



Universidad de Valencia

INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR

Programa de doctorado: Nanociencia y Nanotecnología Molecular

Hicham Brine

PhD THESIS:

Hybrid organic-inorganic Light Emitting Diodes

Supervised by:

Dr. Hendrik Jan Bolink

Dr. HENDRIK JAN BOLINK, Investigador Contratado por la Fundación General de la Universidad de Valencia,

CERTIFICA:

Que el trabajo que presenta D. Hicham Brine en esta memoria, con el título: “Hybrid organic-inorganic Light Emitting Diodes” ha sido realizado bajo mi dirección en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de doctor en Química, expedo el presente documento.

Dr. Hendrik Jan Bolink

En Valencia a 18 de septiembre de 2012

Agradecimientos

Una vez finalizado mi tesis doctoral, tengo la obligación de enfrentarme al capítulo más complicado, que no es otro que el de los agradecimientos. He de sintetizar en unas breves líneas mi más sentida y sincera gratitud hacia las personas que me han ayudado. Sin ellas, hubiese sido del todo imposible afrontar con éxito la elaboración de este proyecto, en la que tanta ilusión he puesto.

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Agradecer hoy y siempre a mi familia porque a pesar de no estar presentes físicamente, se que procuran mi bienestar desde mi país, Marruecos, y está claro que si no fuese por el esfuerzo realizado por ellos, mis estudios no hubiesen sido posible. A mis padres, mis hermanos, porque a pesar de la distancia, el ánimo, apoyo y alegría que me brindan me dan la fortaleza necesaria para seguir adelante.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. HENDRIK JAN BOLINK por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte incomparable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de

esta tesis.

Desde estas líneas pretendo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Eugenio Coronado, por darme la oportunidad de unirme a su grupo (UIMM).

A mis queridos compañeros, Alejandra, Toni, Dani, Sonsoles, Olga, Ana, Jorge, Angel, Cristina, Takeo y Mauri, algunos de los cuales ya han emprendido otros caminos y con quienes he compartido los mejores y peores momentos de estos años, debo agradecerles que a pesar de lo difícil del camino han conseguido que sólo las risas acompañen nuestro trabajo diario. También quiero dar las gracias a Michele, amigo y compañero, por la disposición que ha tenido siempre conmigo para ayudarme en todo lo posible. Para todos los miembros del UIMM: profesores, doctorandos y personal administrativo, vayan también mis más sinceros agradecimientos.

A mis mejores amigos, Prof. Salah-Eddine Stiriba, Abdelaziz Hammaoui, Abdelmajid Rejeb, y a todos los miembros de la asociación al Bayan y del CCIV.

Considero que todo aquel que ha tenido alguna relación conmigo durante el desarrollo de esta tesis merece mi total agradecimiento. Si alguna de las personas que han pasado por mi vida en estos últimos años no se encontrara en estas líneas espero que no se sienta ofendida por ello, ya que puede estar segura de que responde a uno de mis habituales despistes.

Por último, debo agradecer al tribunal y a los revisores de esta tesis, Prof. Enrique Ortí Guillén, Profa. María Angeles Hernández Fenollos, Profa. Marta Pérez Morales, Prof. Miguel Clemente León, Dr. Veenstra Siebfried Christiaan, Dr. Katsuyuki Morii, por haberse tomado el tiempo de leer y entender este trabajo. Sin su colaboración desinteresada este trabajo no hubiera pasado de la ponencia al acto.

Contents

Contents	7
1 Introduction	11
1.1 Introduction	11
1.2 Basic Properties of Organic Semiconductors	13
1.3 Organic Light-Emitting Diodes	14
1.4 Electroluminescent Processes	16
1.5 Efficiency of OLEDs	18
1.6 Why hybrid organic-inorganic light-emitting diodes?	20
1.7 Device fabrication and measurements	23
1.8 Aim of this thesis	25
Bibliography	27
2 Ionically Assisted Charge Injection in HyLEDs	31
2.1 Introduction	32
2.2 Experimental Section	33
2.3 Device measurement and discussion	35
2.4 Conclusions	39
Bibliography	41

3	New HyLEDs Architecture	43
3.1	Introduction	44
3.2	Experimental Section	46
3.3	Results and discussion	47
3.4	Conclusions	50
	Bibliography	51
4	Phosphorescent Hybrid Organic-Inorganic Light Emitting Diodes	53
4.1	Introduction	54
4.2	Experimental Section	56
4.3	Results and discussion	57
4.4	Conclusions	61
	Bibliography	63
5	Zinc oxide nanocrystals as electron injecting building blocks for plastic light sources	65
5.1	Introduction	66
5.2	Experimental section	67
5.3	Results and discussion	67
5.4	Conclusions	76
	Bibliography	79
	Summary	83
6	versión en español “resumen”	85
	Bibliography	121
	resumen	127

<i>CONTENTS</i>	9
List of Figures	131
List of Tables	137
list of Abbreviations	139
list of publications	141
index	143

Chapter 1

Introduction

1.1 Introduction

Almost all living beings on our planet including humans have always been intrigued by light. The benefits of the invention of different light sources by men are priceless. Most of the artificial light sources used today are invented in the past two centuries and are used all over the world, every day, in almost every public or private space. The different light sources used today include: the incandescent light bulb, the halogen lamp, the fluorescent tube, inorganic Light Emitting Diodes (LEDs) etc. Even though the above light sources are the most used ones, knowing today's demands for energy savings, there is place for newly arising technologies to develop a more efficient light source.

In general, organic materials are compounds with a sequence of carbon atoms as backbone. Originally these carbon-based materials were considered as being insulating. In the 1950s, photoconductivity was reported for the first time in organic crystals such as anthracene and naphthalene [1,2]. The main breakthrough for organic electronics, however, took place in 1977 when Shirakawa, MacDiarmid and Heeger demonstrated that the conductivity of conjugated polymers could be varied

over the full range from insulator to metal by chemical doping [3]. Since then, remarkable progress has been made in synthesizing conjugated polymers and organic small molecules, in understanding their properties, and in developing them for use in electronic and optical devices.

One of the new lighting technologies that emerged during the past two decades which has the potential of becoming more energy-efficient than the existing light sources is the Solid State Lighting technology of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). The available data about OLEDs and technical projections indicate that the amount of energy needed to generate the same amount of light can be eventually reduced by up to 50%. In consequence of the savings, less consumed energy would amount to less produced energy and, therefore, less pollution of water and air. According to the latest estimates, the use of electricity may be reduced by 50% by the year 2020, sparing the atmosphere some 45 million tons of carbon emissions annually. The potential savings also depends on how quickly and to what extent these developments occur. Therefore, the introduction of OLEDs as sources of light for lighting applications will cause a major paradigm shift in the lighting industry. OLED research has achieved, in terms of device efficiency levels that surpass incandescent lighting and approach fluorescent lamps [4].

Behind the enormous research and the commercialization of OLEDs – based display in several applications, the production costs need to be considerably reduced in order to guarantee a successful entrance of this new technology in the lighting market. State of the art OLEDs rely on multilayer architectures prepared by subsequent high vacuum evaporation of the organic films. These techniques are not difficult to implement for large area production and contribute to increase the overall device cost. From this point of view, polymer light emitting diodes (PLEDs) have attracted great attention because they can be processed from solution with traditional printing techniques and coating (flexography, inkjet, dip-coating, gravure,

doctor blade, etc.), allowing for low cost, large area device production. Moreover, in order to improve the device performances, low work-function metals like Ba, Ca, and Mg are commonly used as cathodes in OLEDs. These materials are intrinsically reactive towards oxygen and moisture and thus devices need to be encapsulated to avoid fast degradation and enhance the lifetime. Metal oxides hold, in principle, the promise of good charge injection as they combine properties, such as high transparency, low resistance and air stability. Recently, reports were made concerning the use of metal oxides as charge injection layers in organic optoelectronic devices such as OLEDs, solar cells and transistors [5, 6]. They range from ultra-thin layers on the anode side to nano-structured layers on the cathode side of the devices. The most attractive application of metal oxide in OLEDs is their use as electron injection materials in hybrid organic inorganic light emitting devices (HyLEDs). The use of unreactive metal oxides as the electron injection contact is appealing as this would allow the preparation of OLEDs having non or a simple encapsulation. Moreover, HyLEDs rely on polymer as active organic materials and thus they are compatible with standard solution processing techniques. Both these aspects would considerably lower the final cost of the device and for this reason HyLEDs have recently attracted considerable interest.

1.2 Basic Properties of Organic Semiconductors

The nature of bonding in organic semiconductors is fundamentally different from their inorganic counterparts. Organic molecular crystals are van der Waals bonded solids implying a considerably weaker intermolecular bonding as compared to covalently bonded semiconductors like Si or GaAs. The consequences are seen in mechanical and thermodynamic properties like reduced hardness or lower melting point, but even more importantly in a much weaker delocalization of electronic wavefunctions among neighbouring molecules, which has direct implications for optical

properties and charge carrier transport. The situation in polymers is somewhat different since the morphology of polymer chains can lead to improved mechanical properties. Nevertheless, the electronic interaction between adjacent chains is usually also quite weak in this class of materials.

1.3 Organic Light-Emitting Diodes

Although the first EL from organic materials was reported in 1953 [7,8], it was only in 1987 that the first efficient organic light-emitting diode (OLED) comprising a bilayer heterojunction structure was demonstrated [9]. For the first time a reasonable brightness was achieved from an organic light-emitting device when a voltage below 10 V was applied. Shortly afterwards, in 1990, green-yellow EL was obtained from the conjugated polymer poly(phenylene vinylene) (PPV) (Figure 1.1), in a single layer device structure [10]. Since then, there has been an increasing research activity in the field of organic electroluminescent devices. Considerable effort has been put into the design of new materials and the improvement of color purity, luminescence efficiency and device stability [11, 12]. Today, one has succeeded in solving most critical issues and the first OLED applications are already commercially available. In the future, OLEDs may play an important role in flat panel displays and ambient lighting [13].

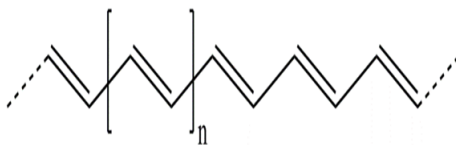


Figure 1.1: poly(phenylene vinylene) (PPV).

A traditional multiple layer structure of OLED, consists of two organic layer sandwiched between two electrodes (Figure 1.2a). A transparent indium-tin-oxide

(ITO) and metal play a role of anode and cathode respectively. The two organic layers in the OLEDs are the hole transporting layer (HTL) and the electron transporting layer (ETL). The interfacial contact between these two layers provides an efficient site for the recombination of the injected electron and holes pairs and results in electroluminescence. An additional emissive layer (EML) can be inserted between the hole transporting layer and electron transporting layer to provide the sites for hole-electron recombination (Figure 1.2b). The hole and electron transport layer can be optimized independently so that the hole current and electron current can be balanced. The emissive color can be changed according to different emissive organic material in the emissive layer. When voltage is applied between the anode

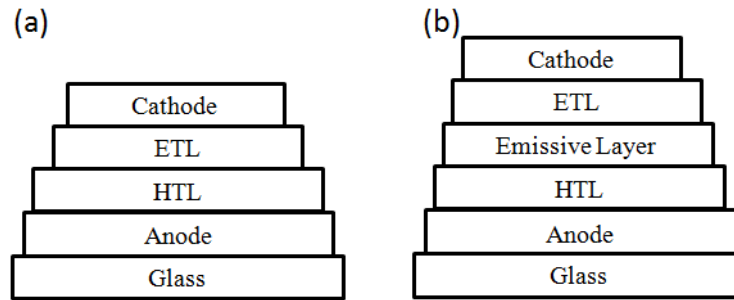


Figure 1.2: the structure of a standard (a) bi-layer and (b) tri-layer OLED.

and cathode, hole would be injected from the anode to the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the hole transporting layer while electrons would be injected from cathode to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of electron transporting layer. Under the influence of applied electric field, the injection holes and electrons migrate through the HTL and ETL respectively. The electrons and holes recombine at the HTL/ETL interfaces with the creation of exciton, as shown in Figure 1.3a. The simple bi-layer structure can be modified to a tri-layer structure, in which an emissive layer (EML) is introduced between the HTL and ETL to function primarily as the site for hole-electron recombination and thus electroluminescence,

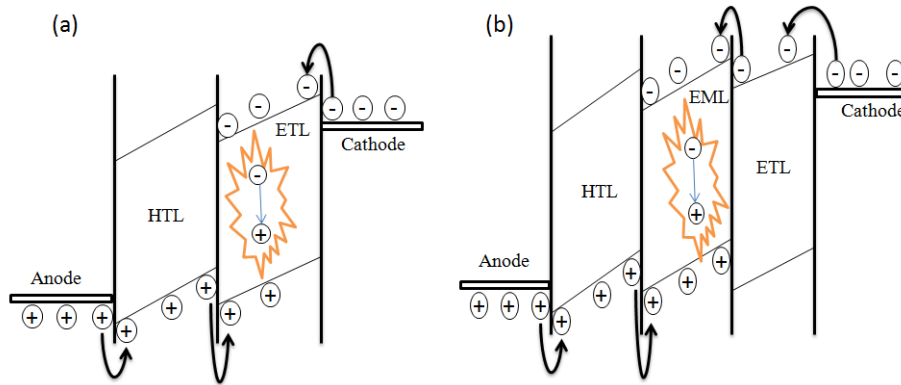


Figure 1.3: Simple energy level diagram (a) bi-layer and (b) tri-layer OLED.

as shown in Figure 1.3b. current, most efficient OLEDs have additional layers enhance charge injection transport, and exciton formation. In these OLEDs up to , 6 layers are employed to achieve white light emission.

1.4 Electroluminescent Processes

The electroluminescent processes in organic light emitting device include charge carrier injection, charge carrier transport, exciton formation and light emission due to exciton decay.

The electronic structure of organic thin films can be described by using the ionization potential and electron affinity. The ionization potential is the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the organic material and the electron affinity is the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the organic material. By assuming a common vacuum level, the electronic structure at a metal/organic interface can be constructed from the energy band diagram of two materials.

The injection barrier at the anode/organic interface is the energy difference between the HOMO of the organic material and the Fermi level of the anode. Similarly, the

injection barrier at the cathode/organic interface is the energy difference between the LUMO of the organic material and the Fermi level of cathode. The two possible mechanisms of carrier injection are Schottky thermal injection [14] and Fowler-Nordheim tunneling injection [15]. When the carriers inject from the electrode, it transports towards the opposite electrode under the influence of electric field. The two parameters relate to carrier transport property are charge carrier density and mobility. When the injection current density exceeds the intrinsic charge density with the application of electric field, the injected charge carriers form space charge near the organic/electrode interface because of low carrier mobility. The current density is governed by the space charge limited current (SCLC) [15].

