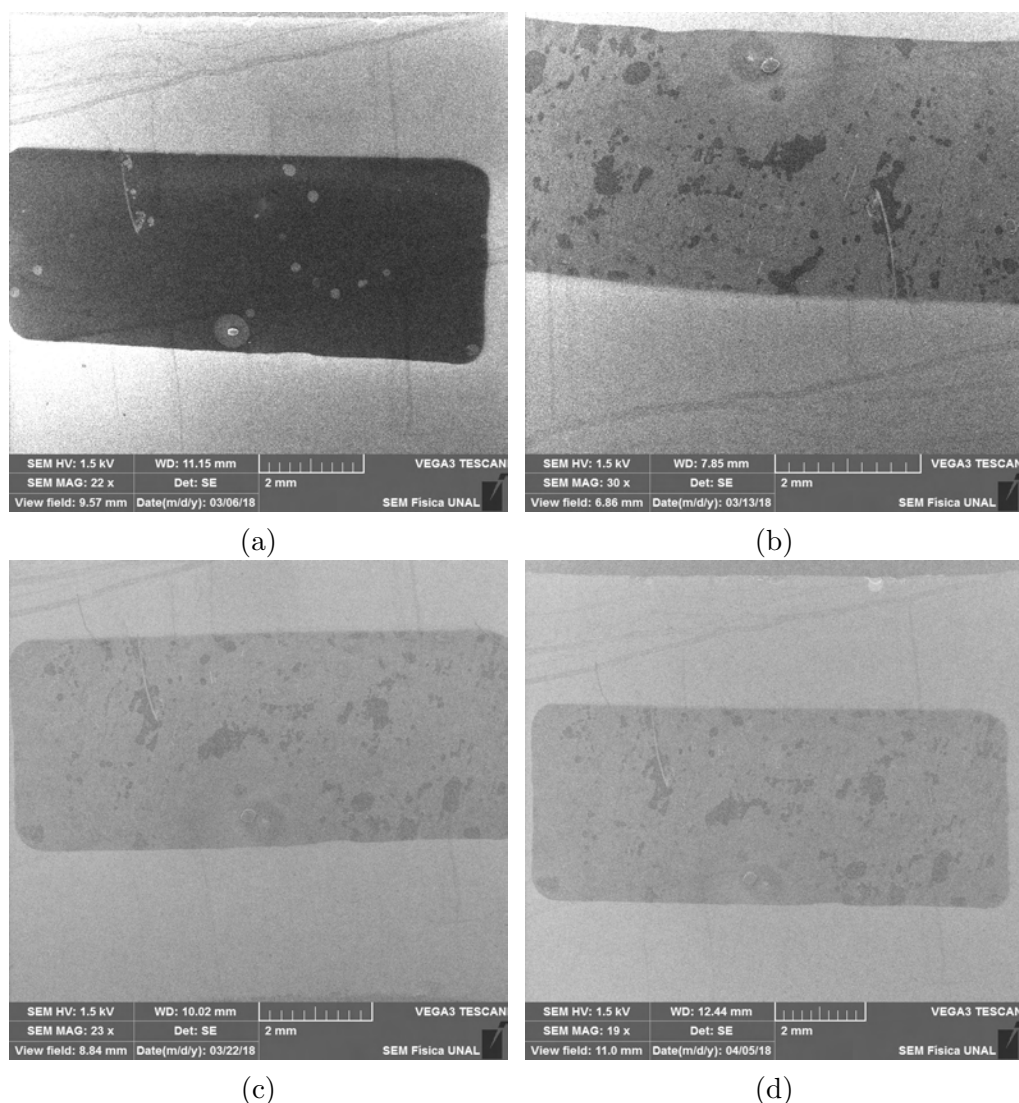


Figura 5.40: Estado general de la muestra D-95: (a) 1 día, (b) 8 días, (c) 17 días, (d) 31 días, después de ser fabricada.

Aunque en la anterior figura ya se logra visualizar de por sí el deterioro del material con el transcurso de los días, se pretende ver y analizar a detalle el cambio en su estructura.

“No degradada”: Un día después de la fabricación

En la sección 5.2.2, se había mencionado que las películas fabricadas a una temperatura de 40°C, no mostraban cristalización y se apreciaban homogéneas, por lo que se concluía que este podría ser un parámetro óptimo de depósito. Sin embargo, un día después de la fabricación, ya se logra evidenciar rastros de degradación en la película (ver figura 5.42)

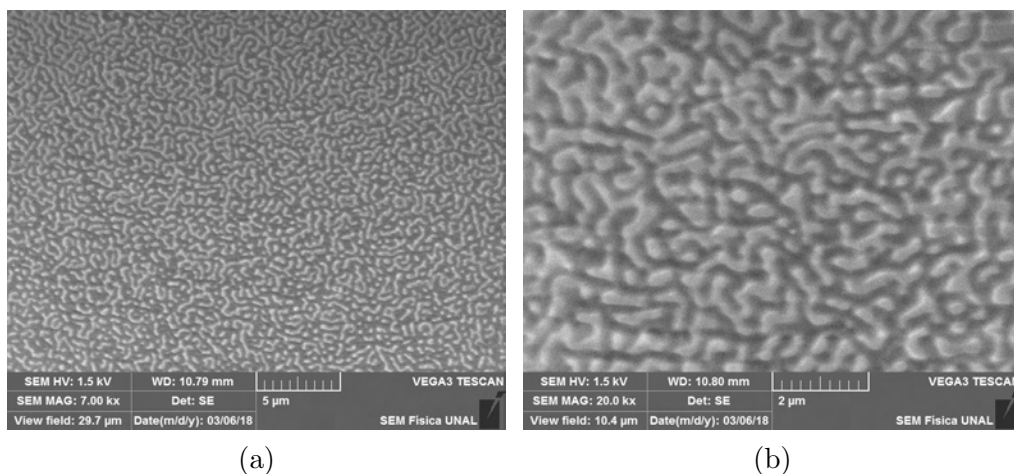


Figura 5.41: Micrografías de la muestra D-95, un día después de ser fabricada, tomadas con escalas de: (a) 5 μm y (b) 2 μm.

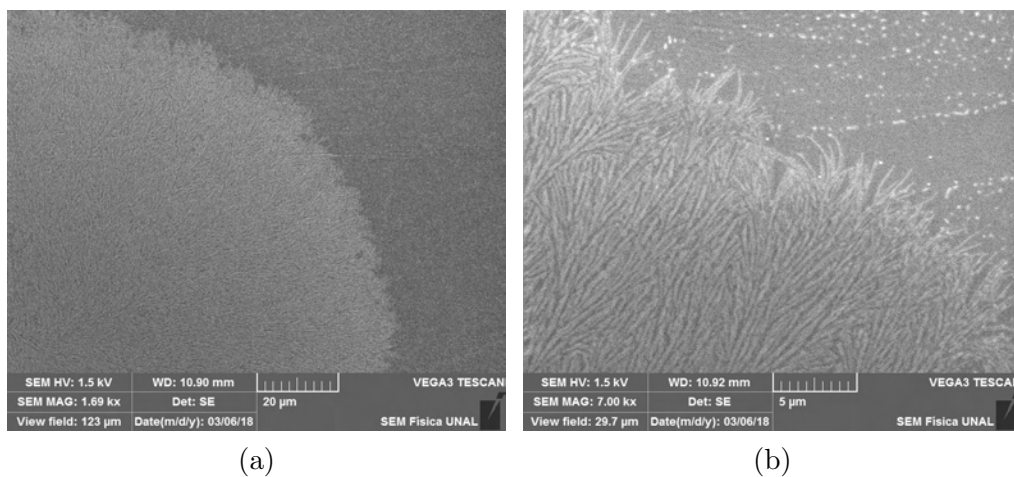


Figura 5.42: Señales de degradación de la muestra D-95, un día después de su fabricación a: (a) 20 μm y (b) 5 μm.