Injected electrons and holes drift under the effect of an external applied field, and finally recombine through coulombic capture within the organic layer, forming excitons in neutral bound excited states. Excitons can either be of singlet or triplet character, in which singlet excitons are spin antisymmetric with spin quantum number 0 ($S=0$). While triplet excitons are spin symmetric with spin quantum number 1 ($S=1$). since molecular ground state is also spin antisymmetric, only singlet excitons fluoresce, while triplet excitons give non-radiative decay and dissipated the energy to the crystal lattice as heat energy in most organic molecules. According to spin statistics, three times more triplet excitons than singlet excitons are produced, such that the creation probabilities of singlets and triplets are $\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ respectively [12, 16]. The calculation of efficiency limit fluorescence EL materials is therefore given by the singlet fraction. The statistical upper limit of the electrofluorescent internal quantum efficiency is thus only 25%.

1.5 Efficiency of OLEDs

Quantum efficiency

The external EL quantum efficiency $n_\phi(ext)$ is defined by the ratio of the number of emitted photons outside the device divided by the number of charge carriers injected into the device. It is expressed by

$$n_\phi(ext) = n_\phi n_{ext}$$

Where $n_\phi(ext)$ is the internal EL quantum efficiency and n_{ext} is approximately evaluated by using the refractive index of the emissive medium

$$n_{ext} = \frac{1}{2n^2}$$

the internal EL quantum efficiency $n_\phi(ext)$ is defined by the number of photons within a device divided by the number by the number of injected charge carrier. It is expressed by

$$n_\phi(ext) = \gamma n_r \phi_f$$

Where γ is the charge-balance factor, n_r is the efficiency of production for singlet excitons and ϕ_f is the ratio of radiative transition from the singlet excitons. Figure 1.4 shows the process from charge recombination to light emission.

Luminous efficiency

Luminous current efficiency (η_L) and luminous power efficiency (η_P) are two important efficiencies employed in quantifying the fundamental emission properties of OLEDs [17]. The luminous current efficiency is defined as the ratio of luminous intensity to electrons injection, with a unit of candelas per ampere (cd/A):

$$\eta_L = \frac{A \times L}{I} \text{ (cd/A)}$$

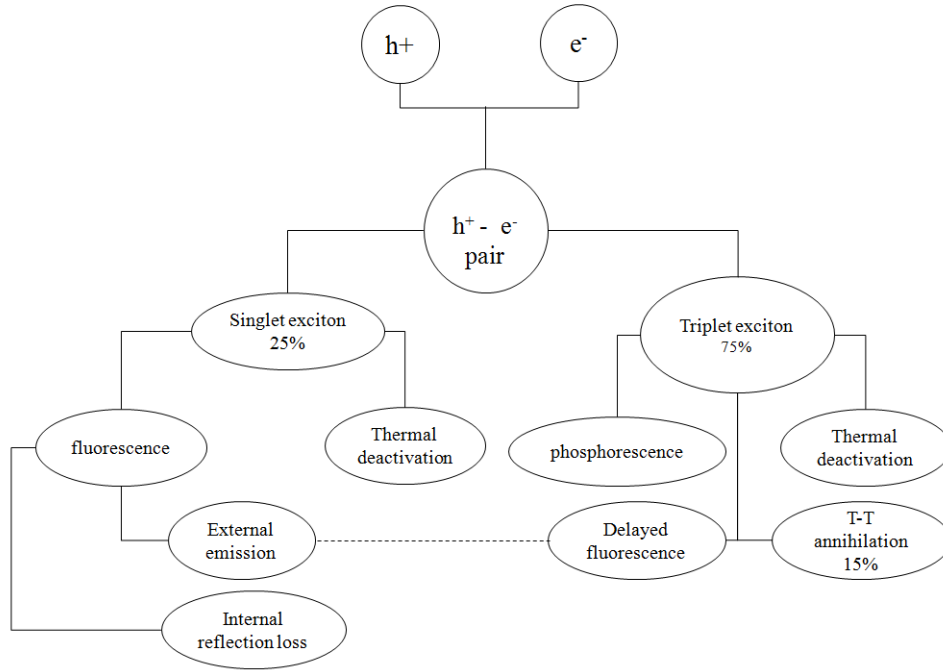


Figure 1.4: schematic representation showing electro luminescence processes.

Where A is the device active area (m^2), L is the luminance of the device (cd/m^2), and I is the current flowing through the device (A).

To interpret the power dissipated by OLEDs, luminous power efficiency (η_P) is another frequently used parameter, which is defined as the ratio of luminous power emitted in the forward direction to the total electrical power essential to drive the device at a specific voltage, and the unit is lumens per watt (lm/w):

$$\eta_P = \frac{L_P}{I \times V} \text{ (lm/w)}$$

Where L_P refers to the luminous power (lm), V is the voltage (V), and I is the corresponding current passing (A).

1.6 Why hybrid organic-inorganic light-emitting diodes?

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have been the topic of intense research and are among the most advanced technology in the emerging field of organic electronics [9, 18, 19]. The key characteristics of OLEDs are their self-emitting property, high luminous efficiency associated with low power consumption, wide viewing angle, high contrast and fast switching speed. Red, green and blue OLEDs have been prepared and employed in the production of small size displays. Reports of efficient white emission has also triggered interest towards this technology for application in solid state lighting [4, 20, 21]. The most efficient OLEDs are obtained with multilayered structures using small molecular weight organic semiconductors and obtained by subsequent evaporation using high vacuum [10]. The advantage of solution-processed light-emitting diodes (such as polymer OLEDs, PLEDs) lies in the possibility of processing the active organic materials with low-cost, large area, coating or printing techniques. In this way, electronic devices could be manufactured using web-processing technologies on flexible substrates, leading to a new generation of unconventional electronics with unique form factors and novel applications. An important limitation for the market entrance of OLEDs is related to their intrinsic low environmental stability, requiring the devices to be rigorously encapsulated in order to enhance their lifetime. This factor affects directly the final cost of the device, limiting the competitiveness of OLEDs especially for lighting technologies. With these premises, it is clear that the development of air stable, solution processable organic electroluminescent devices would boost the entrance of this technology in the market.

The standard structure for OLEDs (Figure 1.5a) comprises an indium tin oxide (ITO) anode, a hole injection layer (HIL), very often the poly(3, 4 ethylenedioxythio-

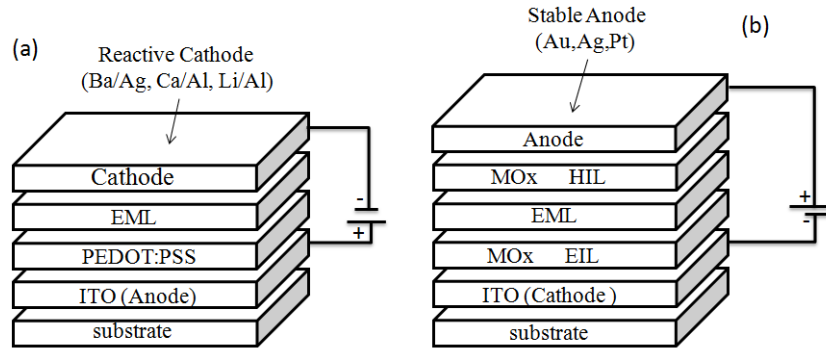


Figure 1.5: Schematic of: (a) General OLED structure where the (EML) is sandwiched in between a PEDOT: PSS (HIL) deposited on top of the ITO anode and a low-workfunction cathode. (b) HyLED architecture with the EML sandwiched in between a metal oxide (MOx) (EIL) deposited on top at an ITO cathode and a MOx (HIL) covered with a high workfunction (stable) metal anode.

phene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS), a light emitting layer or multi-layer and a metallic cathode. One of the key factors determining the efficiency of OLEDs is the charge injection from the conducting electrodes to the organic semiconductors. Recently, an interesting approach has been reported that utilizes metal oxides as efficient electron injection contacts in inverted OLEDs [22, 23]. In these hybrid organic-inorganic light emitting diodes (HyLEDs) (Figure 1.5b), the configuration is inverted with respect to OLEDs and an n-type metal oxide thin film is deposited onto the transparent electrode (ITO) and used as the electron injection layer (EIL). The electron injection takes place from the ITO through the metal oxide conduction band (CB) to the LUMO of the organic material. Finally, a high work function and air-stable metal (like Au, Ag or Pt) is used as the anode, avoiding the use of reactive metals. Frequently, a metal oxide with a very up conduction band is deposited in between the organic semiconductor and the metal to facilitate the hole injection. The use of a metal oxide as the EIL is appealing as this would allow the preparation

of OLEDs having no or only a simple encapsulation, hence significantly simplifying the devices. Figure 1.6 shows the scheme of the energy levels of a simple single

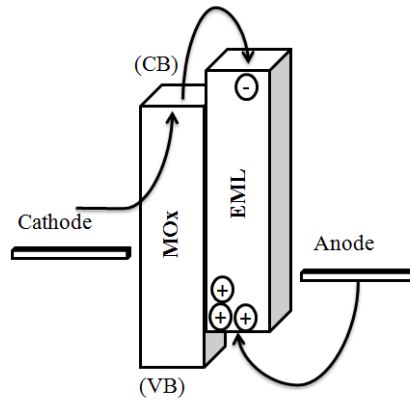


Figure 1.6: Scheme of the energy levels of the materials involved in a simple single layer HyLED.

layer HyLED, upon applying a bias, electrons are injected from the cathode ITO through the conduction band of the metal oxide into the LUMO of the emitting material (EML). From the anode holes are injected into the (HOMO) and migrate under the effect of the applied field towards the cathode. The metal oxide is, in a first approximation, a hole blocking layer. Thus, holes accumulate at the metal oxide interface, building up a strong interfacial field due to the charge confinement on a very thin region. The primary effect of this field is the enhancement of the electron injection from the ITO to the EML layer and thus exciton formation and electroluminescence. But at the same time it lowers the space charge limitation for the hole current, consequently raising the hole concentration and thus the current density through the device.

1.7 Device fabrication and measurements

Fabrication and characterization of HyLEDs were made inside a clean-room ISO 7 10000 which guarantees the presence of less than 353,000 particles with a size larger than $0.5 \mu\text{m}$ per m^3 (Figure 1.7).



Figure 1.7: clean-room of the class ISO 7 10000 with glove box, located in the Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL) in Valencia.

A typical HyLED structure, composed by an ITO cathode, a metal oxide EIL, a thin light emitting polymer (LEP) film, a HIL and a gold anode, is depicted in figure 1.5b. Indium tin oxide (ITO)-coated glass plates were patterned using conventional photolithography (obtained from Naranjosubstrates). The substrates were extensively cleaned using sonification in subsequently water-soap, water and 2-propanol baths. After drying, the substrates were placed in a UV-ozone cleaner (Jelight 42-220) (figure 1.8a) for 20 minutes in order to deeply clean the surface and improving the following coating processes.

The metal oxide layers were obtained by spray pyrolysis (figure 1.9) or spin-coating (figure 1.8b). After a proper annealing step, depending on the nature of the metal oxide, a thin layer (70-100 nm) of a light emitting polymer (LEP) was



Figure 1.8: Picture of (a) the UV-Ozone cleaning device and of (b) the Suss Micro Tec spin coating system.

spin-coated on top of the metal. Before spin coating the solutions were filtered over a $0.20\ \mu\text{m}$ PTFE filter. After spin coating, the thin films were dried and transferred into a high vacuum chamber integrated in an atmosphere ($< 0.1\ \text{ppm}\ O_2$ and H_2O) glovebox. The HIL (mostly MoO_3) and the anode were thermally evaporated from boron nitride or tungsten

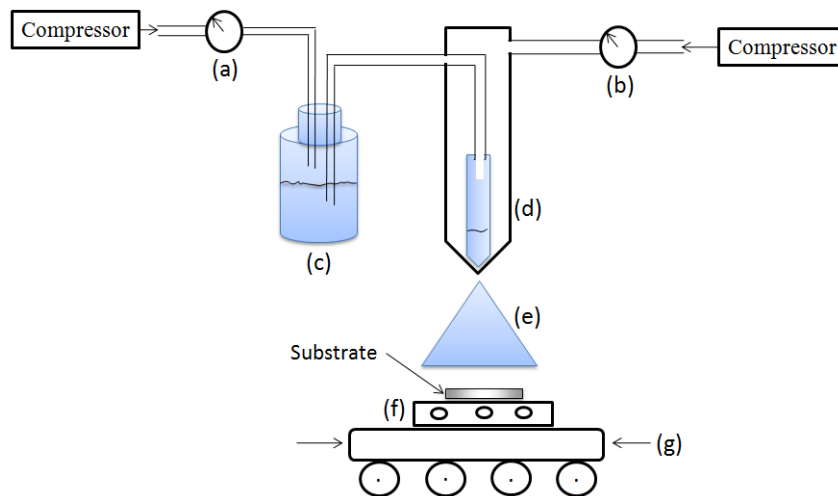


Figure 1.9: Scheme of the spray pyrolysis system assembled in our laboratory, showing its main components: (a),(b) Pressure controller, (c) Precursor solution, (d) cone-jet spray head, (e) Spray Nozzle, (f) The sample holder and heating block, (g) the Sliding table.

crucible, respectively, under a base pressure of 10^{-6} mbar. Gold serves as the

anode and as an optical mirror to enhance the unidirectional illumination of the device. The top contacts were evaporated through a shadow mask to define the active area of the device. The film thickness evolution is controlled in real time through a quartz crystal microbalance placed closed to the substrates. The thickness



Figure 1.10: picture of the Ambios Technology surface profilometer XP-1.

of all the layers was determined using an Ambios XP-1 profilometer (figure 1.10), with a vertical resolution of 1.5 nm. Electroluminescence was detected using a Si-photodiode coupled to a Keithley 6485 picoamperometer. The photocurrent was calibrated using a Minolta LS100 luminance meter. External quantum efficiencies (EQE) were determined using an integrated sphere coupled to an UDT instruments S370 Optometer. An Avantes luminance spectrometer was used to measure the EL spectrum.

1.8 Aim of this thesis

HyLEDs are inverted OLEDs that employ air-stable metal oxides as the charge injection contacts. They are emerging as a potential competitor to standard OLEDs, thanks to their intrinsic air stable electrodes and solution processability, which could result in low-cost, large area light-emitting device. The main goal of this thesis is to increase the efficiency of these devices.

In the following chapters four strategies to enhance the efficiencies of HyLEDs are

presented. In chapter 2, the enhancement of the electron injection is achieved through the insertion of a thin interlayer of an ionic polymer in between the metal oxide and the light emitting polymer. In chapter 3 it is shown how the efficiency can be greatly improved by choosing metal oxides with appropriate energy bands able to confine the holes in the organic layer. The use of triplet emitters resulting in high efficiency HyLEDs is demonstrated in chapter 4. Finally, the use of solution-processed metal oxide nanocrystals in the absence of any thermal treatment the preparation of the first bright flexible HyLEDs is demonstrated in chapter 5, showing how this novel class of devices can be a competitor to solution processed OLEDs.

Bibliography

- [1] H. Mette and H. Pick *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 134, pp. 566–575, 1953.
- [2] R. G. Kepler *Phys. Rev.*, vol. 119, pp. 1226–1229, Aug 1960.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1098–1101, Oct 1977.
- [4] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo *Nature*, vol. 459, no. 7244, pp. 234–238, 2009.
- [5] B. O'Regan and M. Gratzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio₂ films,” *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [6] J. Robertson, “High dielectric constant gate oxides for metal oxide si transistors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 2, p. 327, 2006.
- [7] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux *J.Chim.Phys*, vol. 50, p. 64, 1953.
- [8] A. Bernanose and M. Comte *J.Chim.Phys*, vol. 50, p. 261, 1953.
- [9] C. W. Tang and S. A. VanSlyke *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.

- [10] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [11] L. Hung and C. Chen *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 39, no. 5–6, pp. 143 – 222, 2002.
- [12] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck *Nature*, vol. 397, no. 6715, pp. 121–128, 1999.
- [13] F. So, J. Kido, and P. Burrows *Mater. Res. Soc. Bull*, vol. 33, pp. 663–669, 2008.
- [14] W. Schottky *Die Naturwissenschaften*, vol. 26, no. 52, p. 843, 1938.
- [15] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. New York, 1981.
- [16] Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, and J. L. Brédas *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 131–134, Jan 2000.
- [17] S. Forrest, D. Bradley, and M. Thompson *Advanced Materials*, vol. 15, no. 13, pp. 1043–1048, 2003.
- [18] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest *Nature*, vol. 440, no. 7086, pp. 908–912, 2006.
- [19] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1233–1271, 2007.
- [20] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai *Science*, vol. 267, no. 5202, pp. 1332–1334, 1995.

- [21] B. D'Andrade and S. Forrest *Advanced Materials*, vol. 16, no. 18, pp. 1585–1595, 2004.
- [22] K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 18, p. 183510, 2006.
- [23] S. Haque, S. Koops, N. Tokmoldin, J. Durrant, J. Huang, D. Bradley, and E. Palomares *Advanced Materials*, vol. 19, no. 5, pp. 683–687, 2007.

Chapter 2

versión en español “resumen”

1 Introducción

1.2 Introducción

Casi todos los seres vivos en nuestro planeta, incluyendo los seres humanos , siempre se han sentido atraídos por la luz. Desde el principio de la existencia, el hombre se ha esforzado por encontrar sistemas que sustituyan la luz solar en las horas de oscuridad o en lugares donde escaseaba. Fruto de esta inquietud ha sido la aparición de una serie de elementos que, desde el descubrimiento del fuego hasta las distintas modalidades de lámparas eléctricas conocidas hoy en día, han ido marcando etapas en el desarrollo de fuentes de luz artificial.

La mayoría de las fuentes de luz artificial utilizado en la actualidad se inventó en los dos últimos siglos y se utilizan en todo el mundo, cada día, en casi todos los espacios públicos o privados. Las fuentes de luz diferentes utilizado en la actualidad incluyen: la bombilla de luz incandescente, la lámpara halógena, el tubo fluorescente, lámparas de bajo consumo (Fluorescentes compactas electrónicas), diodos inorgánicos emisores de luz (LED), etc. A pesar de que las fuentes de luz citadas arriba son las más utilizadas hay lugar para las nuevas tecnologías, que surgen para

desarrollar una nueva fuente de luz más eficiente.

Los materiales orgánicos han sido considerados tradicionalmente como aislantes hasta que a finales de los años 50 se demostró una débil conductividad eléctrica en moléculas orgánicas [?]. La situación cambió cuando, en 1977, Chiang et al [?]. descubrieron un significativo aumento de 11 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica de un polímero al introducir un halógeno en poliacetileno (PPV) (Figura 6.1). Este descubrimiento, llevó a Heeger, MacDarmid y Shirakawa a la consecución del premio Nóbel de Química en el año 2000 por sus contribuciones en polímeros conductores.



Figure 2.1: poliacetileno (PPV).

Durante los años 60, había sido referida la electroluminiscencia controlada por corriente en directa a partir de un monocristal de antraceno, en los trabajos de Pope et al [?]. y Helfrich y Schneider [?], No obstante, por aquellas fechas, la aplicación a diodos orgánicos emisores de luz (OLED's) se consideraba poco realista debido al alto voltaje de funcionamiento (mayor de 100 V para conseguir una luminiscencia razonable) necesario para inyectar cargas en el cristal orgánico. Un gran avance se produjo en 1987 cuando Tang et al [?]. publicaron dispositivos bicapa basados en películas moleculares de bajo peso molecular depositadas por evaporación, que consistían en una capa de transporte de huecos a base de una diamina aromática y una capa emisora de tris(8-hidroxiquinoleína) aluminio (Alq_3), que generaban una electroluminiscencia mayor de 1000cd/m^2 para un voltaje de operación menor de 10V. Este diseño bicapa se ha convertido en un hito y constituye la estructura prototipo en OLED's. La demostración por Burroughes et al [?], en 1990, de la electroluminiscen-

cia en polímeros conjugados fue decisiva para alentar la investigación y el desarrollo en electroluminiscencia orgánica. Los datos disponibles sobre OLED's y proyecciones técnicas indican que la cantidad de energía necesaria para general la misma cantidad de luz puede ser eventualmente reducida hasta en un 50%. Además del ahorro energético, la energía consumida equivaldría a una menor energía producida y, por consiguiente, menos contaminación de agua y aire. Según las últimas estimaciones, el uso de la electricidad se podría reducirse en un 50 % hasta el año 2020, disminuyendo la emisión de CO_2 a la atmosfera de unos 45 millones de toneladas al año. En los últimos años, la eficiencia y la estabilidad de los dispositivos moleculares electroluminiscentes empieza a ser una seria alternativa para sustituir a los dispositivos preparados por las técnicas inorgánicas convencionales. Los OLED's más eficientes y estables se basan en una arquitectura multi-capa de moléculas con bajo peso molecular preparadas por evaporación a alto vacío. Para obtener una buena inyección de electrones, los OLED's utilizan electrodos que son muy sensibles al aire y esto implica tener que encapsularlos para protegerlos del aire. Normalmente la encapsulación aumenta bastante el coste final del producto, esto da lugar a la búsqueda de nuevos materiales estables y adecuados para su uso como cátodo en OLED, y hasta ahora esto sigue siendo un gran obstáculo para esta línea de investigación.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es la utilización de óxidos metálicos en una nueva alternativa de OLEDs denominada HyLEDs (diodos híbridos orgánicos- inorgánicos emisores de luz, del inglés (hybrid organic-inorganic light emitting Diodes). los óxidos metálicos se usan como capas de inyección de electrones, debido a sus ventajas, son materiales intrínsecamente estable, transparente y cuyas propiedades pueden ser modificadas químicamente y físicamente, y pueden ser procesados desde disolución, y utilizados a gran escala y sin necesidad de encapsulación y con producción a bajo coste.

1.2 Estructura básica de OLED y el principio de funcionamiento

La estructura de capas múltiples de OLED tradicional, se compone de dos capas orgánicas entre dos electrodos (Figura 6.2a). Una capa transparente de oxido de indio dopado con estaño (ITO) y una capa de metal, los cuales desempeñan el papel de ánodo y cátodo, respectivamente. Las capas orgánicas en los OLED's son,

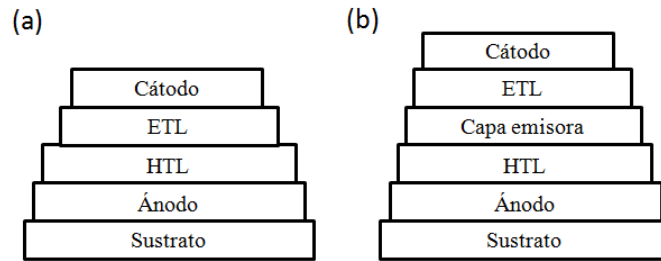


Figure 2.2: la estructura de un estándar OLED (a) bicapa y (b) de tres capas.

la capa transportadora de huecos (HTL) y la capa transportadora de electrones (ETL). El contacto interfacial entre estas dos capas proporciona una zona eficiente para la recombinación de los pares electrón-hueco y como consecuencia, la electroluminiscencia. Se puede insertar una capa emisora (EML), entre HTL y ETL para mejorar la recombinación electrón-hueco (Figura 6.2b). El transporte de huecos y de electrones se puede optimizar de forma independiente, y así mejorar el equilibrio entre la corriente de huecos y electrones. Se pueden obtener diferentes emisiones de color dependiendo del material orgánico elegido en la capa emisora. Al aplicar tensión entre el ánodo y el cátodo, el hueco se inyecta desde el ánodo al orbital molecular más alto (HOMO) de la capa de transportadora de huecos, mientras que los electrones se inyectan desde el cátodo al nivel más bajo desocupado del orbital molecular (LUMO) de la capa transportadora de electrones. Bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado, los huecos y electrones migran a través de las capas HTL y ETL. Los electrones y huecos se recombinan en las interfaces HTL / ETL

con la creación del excitón, como se muestra en la figura 6.3a. La estructura bi-capa puede ser modificada para obtener una estructura de tres capas, introduciendo otra capa emisora entre la HTL y ETL para mejorar la recombinación electrón-hueco, tal como se muestra en la Figura 6.3b.

La estructura electrónica de películas finas orgánicas se puede describir mediante

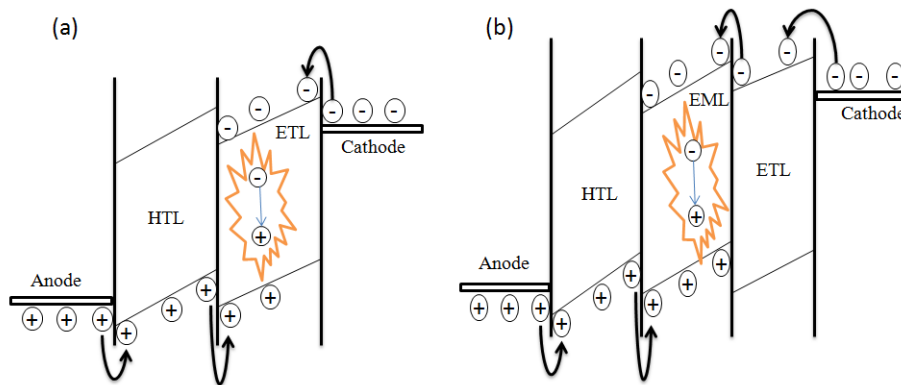


Figure 2.3: Esquema energético y principios de funcionamiento de OLED, (a) bicapa y (b) de tres capas.

el potencial de ionización y afinidad electrónica. El potencial de ionización viene dado por el HOMO de la materia orgánica y la afinidad electrónica por el LUMO. Al asumir un nivel de vacío común, la estructura electrónica en un interfaz metal /orgánica puede ser construida a partir del diagrama de bandas de energía de los dos materiales. La barrera de la inyección en el ánodo es la diferencia de energía entre el HOMO del material orgánico y el nivel de Fermi del ánodo. Del mismo modo, la barrera de la inyección en el cátodo es la diferencia de energía entre el LUMO de la materia orgánica y el nivel de Fermi del cátodo. Los dos posibles mecanismos de inyección de portadora son, la inyección térmica de Schottky [?], y la inyección tunelada Fowler-Nordheim [?]. Cuando los portadores son inyectados desde el electrodo, se transportan hacia el lado opuesto bajo la influencia del campo eléctrico. Los dos parámetros influyentes en el transporte son, la densidad de portadores de

carga y la movilidad. Con la aplicación del campo eléctrico y cuando la densidad de corriente inyectada excede la densidad de carga intrínseca, los portadores de carga inyectados se acercan a la interface del electrodo, debido a la movilidad de transporte del lado opuesto. La densidad de corriente se rige por la corriente limitada por carga espacial (del inglés "space charge limited current", SCLC).

1.3 ¿por qué los diodos híbridos orgánicos-inorgánicos emisores de luz?

Los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) han sido tema de intensa investigación y se encuentran entre las más avanzadas tecnologías en el nuevo campo de la electrónica orgánica [?, ?, ?]. Las principales características de los OLED's son, su alta eficiencia luminosa asociada con el bajo consumo de energía, ángulo de visión amplio, alto contraste y velocidad de conmutación rápida. La eficiencia más alta se obtiene con las estructuras de varias capas usando semiconductores orgánicos con peso molecular pequeño y se obtiene por evaporación usando técnicas de alto vacío [?]. La ventaja de los OLED's fabricados desde procesos de disolución (uso de polímeros OLED, PLED) reside en la posibilidad de procesar los materiales activos orgánicos con técnicas de bajo coste, gran área de revestimiento, o la impresión. De esta manera, los dispositivos electrónicos pueden ser fabricados sobre sustratos flexibles, dando lugar a una nueva generación de electrónica con factores de forma únicos y aplicaciones novedosas. Una limitación importante para la entrada de mercado de OLED está relacionada con su estabilidad ambiental intrínseca, lo que requiere que los dispositivos sean rigurosamente encapsulados con el fin de mejorar su vida. Este factor incide directamente en el coste final del dispositivo, lo que limita la competitividad de los OLED en especial para las tecnologías de iluminación. Con estas premisas, los dispositivos electroluminiscentes orgánicos aumentarían la entrada de esta tecnología en el mercado.

La estructura estándar para los OLED's (figura 6.4a), comprende un óxido de indio

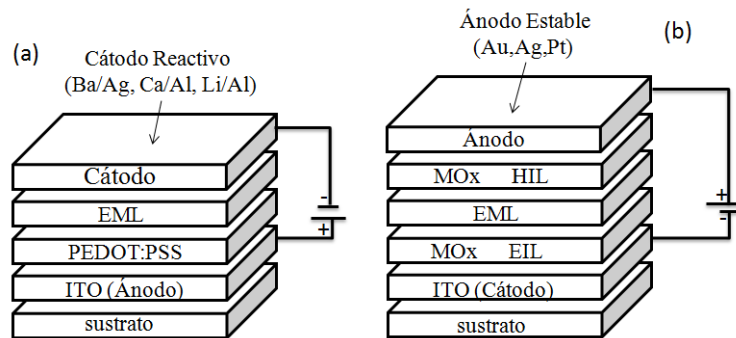


Figure 2.4: Estructura general (a) de OLED, (b) de HyLED.

dopado con estaño (ITO) como ánodo, una capa de inyección de huecos (HIL), muy a menudo una capa de PEDOT: PSS, una capa emisora de luz o de múltiples capas y un cátodo metálico. Uno de los factores clave que determinan la eficiencia de los OLED es la inyección de carga de los electrodos conductores en los semiconductores orgánicos.