Degradación (1): Ocho días después de la fabricación

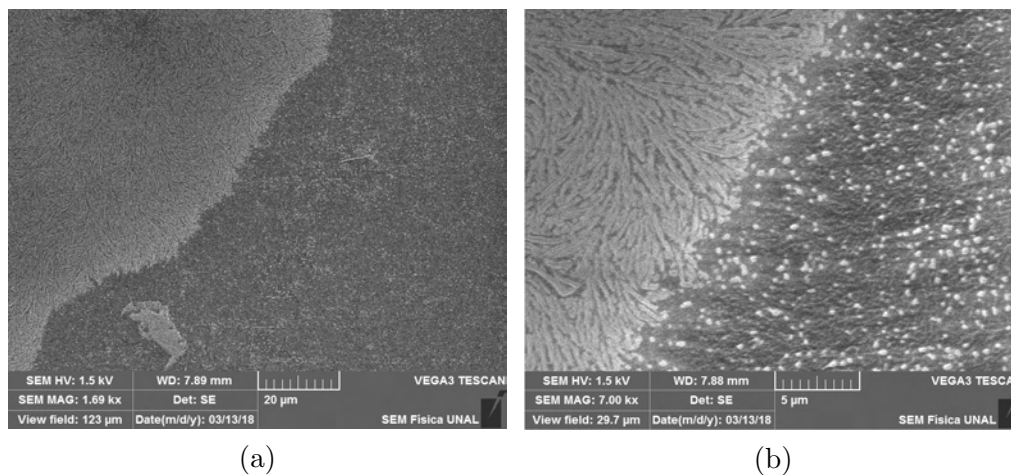


Figura 5.43: Señales de degradación de la muestra D-95, 8 días después de su fabricación a: (a) $20\mu\text{m}$ y (b) $5\mu\text{m}$.

Degradación (2): 17 días después de la fabricación

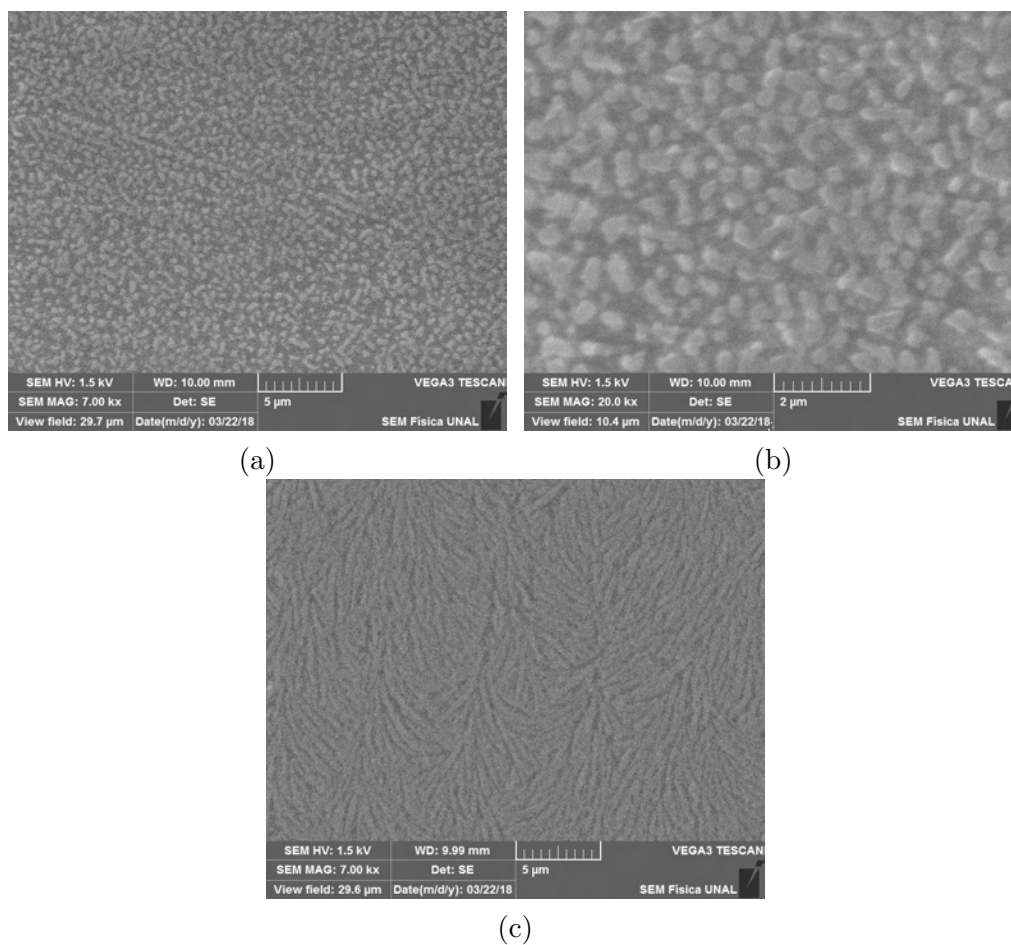


Figura 5.44: Señales de degradación de la muestra D-95, 17 días después de su fabricación a: (a) a $5\mu\text{m}$, (b) $2\mu\text{m}$ y (c) $5\mu\text{m}$.

Las figuras 5.43 y 5.44, dejan ver el inicio de la descomposición de la estructura que se presenta en la figura 5.41, y el aumento de zonas con la estructura que anteriormente se había atribuido a la degradación del material (ver figura 5.42)