Recientemente, se están utilizando óxidos metálicos como contactos eficientes en la inyección de electrones (OLED invertido) [?,?]. En estos híbridos orgánicos-inorgánicos diodos emisores de luz (HyLED's) (Figura 6.4b), la configuración se invierte con respecto a los OLED y una película de metal de tipo n delgada de óxido se deposita sobre el electrodo transparente (ITO) y se utiliza como capa de inyección de electrones (EIL). La inyección de electrones se lleva a cabo desde el ITO a través de la banda de conducción (CB) del óxido del metal hacia el LUMO del material orgánico. Finalmente, se consigue una alta función de trabajo y estable al aire usado como ánodo (Au, Ag o Pt), evitando el uso de metales reactivos. Con frecuencia, un óxido de metal con una banda de conducción muy baja se deposita entre el semiconductor orgánico y el metal para facilitar la inyección de huecos. El uso de un óxido de metal como el EIL es interesante, ya que esto permite la preparación de los OLED's sin tener ninguna o sólo una encapsulación sencilla, por lo tanto simplifica

la fabricación de los dispositivos. La Figura 6.5 muestra el esquema de los niveles

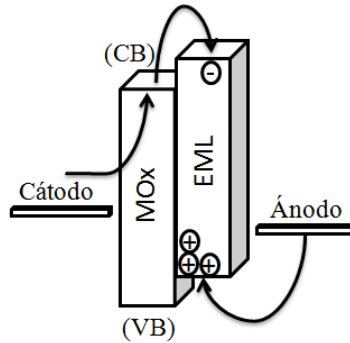


Figure 2.5: Esquema de funcionamiento de un HyLED.

de energía para un HyLED de una sola capa sencilla, al aplicar una diferencia de potencial, los electrones se inyectan desde el ITO (cátodo) a través de la banda de conducción del óxido del metal en el LUMO del material emisor (EML). Los huecos se inyectan desde el ánodo al HOMO del EML y migran bajo el efecto del campo aplicado hacia el cátodo. El óxido del metal es, en una primera aproximación, una capa bloqueante de huecos. Así, los huecos se acumulan en la interface del óxido metálico, consiguiendo la construcción de un fuerte campo interfacial debido a la carga de confinamiento en una región muy delgada. El efecto principal de este campo es la mejora de la inyección de electrones desde el ITO hacia la capa de EML y por lo tanto la formación del excitón y por consiguiente la electroluminiscencia. En consecuencia, aumenta la concentración de huecos y por tanto la densidad de corriente a través del dispositivo.

2 Interfaces iónicas y sus efectos en HyLEDs

Los primeros ejemplos de HyLEDs empleaban poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-benzotriazol) (F8BT) como polímero emisor de luz (LEP), intercalado entre una capa delgada de dióxido de titanio (TiO_2) o óxido de zinc (ZnO) como cátodo y un óxido de

molibdeno (MoO_3) como capa de inyección de huecos. Esta arquitectura hace a los HyLEDs intrínsecamente estables al aire, ya que no se emplean materiales reactivos y la capa orgánica está protegida de los agentes atmosféricos por los dos óxidos metálicos. Sin embargo, debido a la barrera de energía significativa para la inyección de electrones, existen importantes limitaciones en estos dispositivos [1]. Debido a esto, los altos valores de luminiscencia solo han sido (1×10^3 hasta $1 \times 10^4 \text{cd/m}^2$) cuando se utiliza F8BT como LEP, debido a su baja energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) (-3,5 eV de nivel de vacío, VL), que está cerca de la banda de conducción de TiO_2 y ZnO ($\sim -4\text{eV}$), lo que limita la barrera para la inyección de electrones. Incluso en estos casos, las eficiencias reportadas fueron bajas ($< 2\text{cd/A}$) debido a la alta densidad de corriente, causada probablemente por recombinación de carga cerrada a la superficie de óxido metálico y el ineficiente bloqueo de huecos en la interface. Una estrategia para mejorar la inyección de electrones desde el cátodo (óxido de metal) en el dispositivo y, al mismo tiempo, confinar los huecos de manera eficiente en la LEP, es la inserción de una capa delgada de Cs_2CO_3 entre el óxido metálico y el LEP [2]. Este método proporciona dispositivos con una alta luminiscencia ($> 20\,000 \text{cd/m}^2$) y eficiencia ($\sim 8 \text{cd/A}$), y crea la posibilidad de utilizar más LEP eficientes como PPV. Además, esta estrategia permitió el uso de emisores triplete y el alcanzar la emisión de luz blanca [3,4].

Otro enfoque elegante ha sido reportado recientemente, Donde se utiliza un semiconductor de banda prohibida (band gap) ancha tal como el óxido de circonio (ZrO_2) como cátodo en lugar de ZnO o TiO_2 . La baja energía de banda de valencia (-8,7 eV) bloquea eficazmente los huecos, mientras que la inyección de electrones en una variedad de LEPs está asegurada, gracias a la alta banda de conducción de ZrO_2 (-3,0 eV) [5]. Otro método para reducir la barrera de inyección de electrones se obtiene mediante la funcionalización del cátodo de óxido metálico con una monocapa de moléculas cargadas autoensambladas [6]. La aplicación de un voltaje conduce a

una redistribución iónica, creando un fuerte campo eléctrico interfacial que asiste y promueve la inyección de electrones, este principio ha sido utilizado en celdas electroquímicas emisoras de luz (LEC) [7].

Recientemente se ha demostrado en los OLEDs un enfoque similar en el que los polielectrolitos conjugados (CPE) se utilizan como materiales de inyección de electrones [8,9]. En esos casos, el polielectrolito actúa como capa intermedia de tipo *n* observada, gracias al desplazamiento iónico y una eficiente bloqueo de los huecos. En este trabajo, ampliamos el uso de CPEs como capa de inyección de electrones (EIL), usando el PFN-BIm₄ del inglés “poly [9, 9'-bis [6''-(N,N,N trimethylammonium)hexyl] fluorene-alt-co-phenylene]” en HyLEDs, abriendo así la puerta a dispositivos procesados desde de disolución y estable en aire. Se demuestra cómo la inyección de electrones puede ser eficientemente mejorada mediante la inserción de una capa muy delgada de PFN-BIm₄ entre un cátodo de ZnO y el LEP. Tanto EIL (PFN-BIm₄) y LEP fueron depositados por “spin coating”, debido a la ortogonalidad de los disolventes utilizados. Este método permite obtener una buena eficiencia y luminiscencia, permitiendo el uso de una variedad de LEPs que dan como resultado dispositivos que emitan un una amplia región del espectro visible.

HyLED basado en F8BT como LEP, pero sin ninguna capa intermedia entre el LEP y el ZnO, se preparó utilizando ZnO sobre ITO como cátodo transparente y MoO₃ y Au como ánodo (Figura 6.6). Las características JVL de este dispositivo se representan en la Figura 6.7a. el voltaje de arranque para la luminiscencia es muy bajo, aproximadamente 1,8V, de acuerdo con la pequeña acumulación de potencial causado por la diferencia de energía entre los dos electrodos (ZnO, con la banda de conducción -4 eV, y Au, con su función de trabajo -5,4 eV). Sin embargo, normalmente se observa en HyLEDs, la aparición de corriente se produce a un voltaje ligeramente menor, lo que indica la inyección preferente de huecos a través de la MoO₃ en la F8BT. Una vez inyectado, los huecos son transportados a través de la

capa F8BT hacia la carga negativa de la capa de ZnO, y se construye un campo interno a través de la interfaz ZnO/F8BT, facilitar la inyección de electrones [1]. Se obtuvo Un nivel de luminiscencia superior a 5000 cd/m^2 a $10V$, y una eficiencia aproximadamente 2 cd/A (Figura6.7b).

La inserción de una capa delgada de PFN-BIm₄ entre las capas de ZnO y LEP,

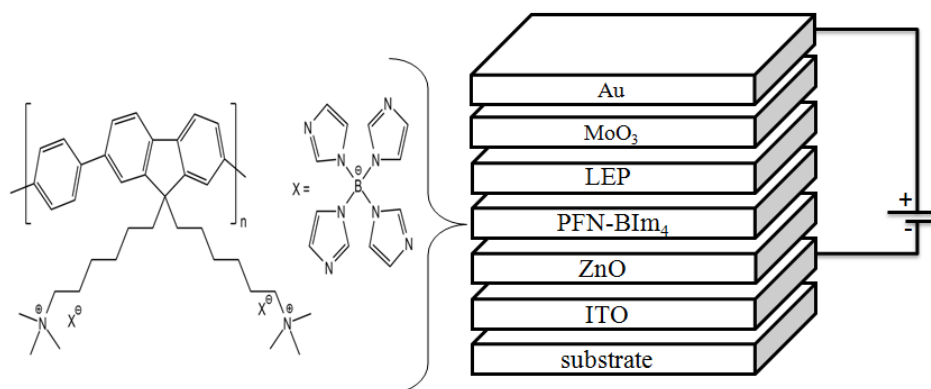


Figure 2.6: Arquitectura del HyLED y la estructura molecular del PFN-BIm₄.

provoca un cambio drástico en las curvas de la densidad de corriente y de luminiscencia. En primer lugar, la densidad de corriente de arranque no es tan pronunciada como en el dispositivo sin EIL, probablemente debido a la baja movilidad de los iones en la capa de PFN-BIm₄, mientras se produce la redistribución bajo la aplicación de un voltaje [14]. Entonces la densidad de corriente aumenta rápidamente alcanzando valores similares al dispositivo sin la capa intermedia a aproximadamente $6V$. El arranque de la electroluminiscencia se produce aproximadamente a $2,6V$, y la luminiscencia aumenta rápidamente alcanzando 1000 cd/m^2 a $5V$ y aproximadamente 5000 cd/m^2 a $10V$. las propiedades de inyección/transporte electrónico del polielectrolito reflejan en una menor densidad de corriente y alta luminiscencia a menos voltaje, provocando una eficiencia mejorada con un valor máximo de $3,8 \text{ cd/A}$ a $5V$. A mayores tensiones la eficiencia disminuye en respecto al máximo alcanzado por el dispositivo de referencia 2 cd/A a $10V$.

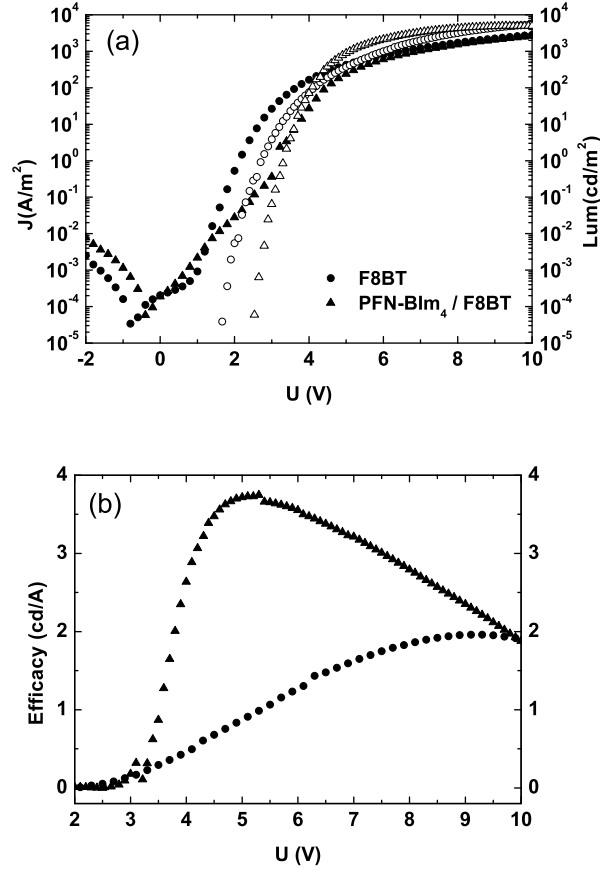


Figure 2.7: (a) densidad de corriente (símbolos llenos) y luminiscencia (símbolos vacíos) en función del voltaje aplicado. (b) la eficiencia en función del voltaje aplicado.

El origen del mayor voltaje de arranque para la emisión de luz, en principio, se espera debido a una barrera importante para la inyección de electrones desde el ZnO al LUMO del CPE ($\sim 2V$). El mecanismo de funcionamiento de este HyLED está relacionado con la presencia de iones móviles en el dispositivo, como ya se ha observado para estos sistemas y en *LEC*. Los huecos se inyectan de manera eficiente desde el ánodo al *HOMO* del F8BT y migran hacia la interface *PFN-BIm₄/F8BT* donde se acumulan, y produce la detección del campo eléctrico en el polímero emisor

de luz. Así, el campo eléctrico cae totalmente en la capa de polielectrolito, y los aniones son libres de moverse rápido, induciendo un campo interfacial fuerte tanto en el LEP/EIL e interfaces EIL/ZnO , bajando la barrera de inyección de electrones [7, 14].

Posteriormente, los electrones se inyectan en la capa F8BT a través de la delgada capa de PFN-BIm₄. Tanto los datos experimentales y los informes anteriores sobre polielectrolitos conjugados en $PLED$ azules confirman este efecto [15]. La CPE empleado en este trabajo tiene un nivel LUMO que se aproxima bastante al nivel del vacío, lo que implica que ya no sólo los materiales emisores de luz con bajos niveles LUMO, como F8BT, son adecuados para uso en HyLEDs.

En trabajos anteriores hemos observado que el rendimiento de los HyLEDs depende muy fuertemente en el papel del material emisor de luz. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando F8BT. A fin de comprobar si se puede utilizar el CPE como intercapa mediante de otros materiales emisores de luz con altos niveles de LUMO, conocidos como "RedF / GreenK". Como se observa cuando se utiliza F8BT, la presencia de la capa de PFN-BIm₄ reduce considerablemente la densidad de corriente que fluye a través del dispositivo. Esto es atribuible al efecto de bloqueante de huecos de la CPE, que asegura un mejor balance de carga en el dispositivo y se refleja inmediatamente en una mejora de luminiscencia.

LEP	$LUM_{max}(cd/m^2)$	$Eff_{max}(cd/m^2)$	λ_{max}	EQE_{max}
F8BT	5375	2.0	570	0.59
PFN – BIm ₄ /F8BT	4970	3.8		1.13
GreenK	196	0.02	548	5×10^{-3}
PFN – BIm ₄ /GreenK	3075	5.2		1.36
RedF	820	0.4	648	0.56
PFN – BIm ₄ /RedF	3250	2.0		3.17

Tabla 2.1: Resumen de los resultados obtenidos de HyLEDs usando diferentes LEPs.

Como se destaca en la tabla 6.1, utilizando tanto “Red F” y “Green K” en combinación con la capa de CPE, los máximos valores de luminiscencia se han mejorado en aproximadamente un orden de magnitud con respecto a los dispositivos sin ninguna capa intermedia, superior a $3000\text{cd}/\text{m}^2$ a 10V . Mientras que el valor más alto de luminiscencia se ha alcanzado en dispositivos basados en F8BT, la eficiencia máxima de $5,2\text{ cd}/\text{A}$ se obtuvo mediante el polímero “Green K”, gracias a la característica de baja densidad de corriente del dispositivo.

En conclusión, se demuestra cómo la eficiencia de los dispositivos estables al aire puede mejorarse mediante el uso de capas delgadas de *CPEs* entre los óxidos metálicos y la LEP. El alto nivel del LUMO y la presencia de iones móviles *CPEs* es un buen candidato como capa bloqueante de huecos e inyectora de electrones en *HyLEDs*. Además, su solubilidad en medios polares permite la preparación de dispositivos eficientes con un procedimiento sencillo, con una reducción significativa de los costes de fabricación de esta nueva clase de dispositivos.

3 Nueva Arquitectura de *HyLEDs*

Como se discutió en los capítulos anteriores, los valores de bajas eficiencias se derivan de la alta densidad de corriente, lo cual es debido a una inyección de carga desequilibrada y a una alta concentración de huecos hacia el cátodo [1]. Con el fin de confinar a los portadores de carga en la capa emisora, se deposita una molécula con potencial de ionización alto y una banda prohibida ancha, entre el cátodo y el polímero emisor de luz (LEP). Como consecuencia, la acumulación de huecos en esta interfaz producirá un bloqueo y los excitones formados se limitarán de manera eficiente, mejorando así las características del dispositivo. Desafortunadamente, en nuestro caso no puede ser insertado un material molecular amorfo entre el cátodo del óxido metálico y la LEP, ya que este último se deposita por “spin coating”, con una disolución que actuará como capa bloqueante de huecos (HBL). En esta configuración

del dispositivo, la capa HBL debe ser o bien una especie reticulada (entrecruzable) o una molécula que se disuelve en un disolvente ortogonal con respecto a la LEP, como el poli-electrolito conjugado, del que ya hablamos en el capítulo 2. Un enfoque más elegante es el uso de un óxido metálico con una banda de conducción adecuada para la inyección de electrones y una banda de valencia muy profunda que limitaría eficientemente los huecos en el HOMO del polímero. Esto significa que la banda prohibida correspondiente tiene que ser muy ancha ($> 5eV$) y por lo tanto el material debe ser un óxido de metal aislante. El primer ejemplo de HyLEDs que emplean un aislador como capa de inyección de electrones (EIL), es el óxido de circonio (ZrO_2), con una constante dieléctrica k alta [5]. La energía de la banda de conducción del ZrO_2 es lo suficientemente alta ($-3eV$) para permitir la inyección de electrones en el LUMO del LEP, mientras que la profunda banda de valencia a unos $-8,7eV$ asegura un eficiente efecto de bloqueo. El ZrO_2 utilizado en el HyLED con F8BT como LEP, mostró una luminiscencia muy alta ($\sim 26000cd/m^2$) y una eficiencia máxima de $2,7 cd/A$. En este trabajo se muestra cómo este enfoque se puede generalizar a otros óxidos de metales comunes de aislamiento, lo que mejora los HyLEDs. Se presenta en esta nueva arquitectura de HyLED, dos diferentes capas aislantes de inyección de electrones, dióxido de hafnio (HfO_2) y óxido de magnesio (MgO). HfO_2 es uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones en la próxima generación de dispositivos metal-óxido-semiconductor debido a su constante dieléctrica relativamente alta ($K = 20-25$) y un intervalo de energía de la banda prohibida ancha (por ejemplo, $\sim 6eV$) [?]. Estas propiedades, en combinación con un límite de banda de conducción de aproximadamente $-3eV$, lo convierten en un material adecuado en HyLEDs, donde se persigue una inyección de electrones eficiente y el efecto de bloqueo de huecos en el cátodo. Como resultado, se ha obtenido una eficiencia máxima de alrededor de $2,4 cd/A$ a una luminiscencia de $3000 cd/m^2$. A fin de comprender cómo afecta a la eficiencia del dispositivo a la variación de la barrera en la inyección

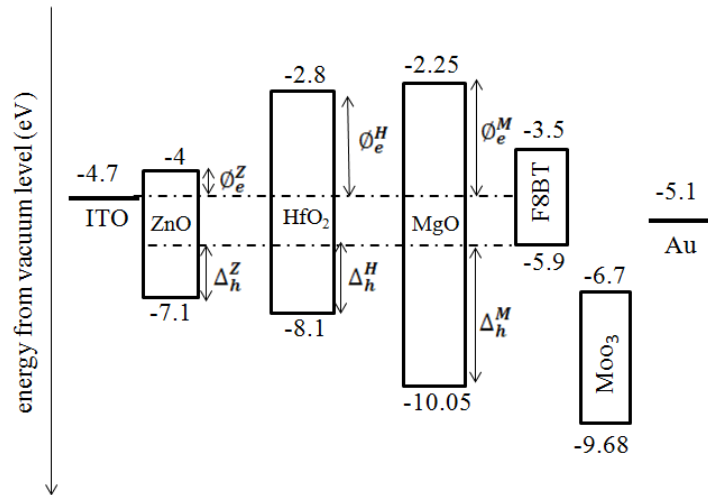


Figure 2.8: Esquema energético de los diferentes EIL y del F8BT.

de electrones y la posición de la banda de valencia de los aislantes, se prepararon dispositivos con MgO como el EIL. El MgO es otro material bien caracterizado con un intervalo de banda prohibida muy ancha ($\sim 7,8$ eV) y una profunda banda de valencia (~ 10 eV) [?]. Por lo tanto, la interfaz del MgO/polímero (la diferencia entre el borde de la banda de valencia del óxido metálico y el HOMO del polímero) es mucho más alta en comparación con el caso de HfO₂ (figura 6.8). Hemos demostrado que estructurar la banda de energía de la EIL al seleccionar la capa intermedia de óxido de metal apropiado, mejora el comportamiento del dispositivo y la eficiencia puede llegar hasta $3,5$ cd/A, y conseguir una alta luminiscencia en un dispositivo estable al aire con MgO como el EIL. En la figura 6.9 se representan la densidad de corriente y la luminiscencia en comparación con las características de voltaje de una serie de dispositivos con diferentes óxidos metálicos EIL. Nos referiremos a dispositivos *Z*, *H* y *M* al considerar HyLEDs con la capa de inyección de electrones sobre la base de ZnO, HfO₂ y MgO, respectivamente.

El dispositivo *Z* muestra un bajo voltaje de arranque de inyección de corriente (alrededor de 1V), seguido por un aumento pronunciado en la densidad de corriente que sobrepasa los 1000 A/m² a sólo 3,5 V. La electroluminiscencia aparece a un

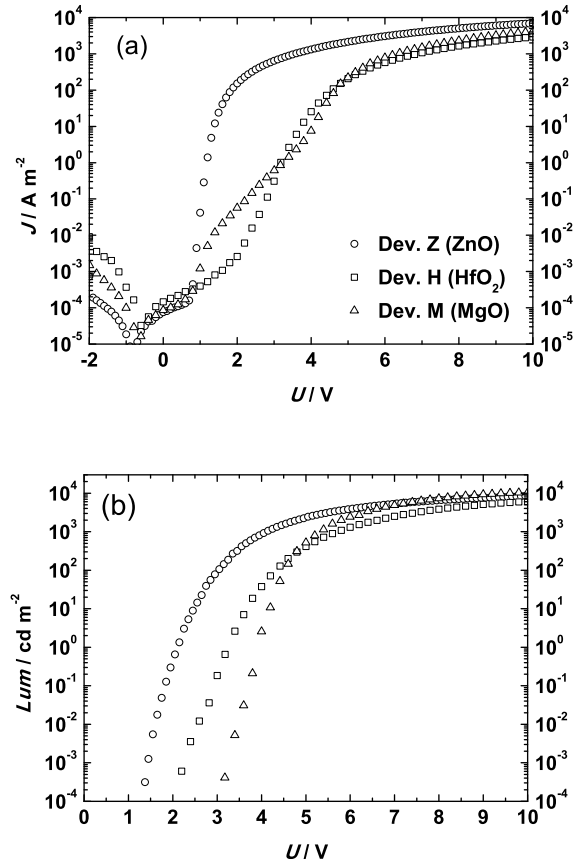


Figure 2.9: densidad de corriente (a) y luminiscencia (b) frente al voltaje aplicado de los tres dispositivos con diferentes EIL.

voltaje ligeramente superior ($\sim 1,4V$) y llega a $1.000\ cd/m^2$ a $4\ V$, con un máximo de $8.500\ cd/m^2$ a $10\ V$. La máxima eficiencia resultante supera las $1,3\ cd/A$ a los $7\ V$ (figura 6.10), con una luminiscencia correspondiente de $5500\ cd/m^2$. Como ya se ha visto anteriormente [1], la luminiscencia retardada en este tipo de dispositivos puede ser atribuido a un cambio de transporte unipolar de carga a otro ambipolar. En particular, los huecos se inyectan de manera eficiente desde el ánodo de oro en los HOMO del polímero gracias a la presencia de la capa de MoO_3 . Como se ha descrito recientemente [?, ?], la función de trabajo de MoO_3 es lo suficientemente alta (figura 6.8) para extraer electrones a partir del polímero, dejando huecos en

su HOMO que luego son libres de moverse bajo el efecto de la polarización aplicada, mientras que los electrones se recogen en el ánodo a través de la banda de conducción MoO_3 . Así, la acumulación de los huecos en la interface F8BT/cátodo se lleva a cabo promoviendo la inyección de electrones de los óxidos metálicos. La subida del voltaje de arranque observada para el dispositivo *H* es mayor ($\sim 2V$) si se compara con el dispositivo *Z*, pero la densidad de corriente se reduce considerablemente en el intervalo 1-6V. Estos fenómenos se pueden explicar fácilmente observando la diferencia en los niveles de energía entre el ZnO y HfO_2 (Figura 6.8). La diferencia de tensión se origina a partir de la gran barrera para la inyección de electrones ϕ_e^H , mientras que la baja densidad de corriente en el régimen de baja tensión es una consecuencia del fuerte efecto bloqueante de huecos del HfO_2 , gracias a la alta Δ_h^H (aproximadamente $2eV$ mayor que Δ_h^Z). Además, la aparición de la luz también es retardada, cerca de $1V$, de acuerdo con la diferencia entre las bandas de conducción de los dos materiales $\phi_e^H - \phi_e^Z$. El dispositivo *H* exhibe un pico de luminiscencia aproximadamente a 6100 cd/m^2 a $10V$, y un valor máximo de eficiencia a $2,4 \text{ cd/A}$. La diferencia es más sorprendente cuando se observan en las características del dispositivo *M*, donde el MgO se utiliza como capa intermedia. La medida de *JV* muestra una tensión más baja ($\sim 1V$) y un cambio en la densidad de corriente entre 3 y $4V$, como era de esperar debido a la gran Δ_h^M ($4eV$). La densidad de corriente observada para el dispositivo *Z* ($\sim 4eV$) es notablemente inferior, aunque todavía comparable con la del dispositivo *H*. Más significativa es la diferencia en la electroluminiscencia (figura 6.9b). El voltaje de arranque de la luz se retrasa a ($3V$) en comparación con los dispositivos *Z* y *H*, se adapta muy bien con el valor de ϕ_e^M ($\sim 3eV$), la energía necesaria para inyectar los electrones en la banda de valencia del MgO. Después del arranque, la luminosidad empieza a aumentar llegando a 10.500 cd/m^2 a $10V$, el valor más alto registrado para esta serie de dispositivos. Debido a la menor densidad de corriente acompañada por una mayor luminiscen-

cia, el dispositivo con MgO (EIL) muestra también un máximo de eficiencia, con un pico de alrededor de $3,3 \text{ cd/A}$ a $7V$. Este valor es el más alto obtenido en HyLEDs basados en F8BT sin ninguna capa adicional entre el óxido metálico y el polímero. Hay dos aspectos principales a resaltar de los datos presentados en este trabajo. En primer lugar, si comparamos los valores de ϕ_e en la figura 6.8 y los voltajes de arranque de electroluminiscencia en la figura 6.9a, está claro que existe una dependencia directa entre los dos valores. Dado que la función de trabajo de los dos electrodos es similar, ($-4,8$ y $-5,1$ para *ITO* y *Au*, respectivamente), el voltaje de arranque es casi igual a la barrera para la inyección de electrones. Esta observación

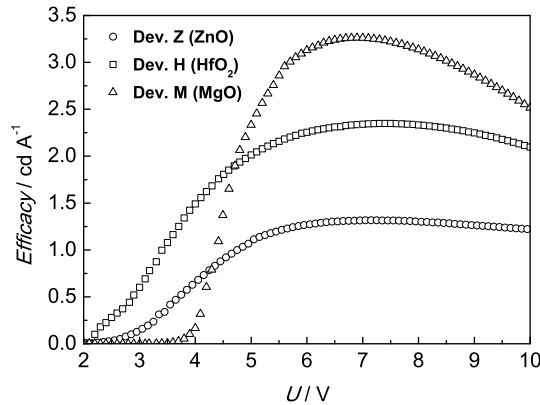


Figure 2.10: la eficiencia en función del voltaje aplicado de los tres dispositivos con diferentes EIL.

confirma el mecanismo electrónico propuesto que predomina en el comportamiento del HyLEDs [1]. En segundo lugar, vale la pena observar cómo la eficiencia está dominada más por la densidad de corriente que por los cambios en la luminiscencia. La tendencia del pico de la eficiencia para los tres dispositivos, sigue la variación de la barrera de huecos Δ_h , en la interfaz EIL-F8BT que es el resultado deseado para obtener una gran Δ_h para obtener una eficiente interfaz bloqueante de huecos, pero no es suficiente para asegurar una recombinación de excitones alta y por lo tanto una fuerte generación de luz. Estos excitones son, probablemente, creados muy cerca de

la interfaz EIL-polímero. La superficie del óxido metálico (especialmente con TiO_2 y ZnO) puede actuar como “exciton quenchers” para la electroluminiscencia y reducir la eficiencia general del dispositivo. Este efecto podría ser menos pronunciado en el caso de HfO_2 y MgO (banda prohibida ancha). Por tanto, la eficiencia puede elevarse sólo moviendo la zona de recombinación lejos de la interfaz EIL/polímero asegurando más velocidad de recombinación de los excitones generados.

En conclusión, hemos presentado dos nuevos dispositivos estables al aire utilizando HfO_2 y MgO como las capas de inyección de electrones. Se han obtenido eficiencias de 3,3 cd/A acompañada de altos valores de luminiscencia superiores a 10.000 cd/m^2 , para HyLEDs sobre la base de MgO , por lo que es un buen candidato como EIL para esta clase de dispositivos. Por otra parte, hemos demostrado que el arranque de electroluminiscencia y la densidad de corriente que fluye a través del dispositivo está directamente relacionados con los valores de ϕ_e y Δ_h , plateando una regla de diseño para la investigación proveniente de HyLEDs.