Degradación (3): 31 días después de la fabricación

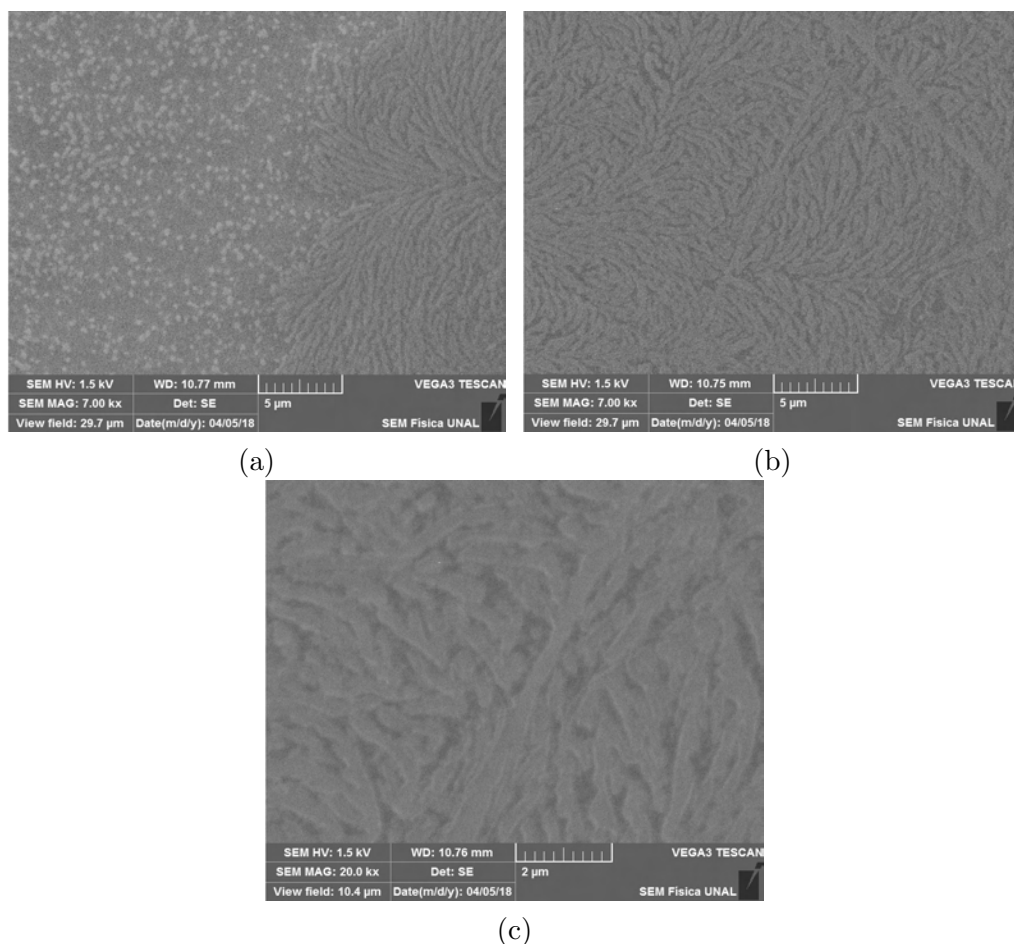


Figura 5.45: Señales de degradación de la muestra D-95, 31 días después de su fabricación a: (a) $5\mu\text{m}$, (b) $5\mu\text{m}$ y (c) $2\mu\text{m}$.

Finalmente, vemos que 31 días después de fabricar la película, el deterioro de la misma es elevado en cuanto a la aparición de zonas con la estructura que se muestra en la figura 5.45-(b) y la descomposición en las zonas donde aún no prevalece el deterioro. Con respecto al motivo por el cual el CBP es un material predispuesto a la rápida degradación, puede decirse, desde el estudio de Kondakov y colaboradores, que es la inestabilidad química del débil enlace N-C un factor determinante, ya que su ruptura entre los radicales arilo y carbozolo da paso a la creación de nuevas especies degradadas [22].

Propiedades ópticas

Una vez analizado el efecto que genera la degradación y cristalización sobre la morfología de la película D-95, se estudia a continuación el efecto sobre las propiedades ópticas de la misma. Para ello, se calculan las constantes ópticas de la película, a través del espectro de transmitancia, tras el análisis en los mismos intervalos de tiempo (1 día, 8, 17 y 31 días después de ser fabricada), por medio del software PUMA. Posteriormente, se analiza el cambio en la brecha de energía del material.

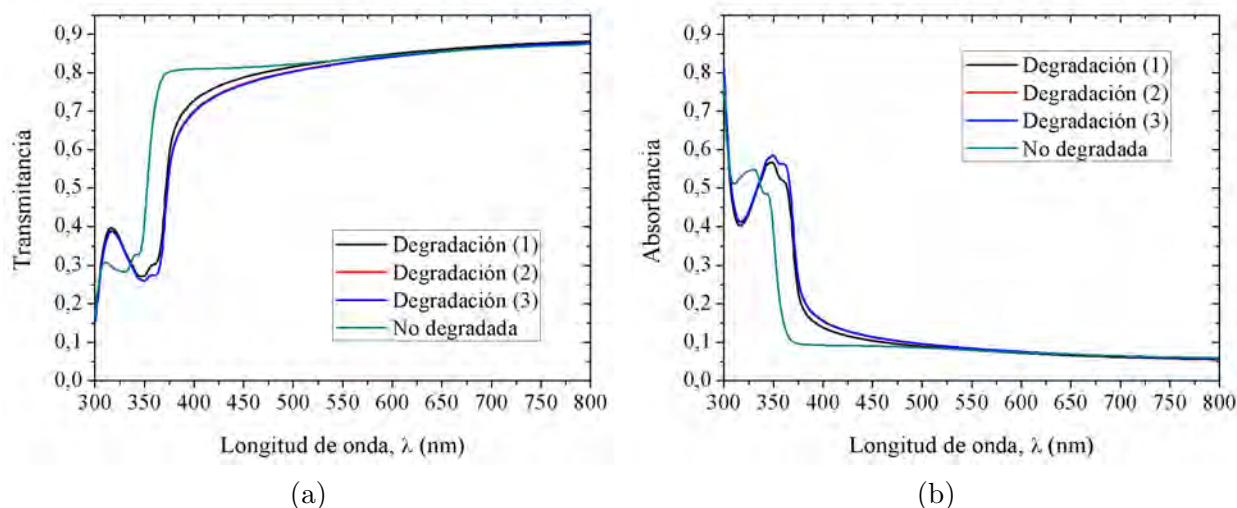


Figura 5.46: Espectros del proceso de degradación: (a) Transmitancia, (b) Absorbancia de la película D95.

La figura 5.46, muestra la manera en que la degradación afecta la transmitancia de la película, ya que a medida que transcurre el tiempo esta trasmite menos y por ende absorbe más radiación. Evidentemente, la variación en el espectro de transmitancia afecta el índice de refracción, el coeficiente de extinción y la brecha de energía del material, tal y como se evidencia en la figura 5.47.