4 *HyLED* de alta eficiencia basada en emisores fosforescentes

Las eficiencias limitadas de los primeros HyLEDs se han mejorado considerablemente mediante la introducción de una capa adicional de Cs_2CO_3 entre el cátodo (óxido de metal) y la LEP, y se han logrado eficiencias de hasta 8 cd/A [2, 3]. Es evidente que los valores de eficiencia se pueden mejorar, pero siempre estarán intrínsecamente limitadas cuando se utilizan emisores fluorescentes como polifluorenos y derivados de poli(fenilenvinileno). Debido a las estadísticas de espín simples, la eficiencia cuántica externa (EQE) puede mejorarse sustancialmente sólo a través del uso de especies electrofosforescentes, que permiten la conversión total de pares de carga creada en excitones triplete emisivos [?, ?]. Un ejemplo de HyLEDs que

emplean emisores triplete ya ha sido presentado anteriormente, sin embargo, las eficiencias obtenidas fueron limitadas debido a una combinación inadecuada de la matriz del polímero y el colorante fosforescente [4]. En este trabajo se presenta por primera vez un HyLED fosforescente de alta eficiencia basado en una matriz de polímero “poly(9-vinylcarbazole)” (PVK) dopado con el emisor verde, “Iridium(III) tris(2-(4-totyl)pyridinato-N,C²)”, (Ir(*mppy*)₃). El PVK fue dopado adicionalmente con “N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine” (TPD), como material de transporte de huecos y con “2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole” (PBD) como material transportador de electrones. Este sistema fue elegido porque ha sido ampliamente estudiado y optimizado en los OLEDs y muestra una alta eficiencia [?, ?]. Al ajustar las propiedades de transporte de carga del polímero variando el contenido de TPD y PBD, se pueden conseguir eficiencias de hasta 15 *cd/A* y eficiencias de conversión de energía (PCEs), de 9 *lm/W*. Estos resultados demuestran que los HyLEDs pueden competir con los PLED y que las reglas de diseño de los OLEDs pueden ser aplicadas con éxito a esta nueva clase de dispositivos. Un esquema sencillo que ilustra el diseño del dispositivo, los niveles de energía y la estructura química de los compuestos orgánicos empleados en este trabajo se muestra en la figura 6.11. En una configuración estándar de OLED, el material de inyección de electrones (en nuestro caso Cs_2CO_3) se deposita en la parte superior de la película orgánica antes de la evaporación del cátodo [?]. En un dispositivo invertido tal como un HyLED, la capa de inyección de electrones se deposita sobre el cátodo de óxido de metal y las películas orgánicas se procesan entonces en la parte superior de ella desde disolución. Sin embargo, la humidificación de pequeñas moléculas orgánicas en la superficie polar Cs_2CO_3 no es óptima y puede conducir a la formación de películas no homogéneas. Además, el Cs_2CO_3 puede inducir a la nucleación y cristalización de las moléculas de bajo peso molecular, incluso cuando se dispersa en la matriz de PVK. Para evitar estos problemas,

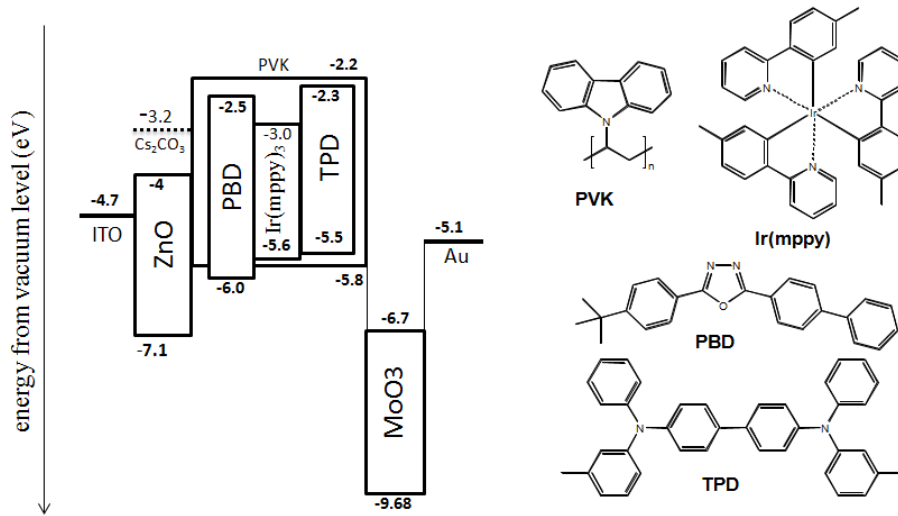


Figure 2.11: Diagrama de energía de los materiales utilizados en los dispositivos y la estructura química de los materiales orgánicos.

hay un método alternativo similar a lo que fue presentado recientemente por Park et al. que consiste en dopar una película de TiO₂ nanocristalino con Cs [?]. En este nuevo enfoque el Cs₂CO₃ se añadió directamente a la disolución del precursor para el cátodo de ZnO. Luego la mezcla fue depositada con “spin-coating” sobre un sustrato cubierto con ITO para ser luego recalentada a 200°C en aire durante aproximadamente una hora. De esta manera se obtiene un cátodo de ZnO:Cs fuertemente dopado que mejora las propiedades de inyección de electrones y asegura una buena humidificación de los materiales activos orgánicos [?, ?]. Inmediatamente después de la preparación del cátodo, se deposita una capa de 80 nm de espesor, consistente en PVK:PBD:TPD:Ir(mppy)₃ usando concentraciones apropiadas de cada componente. Finalmente, los sustratos se transfirieron a una cámara de alto vacío integrada en una glove-box de atmósfera inerte para la deposición de MoO₃ y de Au. Los HyLEDs fosforescentes constan de una capa de PVK dopada con diferentes cantidades de PBD y TPD (materiales de transporte de electrones y de huecos, respectivamente), intercalada entre un cátodo de ITO/ZnO:Cs y un ánodo

de MoO_3/Au . La concentración del emisor verde $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ en PVK se mantiene constante a 5% en peso, mientras que la cantidad de PBD y TPD se varía con el fin de optimizar el transporte de carga y recombinación con respecto a la eficiencia general del dispositivo. El TPD fue elegido debido que tiene la misma energía HOMO que el $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ya que esto facilitará que ambas moléculas pueden ayudar en el transporte de huecos. La cantidad de $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ es suficiente para asegurar que la electroluminiscencia viene sólo de las especies fosforescentes. Tres dispositivos con concentraciones decrecientes de PBD y crecientes de TPD se presentan: A) PBD.30%, en peso DPT.5% en peso; B) PBD.25%, en peso DPT.10%; en peso; C) PBD 15%, en peso DPT 20% en peso. Los HyLEDs son dispositivos dominados por el transporte de huecos, por lo tanto, el transporte eficiente de huecos hacia la interfaz de $\text{ZnO}:\text{Cs}/\text{LEP}$ y la formación de una región con carga positiva en exceso es necesario con el fin de tener inyección de electrones y, posteriormente, la recombinación de carga [?]. Debido a la formación de esta región, los electrones son más fácilmente inyectados en el material conduciendo a la formación de excitones y fotones posteriormente. En el dispositivo A, donde la concentración de TPD es sólo 5% en peso, los huecos se inyectan principalmente en el HOMO del PVK y luego son atrapados por el TPD y las moléculas de $\text{Ir}(\text{mppy})_3$, causando una inyección de huecos limitada y una movilidad pobre en la capa orgánica. A mayores voltajes, la densidad de corriente y la luminiscencia aumentan uniformemente alcanzando un máximo de luminiscencia de 3300 cd/m^2 a 11V .

En los dispositivos B y C, se incrementa el contenido en TPD (10% y 20% en peso, respectivamente) lo que permite que los huecos sean inyectados directamente en el TPD E $\text{Ir}(\text{mppy})_3$, evitando el mecanismo de “trapping/detrapping” con el PVK. Así, los huecos pueden migrar con mayor rapidez hacia el cátodo de $\text{ZnO}:\text{Cs}$ saltando a través de las moléculas contiguas de TPD, y promoviendo la inyección de electrones. Como consecuencia, tanto la densidad de corriente como la luminis-

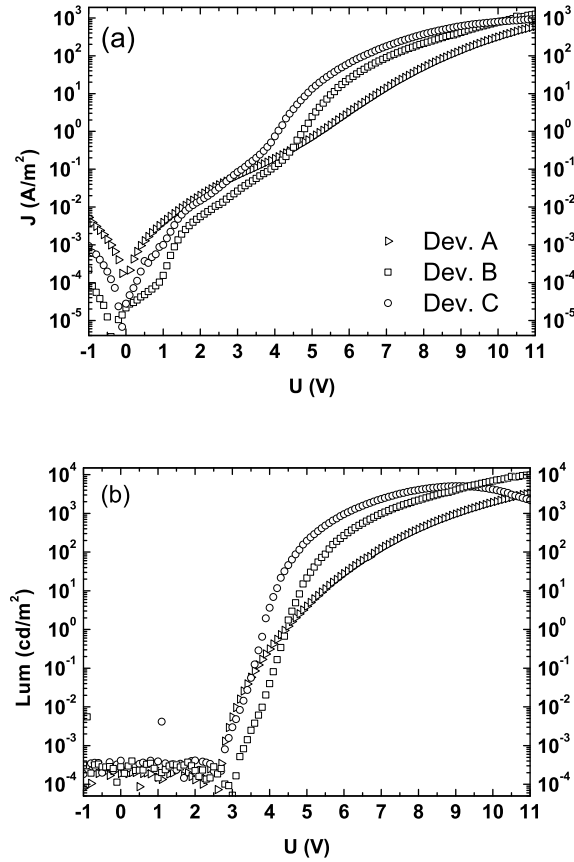


Figure 2.12: la densidad de corriente (a) y luminiscencia (b) frente el voltaje aplicado de los tres dispositivos con diferentes concentraciones de PBD y TPD.

encia aumentan alcanzando valores de $1000 A/m^2$ y $11.000 A/m^2$, respectivamente para el dispositivo B. En el dispositivo C, la concentración de TPD es aún mayor y aquí el aumento tanto de la densidad de corriente como de la luminosidad se produce a voltajes más bajos, alcanzando un máximo de luminiscencia de $5000 A/m^2$ a $9V$. Vale la pena señalar que las curvas J-V-L para los dispositivos B y C muestran un perfil peculiar con un aumento inicial de la densidad de corriente a baja tensión (alrededor de $1V$) y un segundo cambio en la pendiente alrededor de $4V$. La luminiscencia se eleva a 2.5 y $3V$, para el dispositivo C y B, respectivamente,

lo que indica que existe un régimen de portador único en voltaje entre 1 y 2,5 o 3 voltios. Esto está de acuerdo con el mecanismo de operación descrito previamente en el que se describe que antes de una inyección eficiente de electrones los huecos deben acumularse en las proximidades del cátodo [1]. El dispositivo A muestra una

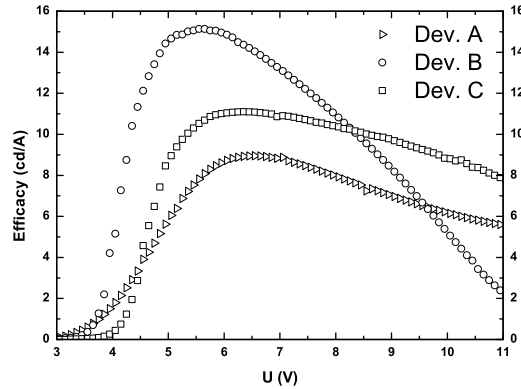


Figure 2.13: La eficiencia frente al voltaje aplicado de los tres dispositivos.

eficiencia máxima de 9 cd/A (figura 6.13) a un voltaje aplicado de $6,5 \text{ V}$ y con una luminiscencia de 65 cd/m^2 . Cuando el contenido de TPD se eleva a 10% en peso (dispositivo B), la eficiencia máxima alcanza los $11,1 \text{ cd/A}$ (figura 6.13) a $6,3 \text{ V}$, con una luminiscencia de 460 cd/m^2 . El dispositivo C presenta un valor máximo de eficiencia de $15,1 \text{ cd/A}$ a $5,6 \text{ V}$ (figura 6.13) y un valor de luminiscencia de 610 cd/m^2 . Este valor representa las eficiencias más elevadas reportadas para HyLEDs y es comparable con OLEDs procesados desde disolución basados en el mismo sistema emisor [?,?]. La luminiscencia aumenta a la máxima eficiencia con el aumento del contenido en TPD apoyando la hipótesis de que una densidad de huecos grande cerca del cátodo es necesaria con el fin de obtener una inyección de electrones eficiente. Además de mostrar mayor eficiencia, el dispositivo C muestra una rápida disminución en el rendimiento a alta luminosidad. Se ha encontrado que la disminución de fosforescencia en las matrices basadas en el transporte de huecos y electrones, TPD

y PBD, a mayores campos eléctricos es debido a la disociación de los pares electrón-hueco favorecidos por el campo eléctrico [?]. Como esto implica tanto TPD como PBD es probable que el efecto sea más fuerte para el dispositivo C, que utiliza una capa activa con una relación más equitativa de estas moléculas. Además, también se ha establecido que la extinción de tripletes del complejo de Ir al TPD puede producirse [?], una vez más esto sería más acusado en el dispositivo con la mayor concentración de TPD, el dispositivo C. La presencia de transporte de carga en la

Devices	TPD content(wt%)	$Lum_{max}(cd/m^2)$ (at V)	$Eff_{max}(cd/A)$ at $Lum(cd/m^2)$	$PCE_{max}(lm/W)$ at $Lum(cd/m^2)$
Device A	5	4978(12)	9.0(65)	4.5(23)
Device B	10	10012	11.1(458)	6.0(172)
Device C	20	5086(9)	15.1(608)	9.1(177)

Tabla 2.2: Resumen de los resultados obtenidos de los diferentes HyLEDs.

matriz de polímero PVK da otra ventaja importante además de la alta eficiencia . La gran concentración de TPD (dispositivos B y C) permite reducir el voltaje de los dispositivos y, por tanto, obtener unos valores altos de eficiencia de conversión de potencia (PCE). El máximo se observa en el dispositivo C, con 9,1 lm/W a 4,9V y 177 cd/m^2 (tabla ??). Todos estos valores son muy prometedores y, en particular, el PCE máximo del dispositivo C se acerca de nuevo a aquellos mostrados por PLEDs basados en PVK [?, ?].

En conclusión, han sido presentados HyLEDs con alta eficiencia basados en un emisor fosforescente dispersado en una matriz de polímero. Mediante el uso de un novedoso contacto de inyección de electrones basado en ZnO:Cs ajustando las propiedades de transporte de carga de la matriz de PVK, las eficiencias han llegado a valores de hasta 15 cd/A y PCE superiores a 9 lm/W . Este resultado confirma que los HyLEDs tienen la oportunidad de competir con los OLEDs y traza la ruta para

futuras mejoras en este tipo de dispositivos.