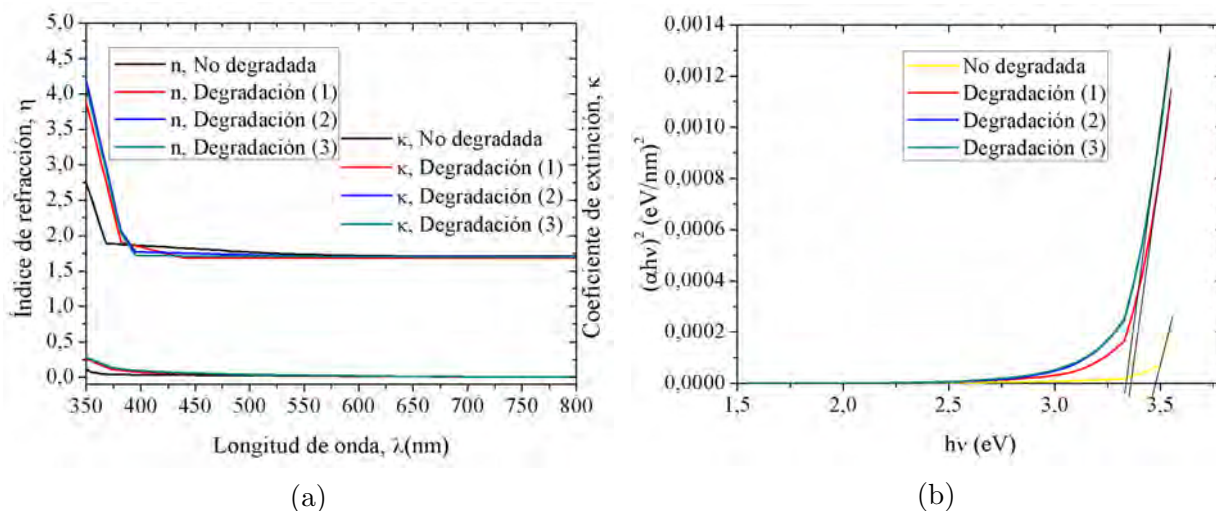


Figura 5.47: Espectros del proceso de degradación: (a) Constantes ópticas (n y κ), (b) Brecha de energía de la película D95.

| D-95 | n (± 0.01) |
|-----------------|-----------------------|
| “No degradada” | 1.73 |
| Degradación (1) | 1.67 |
| Degradación (2) | 1.72 |
| Degradación (3) | 1.70 |

Cuadro 5.8: Valores del índice de refracción de la película fabricada de CBP, para el proceso de degradación a $\lambda = 550\text{nm}$

El cuadro 5.8, especifica los valores del índice de refracción del proceso de degradación para $\lambda = 550\text{nm}$, mostrando una disminución de este valor, con respecto a la muestra que fue analizada un día después de ser fabricada.

| D-95 | Brecha de energía (eV) |
|-----------------|-------------------------------|
| “No degradada” | 3.47 |
| Degradación (1) | 3.36 |
| Degradación (2) | 3.33 |
| Degradación (3) | 3.33 |

Cuadro 5.9: Valores de la brecha de energía de la película fabricada de CBP, para el proceso de degradación.

En cuanto a la variación de la brecha de energía, puede observarse que disminuye considerablemente, lo que permite concluir que, aunque el valor del índice de refracción del material no se vea muy afectado por la degradación, bajo estas condiciones de depósito, la brecha de energía sí, lo que indica también que el coeficiente de extinción se ve afectado en mayor medida que el índice de refracción.

5.5. Fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)

En esta sección se especifica el proceso de fabricación de dispositivos OLED tricapa de molécula pequeña con dos configuraciones diferentes, usando CBP y NPB como capa transportadora de huecos. Lo anterior se hace con el fin de comparar las propiedades emisoras de cada dispositivo y así, determinar el material transportador de huecos más eficiente para la configuración que se muestra en la figura 5.48.

Como se ha visto en el transcurso de este estudio, para optimizar la formación de excitones en la capa emisora de luz, es necesario que haya una correlación entre los materiales de los electrodos y los semiconductores orgánicos empleados, por lo que se procede a dar la información general de los materiales de los que hicimos uso en la fabricación de ambos dispositivos:

| Materiales | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Brecha de energía (eV) | Ref |
|-----------------------------|-----------|-----------|------------------------|------|
| CBP | -5.69 | -2.27 | 3.42 | [12] |
| NPB | -5.5 | -2.4 | 3.1 | [51] |
| Ir(ppy) ₂ (acac) | -5.6 | -3.0 | 2.6 | [52] |
| TPBi | -6.2 | -2.7 | 3.5 | [53] |

Cuadro 5.10: Información general de los materiales usados para fabricar los OLEDs.

En cuanto a los electrodos, el rango de la función trabajo para el ITO (Ánodo) está entre 3.6 eV y 5.3 eV, mientras que la energía de fermi para el aluminio (cátodo) es de 11.7 eV. De esta manera, se fabricaron dos dispositivos OLED con la siguiente configuración:

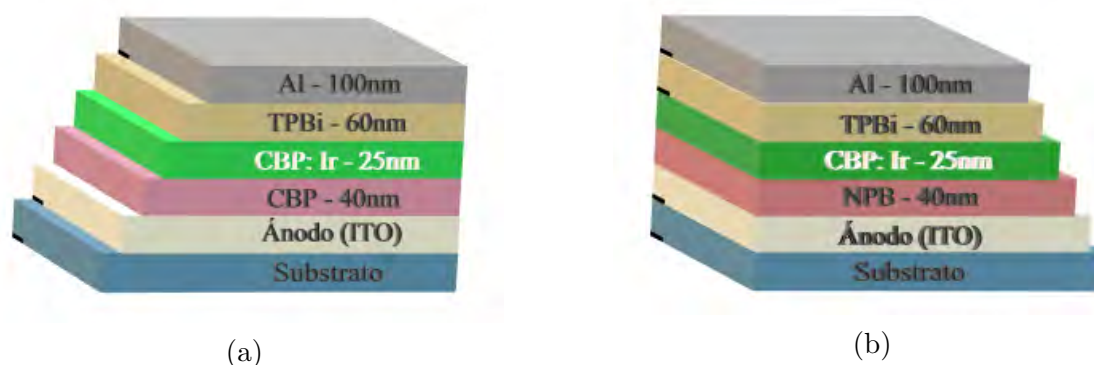


Figura 5.48: Configuración de los OLEDs fabricados: (a) Dispositivo A, (b) Dispositivo B.

Tal y como se evidencia, los dispositivos fueron fabricados sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO (Oxido de Indio Estaño), que actúa como ánodo. Para el dispositivo A, el material CBP es utilizado como capa transportadora de huecos, mientras que para

el dispositivo B, esta capa es reemplazada por el material NPB. Los materiales de la capa emisora y de transporte de electrones, para ambos, son: CBP:Ir(ppy)₂(acac) y TPBi, respectivamente. De esta manera, para lograr comparar la eficiencia de los dos dispositivos, se fabricaron bajo las mismas condiciones de depósito y se conservaron los espesores de cada material evaporado.

La emisión en verde se dio a través de la aplicación de una diferencia de potencial en los electrodos de los dispositivos, de lo que resulta la curva característica I-V de un diodo semiconductor (figura 5.49) y el espectro de electroluminiscencia (figura 5.50), el cual se obtuvo con la ayuda de un espectrofotómetro diseñado y adecuado en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares de la Universidad Nacional de Colombia.