5 HyLED's flexibles usando nanocristales de ZnO

Los OLED's flexibles usan sustratos de plástico y se ha demostrado que se pueden montar en pequeñas pantallas flexibles [?]. Sin embargo, los sustratos de plástico son muy permeables a moléculas de agua y oxígeno y es por esto que se requieren capas muy delgadas adicionales para proteger los materiales activos en el dispositivo [?]. Los candidatos más notables como barrera de difusión de gases en la encapsulación de estructuras multicapa híbridas son los óxidos metálicos [?, ?]. En los HyLEDs los materiales emisores de luz son intercalados entre dos capas de óxidos metálicos para protegerlos de los posibles agentes ambientales. Hasta ahora, los HyLEDs no han podido desarrollarse debido a las altas temperaturas a las que se calientan los óxidos en el proceso de formación de estos para obtener una buena cristalinidad del material [?]. Estas temperaturas son incompatibles con los sustratos de plástico desarrollados hasta el momento. Se han utilizado nanopartículas de óxidos metálicos como capa de inyección de electrones (EIL) en HyLED's evaporados de pequeñas moléculas [?]. El uso de estos nano-óxidos que son preparados en condiciones más suaves de temperatura los hace compatibles con los sustratos plásticos. Además, los nanocristales de óxidos metálicos exhiben efectos cuánticos de confinamiento que permiten el acceso a bandas prohibidas más anchas [?, ?]. Esto podría suponer un incremento en la eficiencia del HyLEDs, como se ha demostrado que el rendimiento de HyLEDs aumenta con el aumento de la banda prohibida del óxido metálico [?]. En este trabajo, se muestra que la preparación de HyLED's flexibles usando nanocristales de ZnO presenta alta luminosidad y eficiencia, debido al uso de estos materiales como inyector de electrones eficiente. Las mejores eficiencias se obtienen con un calentamiento a temperatura ambiente de la capa de las nanopartículas de óxido metálico, debido al fuerte confinamiento cuántico asociado a la ancha banda

prohibida de nanopartículas del óxido metálico basadas en capa. La dispersión de nanopartículas de óxido metálico ZnO ha sido realizada siguiendo un método de preparación desarrollado [?]. Las propiedades ópticas sobre una suspensión fresca de nanopartículas de ZnO fueron analizadas por espectroscopia de fluorescencia y de absorción. También se han realizado imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión para analizar el tamaño y la forma de los nanocristales.

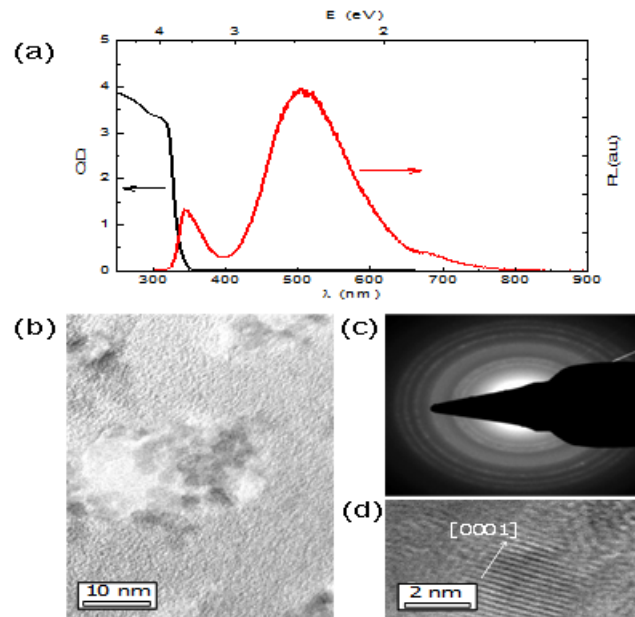


Figure 2.14: a) Espectro de absorción sobre una suspensión coloidal de ZnO; b) Imagen de HRTEM de nanopartículas de ZnO; c) área de difracción del electrón; d) imagen de alta magnificación de una nanopartícula de ZnO.

La Figura 6.14 muestra el espectro de fluorescencia y de densidad óptica de NCs en suspensión. La emisión relativamente estrecha a 3.60 eV y más ancha a 2.45 eV , corresponden a las bandas características de emisión del ZnO [?]. El inicio de absorción (referido a la banda prohibida en este texto) determinado a partir de la derivada máxima de densidad óptica está alrededor de 327 nm (alrededor de 3.79 eV)

que corresponde a un azul desplazado (alrededor de 0.34 eV) con respecto a la banda prohibida de un compuesto de ZnO y de acuerdo con los valores de tamaño obtenidos para NCs de ZnO de 3.4 nm de diámetro [?]. Estos valores están de acuerdo con los encontrados en las medidas de HRTEM realizadas (Figura 6.14). De hecho, es posible observar nanopartículas cristalinas aisladas con un diámetro medio de 3.5 nm y alta cristalinidad (se observa fácilmente en las franjas de la figura 6.14d). El patrón del área de difracción seleccionada (SAED) muestra anillos de difracción intensos que permiten indexarlos con la estructura típica de wurtzita de ZnO (Figura 6.14c). Por lo tanto, se ha preparado una suspensión de NCs de ZnO con banda prohibida

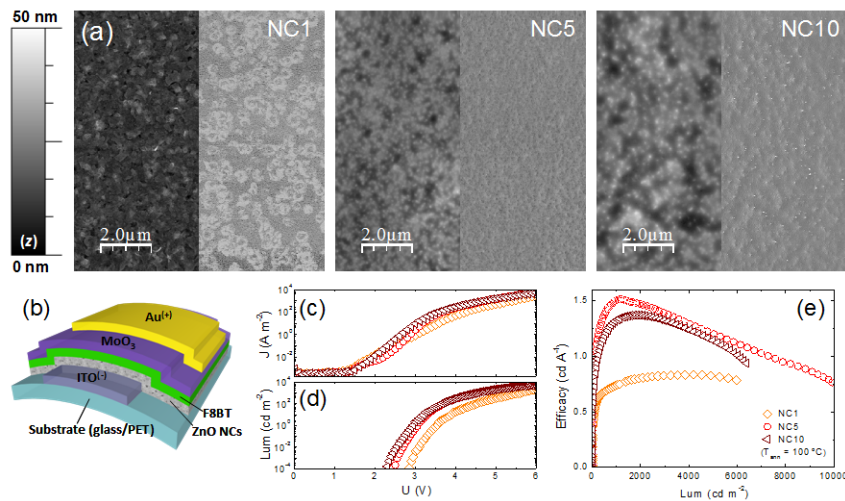


Figure 2.15: (a) Topografía AFM (izquierda) e imágenes de fase correspondientes (derecha) registradas para monocapas de ZnO NCs depositadas encima de ITO con ciclos de 1 (NC1), 5 (NC5) y 10 (NC10). (b) Vista esquemática de un HyLED empleando ZnO NCs como material inyector de electrones. Densidad de corriente (c) y luminosidad (d) frente al voltaje aplicado para una serie de HyLEDs con incrementos de los ciclos de ZnO NCs depositadas. eficiencia frente a luminiscencia (e) para la misma serie de dispositivos.

más ancha. Estas NCs parecen un candidato ideal para preparar HyLED's flexi-

bles debido a que pueden ser preparados a bajas temperaturas y además la anchura de la banda prohibida puede dar lugar a mejoras en el dispositivo. Los HYLED's representados en la Figura 6.15b fueron preparados en sustratos de vidrio con ITO estructurado. Las capas de nanopartículas de ZnO fueron depositadas por ciclos con spin coating y calentadas a diferentes temperaturas durante 5 min partiendo de la suspensión fresca preparada. La capa emisora de F8BT fue depositada por spin coating encima del ZnO mientras que la capa de MoO₃ (HIL) y el Au fueron depositadas mediante evaporación térmica en un cámara de alto vacío. Por razones de compatibilidad y de procesado con nuestros equipos de medida los sustratos fueron realizados usando cristales de ITO. Para un buen funcionamiento de los dispositivos, las NCs de ZnO deben cubrir toda la superficie de la capa de ITO. Para asegurar esto, la evolución de la morfología de la superficie de los sustratos de ITO recubierto con NCs de ZnO durante varios ciclos fue analizada por Microscopía de Fuerza atómica (AFM) [?]. La temperatura de deposición de las NCs de ZnO en cada deposición es de alrededor de 100°C. La topografía de una muestra con un ciclo de deposición (NC1, figura 6.15a) de NCs de ZnO exhibe una superficie muy plana (rugosidad de la superficie $R_{rms}=3.4\text{nm}$) con una superficie muy similar a la que presenta un sustrato cubierto con ITO [?]. La presencia de NCs de ZnO es prácticamente despreciable, mientras que en la imagen de fase, las variaciones de contraste sugieren la presencia de dos tipos de materiales. Esto sugiere, que la deposición de un ciclo de NCs no cubre de forma homogénea la superficie de ITO. Con 5 ciclos de deposición, la morfología de la superficie cambia sustancialmente (NC5). Además de mostrar una rugosidad ligeramente superior ($R_{rms} = 3,7 \text{ nm}$), la superficie se caracteriza por la presencia de aglomerados finos, ocultando la morfología subyacente de ITO. Al mismo tiempo, la imagen de fase es plana sin características de contraste sustanciales, lo que sugiere que el ITO está homogéneamente cubierto por una capa densa de ZnO. Después de 10 ciclos de deposición (NC10) de NCs la

rugosidad de la capa aumenta ($R_{rms}=4.4\text{nm}$) seguramente debido a la aglomeración de las NCs sobre la capa preformada (la imagen de fase, que muestra las regiones pequeñas pero dispersa homogéneamente con diferente composición /la densidad, también apoya esta hipótesis). La misma serie de películas de NC de ZnO también se utilizó para preparar HyLEDs. En la Figura 6.15, se muestran las características J-V-L de la serie de dispositivos que emplean capas de NCs de ZnO calentadas a 100°C . Los dispositivos nombrados como NC1; NC5 y NC10 contienen capas con 1, 5 y 10 ciclos de NC de ZnO depositadas por spin coating respectivamente. Los valores de la densidad de corriente en los 3 dispositivos son muy similares (figura 6.15c) y la inyección de carga ocurre a 1.5V y un posterior aumento alrededor de 5000 A/m^2 a 6V para los dispositivos NC5 y NC10. En el caso del NC1 con el mismo voltaje la densidad de corriente es menor (2800 A/m^2). El arranque de la luz (figura 6.15d) ocurre a altos voltajes, $2.3\text{-}2.4\text{V}$, en el caso de las muestras NC5 y NC10 y 2.8V en el caso de la NC1. Los valores máximos de luminiscencia para los dispositivos NC1 y NC10 superan los 6000 cd/m^2 a 6V y más de 10000 cd/m^2 para el dispositivo NC5. El retraso en el arranque de la luminiscencia es muy posible que sea una consecuencia de una inyección de carga desequilibrada, un fenómeno muy conocido en estos dispositivos híbridos. Esto es causado por la presencia de una barrera de energía entre la banda de conducción de ZnO y el LUMO del F8BT, [?, ?, 1], mientras que la inyección de huecos en la interfaz F8BT/MoO₃ es óhmica [?, ?]. Los valores más altos de eficiencia (figura 6.15e) corresponden a los dispositivos NC5 (1.51 cd/A) y NC10 (1.35 cd/A) mientras que el dispositivo NC1 muestra valores muy inferiores. La menor eficiencia para dispositivo NC1 corrobora los resultados obtenidos del análisis de AFM de las películas de ZnO-NCs, indicando una cobertura incompleta de la capa de ITO. Los valores de eficiencia para NC5 y la NC10 son comparables a los observados para HyLEDs que emplean densas capas de ZnO (EILs). Aunque, estos resultados indican que las condiciones de procesamiento para NC5 pueden llevar

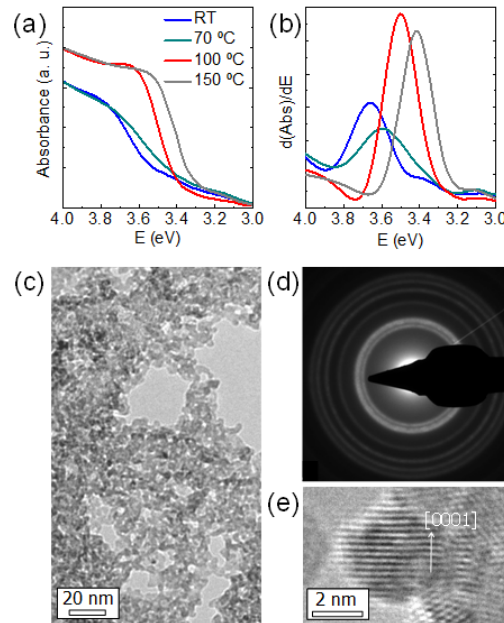


Figure 2.16: (a) Absorción normalizada y (b) espectros de capas de ZnO NC5 calentadas a diferentes temperaturas. (c) Imagen de HRTEM de NCs de ZnO calentadas a 150 °C, con (d) el correspondiente patrón SAED y (e) la imagen de magnificación de una nanopartícula de ZnO.

a HyLEDs flexibles, no conducen a las prestaciones previstas mejoradas asociadas con el amplio hueco de banda óptica de las NCs de ZnO. Tal vez la banda prohibida de las películas de NCs de ZnO ¿ya no es la misma después del calentamiento? .Para responder a esta pregunta se depositaron películas de NCs de ZnO sobre sustratos de cuarzo y se calentaron a diferentes temperaturas y fueron analizadas por espectroscopia óptica. Como se muestra en la Figura 6.16a, la aparición de absorción de las películas claramente en el rojo es debido a los cambios con el aumento de temperaturas del calentamiento. El máximo de la curva de absorción (Figura 6.16b) permite una mejor estimación de la banda prohibida óptica de las NCs de ZnO. Un simple secado a T ambiente conduce a un valor de energía óptica de 3.66 eV, mientras que después de un tratamiento de la muestra durante 5 min a 70°C, 100°C y 150°C se

produce un desplazamiento hacia el rojo en la banda de energía de 3.60 eV, 3.50 eV y 3.42 eV respectivamente. En HyLEDs se determina la barrera de inyección de electrones con la diferencia entre el borde de la banda de conducción del ZnO y el LUMO del F8BT, y no por la banda prohibida del semiconductor. El borde de la banda de conducción depende fuertemente con el tamaño de NC más que por el borde de la banda de valencia (debido a la masa efectiva del electrón en comparación con el hueco). Por lo tanto, la reducción observada en la banda prohibida cuando se aumenta la temperatura del calentamiento conduce a una barrera de inyección de electrones creciente (figura 6.17). Aunque esto es solo una de las posibles explicaciones que parece la más probable, y sin tener evidencia de morfologías diferentes podríamos obtenerlo a partir de los estudios de AFM. Análisis de HRTEM de los NCs de ZnO calentadas a 100°C y 150°C muestran dimensiones de las partículas muy similares a las observadas para las partículas no calentadas (Figura 6.14b), con exclusión de un crecimiento continuo del diámetro de nanocristales, como el origen de la disminución de la banda prohibida. La disminución de la banda prohibida de NCs de ZnO calentadas puede ser debida a una agregación fuerte de partículas, que con un aumento de la carga se produce la superposición de las interacciones entre los cristales vecinos [?]. Estos resultados sugieren que el rendimiento de los HyLED

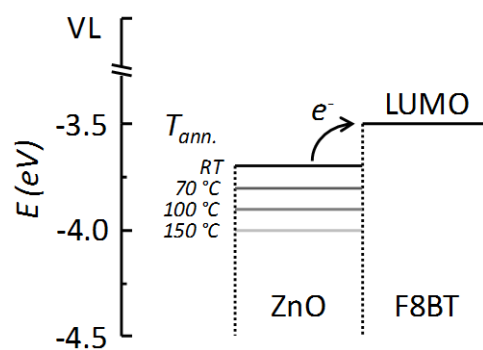


Figure 2.17: Esquema de los niveles de energía en el interfaz ZnO-NC/F8BT.