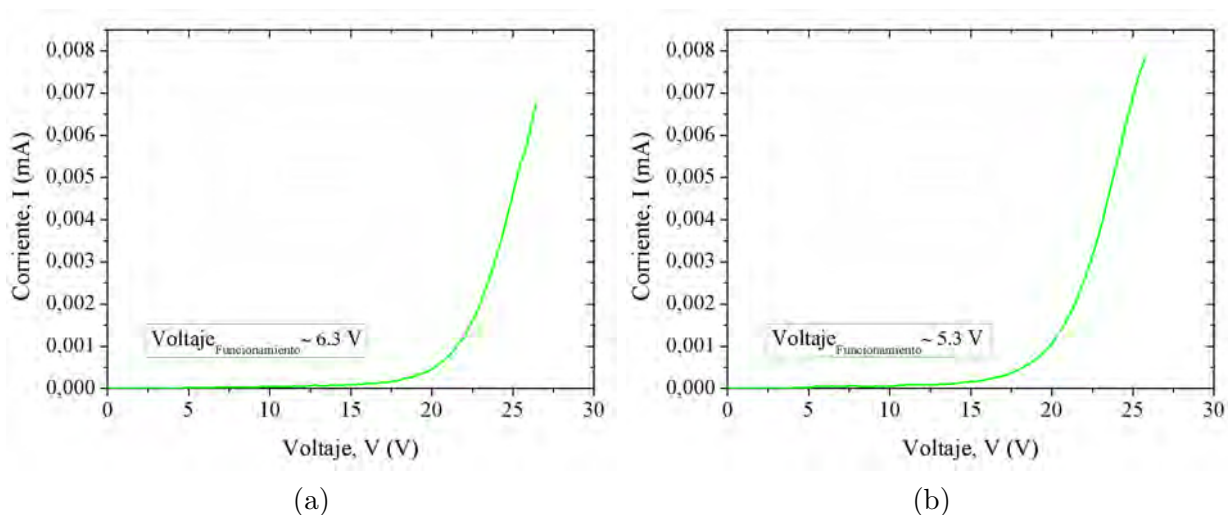


Figura 5.49: Corriente vs Voltaje: (a) Dispositivo A y (b) Dispositivo B.

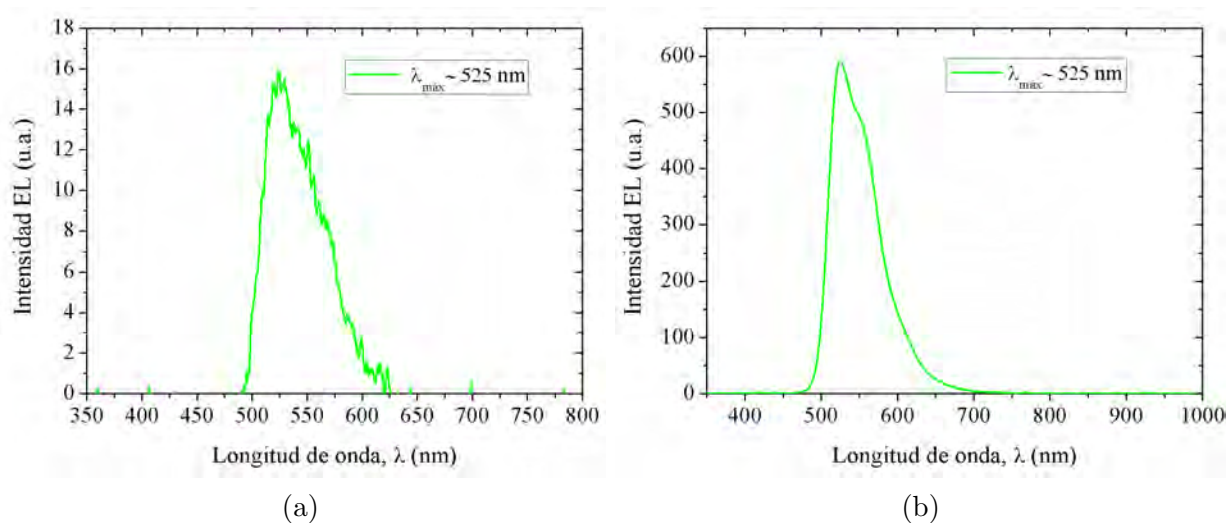


Figura 5.50: Espectro de electroluminiscencia: (a) Dispositivo A y (b) Dispositivo B.

Según las figuras 5.49 y 5.50, el dispositivo que presenta mejores propiedades emisoras

es el B, es decir, el que usa NPB como capa transportadora de huecos, ya que las gráficas de Corriente vs Voltaje indican un voltaje de operación mayor en el Dispositivo A que en el B. Por otro lado, los espectros de electroluminiscencia manifiestan una intensidad mucho mayor en el Dispositivo B.

El mejor rendimiento del Dispositivo B puede explicarse por medio de algunas características del NPB, ya que a diferencia del material CBP, cuenta con una temperatura de transición vítrea superior ($T_g = 95^\circ\text{C}$), señalándolo como un material más resistente ante la cristalización. Pese a que la propiedad de transporte de carga, especialmente de huecos, es lo que hace al CBP un material interesante, su rápida degradación probablemente afecta el funcionamiento del dispositivo.

Lo anterior podría justificar la gran diferencia en las propiedades emisoras de los dos dispositivos fabricados, concluyendo que el material NPB presenta mejores propiedades de transporte de huecos que el CBP y, además, podría ser morfológicamente más estable. Finalmente la figura 5.51, muestra los dos diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), fabricados en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares de la Universidad Nacional de Colombia.

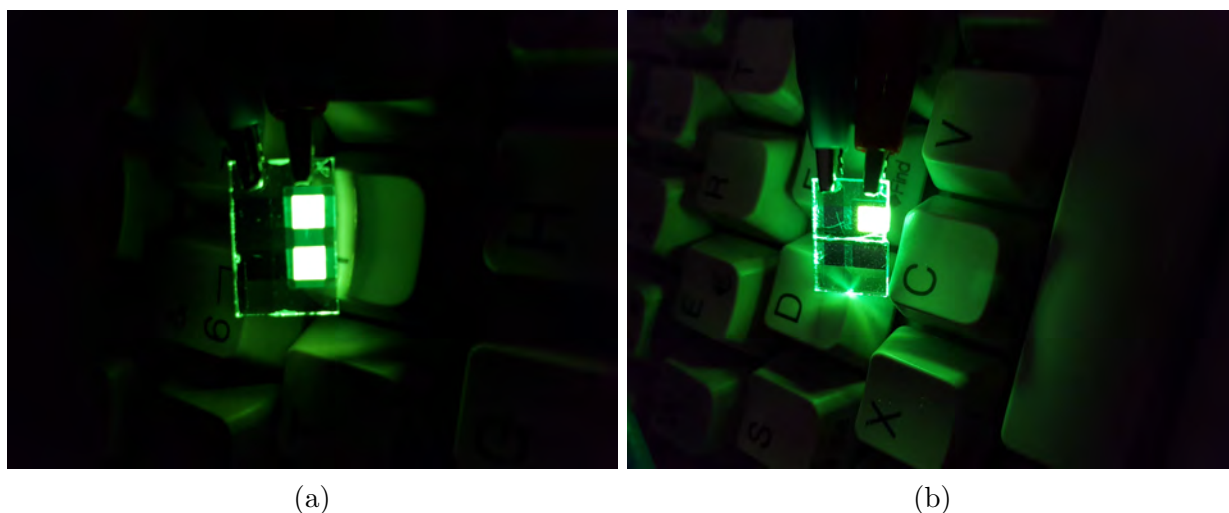


Figura 5.51: Dispositivos OLED en funcionamiento: (a) Dispositivo A y (b) Dispositivo B.

A simple vista se observa que el Dispositivo B, operando a la misma diferencia de potencial que el dispositivo A, emite con mayor intensidad, como se puede observar por la radiación en los alrededores del dispositivo.

Por otro lado, de acuerdo a la revisión bibliográfica que se realizó, puede decirse que este estudio permitió obtener el segundo dispositivo OLED de molécula pequeña con emisión en verde en Colombia, fabricado por evaporación térmica en alto vacío. Sin embargo, este dispositivo supera las propiedades emisoras del primero realizado también en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia (ver referencia [24]), gracias al aprovechamiento de los resultados obtenidos en el primero y una consecuente mejor optimización del dispositivo emisor.

5.6. Propiedades emisoras del Dispositivo B con el transcurso del tiempo

Debido a que el Dispositivo B presentó mejores propiedades emisoras que el A, se decidió hacerle un seguimiento para documentar la manera en que la inminente degradación de los materiales, afecta a estas propiedades emisoras. De esta manera, se obtiene nuevamente la gráfica de Corriente vs Voltaje y el espectro de electroluminiscencia del dispositivo, en tres intervalos de tiempo: Recién fabricado, 4 y 14 días después de ser fabricado (ver figura 5.52).

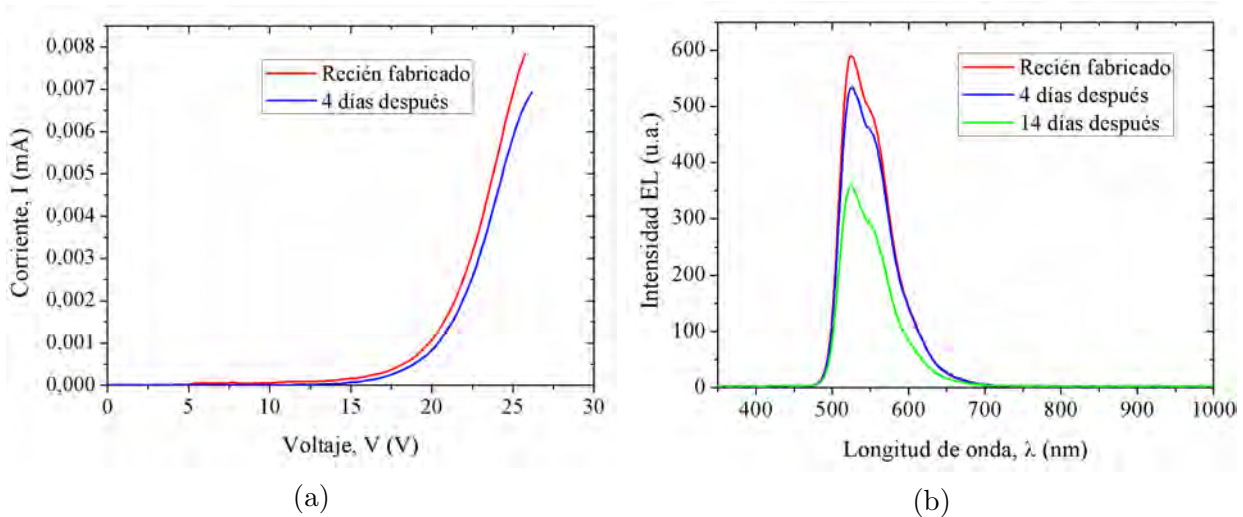


Figura 5.52: Propiedades emisoras del Dispositivo B: (a) I vs V , y (b) Espectro de electroluminiscencia.

La figura 5.52-(a), muestra que el voltaje de operación, para una misma intensidad de corriente, es más alto a medida que transcurren los días y que la corriente disminuye con el mismo voltaje aplicado al dispositivo. Por otro lado en la figura 5.52-(b), se evidencia una reducción en la intensidad de la luz emitida por el dispositivo con el transcurso de los días, es decir que la degradación de los materiales que conforman el dispositivo afectan de manera notoria y rápida las propiedades emisoras del mismo.

La figura 5.53, muestra la integral bajo cada pico medido y mostrando en la figura 5.52-(b) en función del tiempo. Se evidencia que en el periodo de 4 a 14 días después de fabricado el dispositivo, la electroluminiscencia disminuye considerablemente con respecto al periodo de 1 a 4 días de fabricado. Lo anterior sugiere una mayor afectación de las propiedades emisoras del dispositivo, a partir del cuarto día de ser fabricado, debido a una posible aceleración en la degradación de los materiales orgánicos usados.

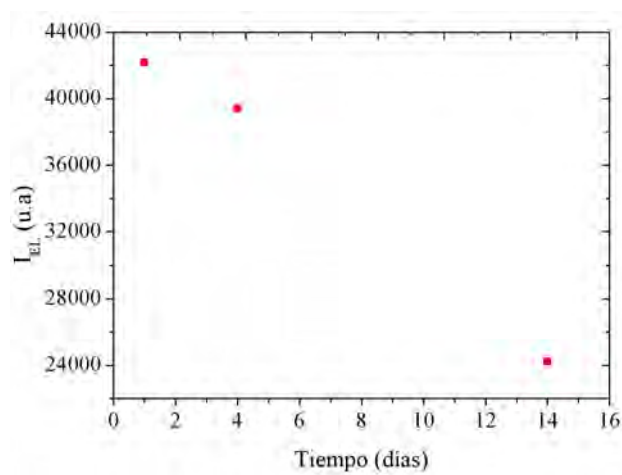


Figura 5.53: Integral bajo cada pico medido (I_{EL}) vs tiempo (t) del Dispositivo B.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1. Conclusiones

En el estudio y análisis de las propiedades morfológicas, se determinó que el parámetro óptimo para la fabricación de películas delgadas del material orgánico CBP, es a una temperatura de depósito de 22°C (ambiente) o de 40°C. Además, se evidenció que la tasa de depósito de 0.5 Å/s, presenta buenos resultados en términos de la homogeneidad y rugosidad de las películas fabricadas.

Para películas de espesor $< 150\text{nm}$, los tres modelos matemáticos presentados en este estudio para determinar las constantes ópticas del material CBP, no fueron lo suficientemente confiables, por lo que fue necesario hacer uso del software PUMA.

El índice de refracción y el coeficiente de extinción se encuentran en el rango de los valores reportados para el material CBP, cuando las capas son depositadas a 22°C y a 40°C.

No se logró entablar una relación entre el espesor de las películas fabricadas y la variación de las propiedades morfológicas y ópticas de las mismas, probablemente debido a la inestabilidad y susceptibilidad a la rápida degradación del material orgánico CBP, dificultando la determinación de una tendencia.

En este estudio el valor de la brecha de energía se determinó a través de la extrapolación lineal con el eje x de la curva $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, concluyendo que el valor de la brecha de energía del material CBP estudiado aquí, es en promedio igual a $(3.49 \pm 0,01)$ eV.

Las propiedades morfológicas, ópticas y el valor de la brecha de energía del CBP sufrieron cambios abruptos a la temperatura de depósito de 80°C, ya que a estas condiciones el material muestra signos de cristalización.

Se determinó que la degradación de las películas fabricadas afecta su transmitancia y por ende el índice de refracción, el coeficiente de extinción y la brecha de energía del material. De esta manera, se evidenció que aunque el valor del índice de refracción del material no se vea muy afectado por la degradación, bajo estas condiciones de depósito, la brecha de energía sí, ya que el valor del coeficiente de extinción (κ) es mucho menor que el del coeficiente de absorción (α), por lo que pequeños cambios en κ resaltan más que en α .

Se fabricaron dos dispositivos OLED tricapa de molécula pequeña con las siguientes configuraciones: *Dispositivo A* \rightarrow ITO/CBP/CBP:Ir(ppy)₂(acac)/TPBi/Al, *Dispositivo B* \rightarrow ITO/NPB/CBP:Ir(ppy)₂(acac)/TPBi/Al. Concluyendo que el dispositivo que presenta mejores propiedades emisoras es el B, es decir, el que usa NPB como capa transportadora de huecos, ya que las gráficas de Corriente vs Voltaje, indican un voltaje de operación mayor en el Dispositivo A ($V_{inicio} \sim 6.3$ V) que en el B ($V_{inicio} \sim 5.3$ V). Por otro lado, los espectros de electroluminiscencia manifiestan una intensidad mucho mayor en el Dispositivo B.

De la revisión bibliográfica, la fabricación y el comportamiento de ambos dispositivos OLED, se determinó que el material NPB presenta mejores propiedades de transporte de huecos que el CBP y además, podría ser morfológicamente más estable.

Desde el seguimiento del Dispositivo B, con el fin de documentar la manera en que la degradación de los materiales que lo conforman afecta sus propiedades emisoras, se determinó a través de la gráfica de Corriente vs Voltaje, que el voltaje de operación para una misma intensidad de corriente es más alto a medida que transcurren los días y que la corriente disminuye con el mismo voltaje aplicado al dispositivo. También se evidenció una reducción en la intensidad de la luz emitida, con el transcurso de los días, a través del espectro de electroluminiscencia, por lo cual se concluye que la degradación de los materiales que conforman el dispositivo afecta de manera notoria y rápida las propiedades emisoras del mismo.

Creemos que nuestros resultados proporcionarán, por un lado, la información necesaria para la óptima fabricación de películas del material CBP, actualmente uno de los anfitriones fosforescentes más ampliamente utilizados y, por otro lado, la información teórica y experimental para la selección de materiales, el diseño de la estructura de un dispositivo OLED tricapa de molécula pequeña y el análisis de rendimiento del mismo.

Finalmente, de acuerdo a la revisión bibliográfica que se realizó, se concluye que este estudio permitió obtener el segundo dispositivo OLED de molécula pequeña con emisión en verde en Colombia, fabricado por evaporación térmica en alto vacío. Sin embargo, este dispositivo supera las propiedades emisoras del primero realizado también en el laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, gracias al aprovechamiento de los resultados obtenidos en el primero y una consecuente mejor optimización del dispositivo emisor.

6.2. Recomendaciones

- Se recomienda profundizar sobre la degradación y cristalización del material CBP, para determinar a plenitud su influencia en las propiedades morfológicas y ópticas del mismo. Una vez estudiado esto, la investigación del encapsulado a materiales orgánicos para evitar el deterioro inminente, quedaría abierta.
- Este estudio sugiere investigar a fondo el material orgánico NPB como capa transportadora de huecos, encontrar los parámetros óptimos para su fabricación y realizar un estudio de degradación del mismo, ya que podría gozar de una morfología más estable que el material CBP.
- En cuanto a la fabricación de dispositivos OLED, vale la pena investigar a fondo la implicación de la variación de espesores en la eficiencia del mismo.

Bibliografía

- [1] Pedro Chamorro Posada, Jesús Martín Gil, Pablo Martín Ramos, and Luis Manuel Navas García. Fundamentos de la tecnología oled. 2008.
- [2] Rosana del Pilar Adames Prada. Dopado de semiconductores orgánicos con compuesto organometales de transición. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, 2016.
- [3] Ching W Tang and Steven A VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, 51(12):913–915, 1987.
- [4] JH Burroughes, DDC Bradley, AR Brown, RN Marks, K Mackay, RH Friend, PL Burns, and AB Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [5] Theodore L Brown, H Eugene LeMay Jr, Bruce E Bursten, and Julia R Burdge. *Química*. Pearson Educación, 2004.
- [6] Miriam Mas Montoya et al. Síntesis de nuevos sistemas heteroacénicos y estudio de su propiedades como semiconductores orgánicos para su aplicación en electrónica molecular. 2015.
- [7] M Bouhassoune, SLM Van Mensfoort, PA Bobbert, and Reinder Coehoorn. Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated gaussian disorder. *Organic Electronics*, 10(3):437–445, 2009.
- [8] Roberto Carlos Cabriales Gómez. Luminiscencia en polímeros semiconductores. *Ingenierías*, 7(23):12–16, 2004.
- [9] Woo Sik Jeon, Tae Jin Park, Sun Young Kim, Ramchandra Pode, Jin Jang, and Jang Hyuk Kwon. Ideal host and guest system in phosphorescent oleds. *Organic Electronics*, 10(2):240–246, 2009.
- [10] Boucar Diouf, Woo Sik Jeon, Ramchandra Pode, and Jang Hyuk Kwon. Efficiency control in iridium complex-based phosphorescent light-emitting diodes. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 2012.
- [11] Shih-Chun Lo, Nigel AH Male, Jonathan PJ Markham, Steven W Magennis, Paul L Burn, Oleg V Salata, Ifor DW Samuel, et al. Green phosphorescent dendrimer for light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 14(13-14):975–979, 2002.

- [12] Ting Zhang, Yunjing Liang, Jinling Cheng, and Jiuyan Li. A cbp derivative as bipolar host for performance enhancement in phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(4):757–764, 2013.
- [13] Yasuhiko Shirota, Kenji Okumoto, and Hiroshi Inada. Thermally stable organic light-emitting diodes using new families of hole-transporting amorphous molecular materials. *Synthetic metals*, 111:387–391, 2000.
- [14] Youtian Tao, Qiang Wang, Chuluo Yang, Qi Wang, Zhiqiang Zhang, Taotao Zou, Jingui Qin, and Dongge Ma. A simple carbazole/oxadiazole hybrid molecule: an excellent bipolar host for green and red phosphorescent oleds. *Angewandte Chemie*, 120(42):8224–8227, 2008.
- [15] Ho-Hsiu Chou and Chien-Hong Cheng. A highly efficient universal bipolar host for blue, green, and red phosphorescent oleds. *Advanced Materials*, 22(22):2468–2471, 2010.
- [16] Shenglan Zhang, Runfeng Chen, Jun Yin, Feng Liu, Hongji Jiang, Naien Shi, Zhongfu An, Cong Ma, Bin Liu, and Wei Huang. Tuning the optoelectronic properties of 4, 4'-n, n'-dicarbazole-biphenyl through heteroatom linkage: new host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic letters*, 12(15):3438–3441, 2010.
- [17] MAa Baldo, Sb Lamansky, PEc Burrows, MEb Thompson, and SRl Forrest. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*, 75(1):4–6, 1999.
- [18] Hidenobu Matsushima, Shigeki Naka, Hiroyuki Okada, and Hiroyoshi Onnagawa. Organic electrophosphorescent devices with mixed hole transport material as emission layer. *Current Applied Physics*, 5(4):305–308, 2005.
- [19] HaoYuan Li, Liang Chen, Juan Qiao, Lian Duan, DeQiang Zhang, GuiFang Dong, LiDuo Wang, and Yong Qiu. Experimental and theoretical study of the charge transport property of 4, 4'-n, n'-dicarbazole-biphenyl. *Science China Chemistry*, 55(11):2428–2432, 2012.
- [20] Yanping Wang, Qingcheng Liang, Jinying Huang, Dongge Ma, and Yurong Jiao. Investigation of the hole transport characterization and mechanisms in co-evaporated organic semiconductor mixtures. *RSC Advances*, 7(45):28494–28498, 2017.
- [21] Shaolong Gong, Xun He, Yonghua Chen, Zuoquan Jiang, Cheng Zhong, Dongge Ma, Jingui Qin, and Chuluo Yang. Simple cbp isomers with high triplet energies for highly efficient blue electrophosphorescence. *Journal of Materials Chemistry*, 22(7):2894–2899, 2012.
- [22] Vygintas Jankus, Chris Winscom, and Andrew P Monkman. The photophysics of singlet, triplet, and degradation trap states in 4, 4'-n, n'-dicarbazolyl-1, 1'-biphenyl. *The Journal of chemical physics*, 130(7):074501, 2009.
- [23] DY Kondakov, WC Lenhart, and WF Nichols. Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products. *Journal of Applied Physics*, 101(2):024512, 2007.

- [24] Germán Anibal Méndez Merchán et al. Características del tpbi como capa transportadora de electrones. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, 2016.
- [25] Haichuan Mu, Lu Rao, Weiling Li, Bin Wei, Keke Wang, and Haifen Xie. Electroluminescence dependence of the simplified green light organic light emitting diodes on in situ thermal treatment. *Applied Surface Science*, 357:2241–2247, 2015.
- [26] José María Albella Martín. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, volume 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [27] Lilia Martínez, Orlando ZELAYA, and Miguel AGUILAR. *Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc*. PhD thesis, Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional. DF, México, 2005.
- [28] Laura Elena Talavera, Mario Farías, et al. *El vacío y sus aplicaciones*. SEP, Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica, 1995.
- [29] Gil. Capote Rodríguez. *Producción, caracterización y aplicaciones de recubrimientos producidos por plasma /*. Universidad Nacional de Colombia,, Bogotá :, 1a. edición edition, 2015.
- [30] Wolfgang Brütting. *Introduction to the physics of organic semiconductors*. Wiley Online Library, 2006.
- [31] Germán A Rodrigo Molina. Crecimiento y caracterización de puntos cuánticos auto ensamblados usados en dispositivos electrónicos.
- [32] JA Venables, GDT Spiller, and M Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399, 1984.
- [33] MR Pérez. *Películas Orgánicas Delgadas Preparadas Mediante Diversos Métodos*. PhD thesis, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, 2005.
- [34] Arturo Edison Aparicio Guzmán et al. *Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en monocristales de Cu_3BiS_3 usados como capa absorbente en celdas solares*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia.
- [35] Universidad Nacional de Colombia. Equipos de laboratorio (perfilómetro, sem, espectrofotómetro). <http://ciencias.bogota.unal.edu.co/departamentos/fisica/servicios-de-extension/laboratorios-y-taller/>, 2017.
- [36] Eugene D Olsen. *Métodos ópticos de análisis*. Reverté, 1990.
- [37] F Yakuphanoglu, M Kandaz, MN Yaraşır, and FB Şenkal. Electrical transport and optical properties of an organic semiconductor based on phthalocyanine. *Physica B: Condensed Matter*, 393(1-2):235–238, 2007.
- [38] J Tauc. Optical properties of solids ed f abeles. *North-Holland Publ. Co*, 277:153, 1972.

- [39] AM Pérez González, C Santiago Tepantlán, and F Renero Carrillo. Propiedades ópticas de películas delgadas de cdse obtenidas por rocío pirolítico. *Revista mexicana de física*, 52(3):263–266, 2006.
- [40] Huda Abdullah, S Selmani, MN Norazia, PS Menon, S Shaari, and CF Dee. Zn: Sn deposition by sol-gel method: effect of annealing on the structural, morphology and optical properties. *Sains Malaysiana*, 40(3):245–250, 2011.
- [41] Taymour A Hamdalla, Taha A Hanafy, and Ashraf E Bekheet. Influence of erbium ions on the optical and structural properties of polyvinyl alcohol. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 2015.
- [42] HM Ali. Characterization of a new transparent-conducting material of zno doped ito thin films. *physica status solidi (a)*, 202(14):2742–2752, 2005.
- [43] NM Khusayfan and MM El-Nahass. Structural and optical characterizations of thin organic films of thioindigo. *Ukrainian journal of physical optics*, (17,N.1):10–20, 2016.
- [44] M Di Giulio, G Micocci, R Rella, P Siciliano, and A Tepore. Optical absorption of tellurium suboxide thin films. *physica status solidi (a)*, 136(2), 1993.
- [45] Karem Yoli Tucto Salinas. Determinación de las constantes ópticas y el espesor de películas delgadas semiconductoras depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia sobre substratos ligeramente absoorbentes en la región visibles. 2013.
- [46] Fabian Ricardo Carvajal Córdoba et al. Fabricación, estudio y caracterización de capas emisoras para su posible uso en diodos orgánicos emisores de luz (oled). Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, 2017.
- [47] Ja-Hyun Im, Kwan-Hee Lee, and Seoung-Yoon Ryu. Organic light emitting display with organic capping layer having a specific refractive index, April 15 2014. US Patent 8,698,395.
- [48] Amin Salehi, Ying Chen, Xiangyu Fu, Cheng Peng, and Franky So. Manipulating refractive index in organic light-emitting diodes. *ACS applied materials & interfaces*, 10(11):9595–9601, 2018.
- [49] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1996.
- [50] Dong-Kyun Seo and Roald Hoffmann. Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 102(1-6):23–32, 1999.
- [51] Yu Liu, Masayoshi Nishiura, Yue Wang, and Zhaomin Hou. π -conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(17):5592–5593, 2006.
- [52] Chihaya Adachi, Marc A Baldo, Mark E Thompson, and Stephen R Forrest. Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 90(10):5048–5051, 2001.

-
- [53] Thomas D Anthopoulos, Jonathan PJ Markham, Ebinazar B Namdas, Ifor DW Samuel, Shih-Chun Lo, and Paul L Burn. Highly efficient single-layer dendrimer light-emitting diodes with balanced charge transport. *Applied Physics Letters*, 82(26):4824–4826, 2003.