debería aumentar a medida que disminuye la temperatura de calentamiento de las NCs de ZnO. Para comprobar esto, se prepararon HyLEDs utilizando NCs de ZnO (con 5 ciclos de deposición) y calentados a diferentes temperaturas de RT a 150 °C. La eficiencia frente a luminiscencia de esta serie de HyLEDs se presenta en la Figura 6.18 . Los valores de eficiencia y luminiscencia aumentan drásticamente cuando disminuye el calentamiento de las NCs de ZnO. Los dispositivos con el NCs ZnO calentadas a 150 °C tienen una eficiencia máxima de 0,75 cd/A, y una luminiscencia máxima de 6000 Cd/m^2 . Como se ha mencionado, los dispositivos con NCs ZnO calentados a 100 °C presentan una máxima eficiencia y el valor de luminiscencia de 1,51 cd/A y 10000 Cd/m^2 , respectivamente. Además, la disminución de la temperatura de calentamiento de las NCs de ZnO (70 °C) conduce a HyLEDs con luminiscencia muy alta alrededor de 19.000 cd/m^2 y una eficiencia de 2,48 cd/A. El mejor dispositivo, sin embargo, se obtiene cuando las NCs de ZnO simplemente se secan a temperatura ambiente entre cada ciclo de deposición. El HyLED muestra una eficiencia de 3,30 cd/A y una luminiscencia de 17500 cd/m^2 . Ambos valores son los más altos obtenidos para HyLEDs empleando ZnO, MoO_3 y F8BT. Por lo tanto, el rendimiento de los HyLEDs puede mejorarse mediante el aprovechamiento del efecto de confinamiento cuántico causado por la ampliación de la banda prohibida de NCs de ZnO. Uno sólo tiene que asegurarse de que este efecto no se reduce durante el procesamiento de las NCs del semiconductor. Nuestros resultados indican que la aglomeración con la reducción consiguiente de la banda prohibida de NCs de ZnO puede comenzar a producirse a temperaturas inferiores a 70 °C. Una vez demostrado que las NCs de ZnO se pueden utilizar como materiales eficientes de inyección de electrones en dispositivos emisores de luz, hemos preparado HyLEDs de láminas de plástico recubiertos de ITO aprovechando las condiciones suaves necesaria para la deposición de NCs de ZnO. La capa de NCs de ZnO se preparó a través de 5 ciclos de deposición con un paso simple de secado a temperatura ambiente entre

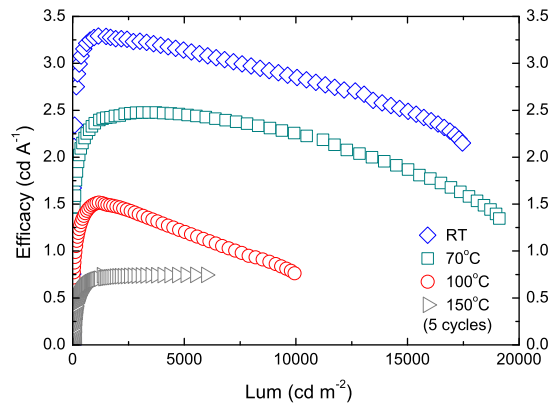


Figure 2.18: eficiencia frente a luminiscencia para series de HyLEDs empleando capas de NCs ZnO tratadas a diferentes temperaturas.

cada deposición. El HyLED flexibles muestra muy baja tensión de arranque ($2V$) y una alta luminiscencia, aproximadamente 7600 Cd/m^2 a $5 V$ con una eficiencia máxima correspondiente a $1,60 \text{ cd/A}$. Estos valores son más bajos en comparación con los obtenidos utilizando sustratos de vidrio debido a la menor calidad (rugosidad aumentada y baja conductividad) de las láminas de PET recubiertas con ITO. Este problema puede ser resuelto a través del uso de sustratos de plástico planos con valores de alta conductividad que ya están presentes en el mercado.

En resumen, se han procesado NCs de ZnO desde una suspensión coloidal y han sido utilizadas como capa delgada de inyección de electrones en HyLEDs, obteniendo dispositivos con alta luminosidad y valores muy bajos del voltaje de arranque. Los resultados obtenidos son mejores a los obtenidos con capas delgadas de ZnO policristalino y este efecto se atribuye al ensanchamiento de la banda prohibida de las NCs de ZnO causada por el confinamiento cuántico de estas. Se demostró que cuando aumentamos la temperatura de calentamiento en los sucesivos ciclos de deposición de las NCS la banda prohibida disminuye y aumenta la aglomeración, con lo cual, los mejores dispositivos se obtiene cuando las NCs se secan a Temperatura ambiente. Finalmente, el uso del procesamiento de NCs de ZnO desde disolución en

ausencia de cualquier tratamiento térmico permite la preparación de los primeros HyLEDs flexibles.

Bibliography

- [1] D.D.Eley, "Phthalocyanines as semiconductors," *Nature*, vol. 162, pp. 819–819, 1948.
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1098–1101, Oct 1977.
- [3] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 8, pp. 2042–2043, 1963.
- [4] W. Helfrich and W. G. Schneider *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, pp. 229–231, Feb 1965.
- [5] C. W. Tang and S. A. VanSlyke *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [6] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [7] W. Schottky *Die Naturwissenschaften*, vol. 26, no. 52, p. 843, 1938.
- [8] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. New York, 1981.

- [9] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest *Nature*, vol. 440, no. 7086, pp. 908–912, 2006.
- [10] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1233–1271, 2007.
- [11] K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 18, p. 183510, 2006.
- [12] S. Haque, S. Koops, N. Tokmoldin, J. Durrant, J. Huang, D. Bradley, and E. Palomares *Advanced Materials*, vol. 19, no. 5, pp. 683–687, 2007.
- [13] H. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, and L. Kavan *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 1, pp. 145–150, 2008.
- [14] K. Morii, T. Kawase, and S. Inoue *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 21, p. 213304, 2008.
- [15] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo *Advanced Materials*, vol. 21, no. 1, pp. 79–82, 2009.
- [16] H. J. Bolink, E. Coronado, and M. Sessolo *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 439–441, 2009.
- [17] N. Tokmoldin, N. Griffiths, D. D. C. Bradley, and S. A. Haque *Advanced Materials*, vol. 21, no. 34, pp. 3475–3478, 2009.
- [18] H. J. Bolink, E. Baranoff, M. Clemente-León, E. Coronado, A. López-Muñoz, D. Repetto, M. Sessolo, and M. K. Nazeeruddin *Langmuir*, vol. 25, no. 1, pp. 79–83, 2009.
- [19] J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruna, and G. G. Malliaras *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 2976–2988, 2007.

- [20] H. Wu, F. Huang, Y. Mo, W. Yang, D. Wang, J. Peng, and Y. Cao *Advanced Materials*, vol. 16, no. 20, pp. 1826–1830, 2004.
- [21] F. Huang, L. Hou, H. Wu, X. Wang, H. Shen, W. Cao, W. Yang, and Y. Cao *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 31, pp. 9845–9853, 2004. PMID: 15291589.
- [22] C. V. Hoven, R. Yang, A. Garcia, V. Crockett, A. J. Heeger, G. C. Bazan, and T.-Q. Nguyen *Proceedings of the National Academy of Sciences*.
- [23] C. Hoven, R. Yang, A. Garcia, A. J. Heeger, T.-Q. Nguyen, and G. C. Bazan *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 36, pp. 10976–10977, 2007.
- [24] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275, 2001.
- [25] D. M. Roessler and W. C. Walker, “Electronic spectrum and ultraviolet optical properties of crystalline mgo,” *Phys. Rev.*, vol. 159, pp. 733–738, Jul 1967.
- [26] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn *Organic Electronics*, vol. 10, no. 5, pp. 932 – 938, 2009.
- [27] T. Matsushima and H. Murata *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 20, p. 203306, 2009.
- [28] A. Brown, K. Pichler, N. Greenham, D. Bradley, R. Friend, and A. Holmes *Chemical Physics Letters*, vol. 210, no. 1–3, pp. 61 – 66, 1993.
- [29] M. A. Baldo, D. F. O’Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest *Nature*, vol. 395, no. 6698, pp. 151–154, 1998.
- [30] X. Yang, D. Neher, D. Hertel, and T. Däubler *Advanced Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 161–166, 2004.

- [31] X. H. Yang and D. Neher *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 14, pp. 2476–2478, 2004.
- [32] R. Suhonen, R. Krause, F. Kozlowski, W. Sarfert, R. Pätzold, and A. Winnacker *Organic Electronics*, vol. 10, no. 2, pp. 280 – 288, 2009.
- [33] M.-H. Park, J.-H. Li, A. Kumar, G. Li, and Y. Yang *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 1241–1246, 2009.
- [34] J. Huang, Z. Xu, and Y. Yang *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 12, pp. 1966–1973, 2007.
- [35] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and P. Di Marco *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 235321, Dec 2002.
- [36] L. Zhou, A. Wanga, S.-C. Wu, J. Sun, S. Park, and T. N. Jackson *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, p. 083502, 2006.
- [37] J. Lewis and M. Weaver, “Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices,” *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 10, pp. 45 – 57, jan.-feb. 2004.
- [38] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, and J. E. Fornalik *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 22, p. 223503, 2005.
- [39] N. Kim, J. W. J. Potscavage, B. Domercq, B. Kippelen, and S. Graham *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 16, p. 163308, 2009.
- [40] J. W. Ryan, E. Palomares, and E. Martinez-Ferrero *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 4774–4777, 2011.
- [41] N. Bano, S. Zaman, A. Zainelabdin, S. Hussain, I. Hussain, O. Nur, and M. Willander *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 4, p. 043103, 2010.

- [42] M. Willander, O. Nur, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, and I. Hussain *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 22, p. 224017, 2011.
- [43] H. Lee, I. Park, J. Kwak, D. Y. Yoon, and C. Lee *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 15, p. 153306, 2010.
- [44] H. J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, and M. Sessolo *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 4047–4049, 2010.
- [45] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 7, pp. 1188–1191, 2002.
- [46] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [47] S. Monticone, R. Tufeu, and Kanaev *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 16, pp. 2854–2862, 1998.
- [48] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, p. 013705, 2007.
- [49] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 12, pp. 6859–6870, 1998.
- [50] F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin *Inorganic Chemistry*, vol. 46, no. 15, pp. 5989–6001, 2007.
- [51] D. Kabra, M. H. Song, B. Wenger, R. H. Friend, and H. J. Snaith *Advanced Materials*, vol. 20, no. 18, pp. 3447–3452, 2008.

- [52] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 12, p. 123301, 2009.
- [53] T. Matsushima, Y. Kinoshita, and H. Murata *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 25, p. 253504, 2007.
- [54] O. I. Mičić, S. P. Ahrenkiel, and A. J. Nozik *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 25, pp. 4022–4024, 2001.

Resumen

Hoy en día, los diodos híbridos orgánicos-inorgánicos emisores de luz atraen una gran atención debido a su estabilidad intrínseca al aire y su procesabilidad desde disolución, y podríamos obtener dispositivos emisores de luz de bajo coste y con gran superficie. A pesar del hecho de que los valores altos de luminancia han sido ya demostrados en publicaciones recientes, la eficiencia de los HyLEDs se ha visto limitada por su peculiar mecanismo electrónico dominado por los huecos. En particular, la inyección de electrones es promovida por la acumulación de huecos en el óxido metálico EIL / interfaz orgánica, pero al mismo tiempo este mecanismo limita la eficiencia del dispositivo. Se sabe de la investigación en los OLEDs que cuando la zona de recombinación está cerca de una interfaz, puede tener lugar el “quenching” del excitón y la recombinación directa de la carga. En esta tesis, las reglas de diseño estándar de la tecnología OLED se han aplicado a los HyLEDs con el fin de superar esas limitaciones, y se han presentado nuevas estrategias exitosas para mejorar las prestaciones de esta nueva clase de dispositivos.

En primer lugar, hemos presentado, el uso de un polímero cargado como capa de inyección de electrones desde el óxido de metal hasta el polímero ha sido presentado. Este enfoque conduce a HyLEDs más eficientes y ofrece la posibilidad de utilizar diferentes polímeros emisores de luz, permitiendo el ajuste de la emisión del color del dispositivo a través de toda la gama del espectro visible. Esta estructura de dispositivo es de particular interés debido a que su estructura multicapa compuesta

por un cátodo de óxido de metal, un polielectrolito EIL conjugado, y el polímero activo, se preparó por completo desde disolución, gracias a la ortogonalidad de los materiales utilizados.

En el capítulo 3 se demuestra cómo la fuga de huecos a través de los óxidos de metal EIL es una vía de “quenching” importante de los excitones generados en la capa del polímero. El uso de un óxido metálico aislante con una banda de valencia muy profunda resulta en la disminución de la densidad de corriente que fluye a través del dispositivo. Este efecto es debido a la alta barrera para los huecos en la interfase orgánica / óxido metálico cuando se utilizan materiales aislantes como HfO_2 o MgO . Así, mediante el empleo de estos óxidos metálicos, la eficiencia de los HyLEDs puede ser aumentada con éxito.

Es bien sabido que la eficiencia en los OLEDs puede elevarse considerablemente sólo cuando se hace uso de especies fosforescentes. En el capítulo 4, presentamos el uso de emisores triplete en HyLEDs procesados desde disolución con alta eficiencia. En ese diseño de dispositivo en particular, ha sido utilizado un nuevo cátodo de óxido metálico dopado con el fin de mejorar la inyección de electrones en la capa orgánica activa y prevenir el “quenching” del exciton. Hemos obtenido Valores de eficacia muy altas de hasta 15 cd/A mediante la regulación de la composición de los materiales activos orgánicos en las capas poliméricas.

En el capítulo 5, Los rendimientos de los HyLEDs obtenidos con nanocristales de ZnO superaron aquellos obtenidos con películas delgadas policristalinas de ZnO. Este efecto se atribuye al “bandgap” más grande de los nanocristales de ZnO causado por el confinamiento cuántico. Se ha demostrado que el “bandgap” disminuye con la aglomeración asistida por temperatura razón por la cual los mejores resultados se obtuvieron cuando simplemente se secó los nanocristales a temperatura ambiente. El uso de nanocristales de ZnO desde disolución sin tratamiento térmico permite la preparación de los primeros HyLEDs flexibles brillantes.

En este trabajo se pone de manifiesto el potencial de esta nueva clase de dispositivos y muestra a los HyLEDs como un competidor real posible a la actual tecnología OLED.

List of Figures

1.1	poly(phenylene vinylene) (PPV).	14
1.2	the structure of a standard (a) bi-layer and (b) tri-layer OLED.	15
1.3	Simple energy level diagram (a) bi-layer and (b) tri-layer OLED.	16
1.4	schematic representation showing electroluminescence processes.	19
1.5	Schematic of: (a) General OLED structure where the (EML) is sandwiched in between a PEDOT: PSS (HIL) deposited on top of the ITO anode and a low-workfunction cathode. (b) HyLED architecture with the EML sandwiched in between a metal oxide (MOx) (EIL) deposited on top at an ITO cathode and a MOx (HIL) covered with a high workfunction (stable) metal anode.	21
1.6	Scheme of the energy levels of the materials involved in a simple single layer HyLED.	22
1.7	clean-room of the class ISO 7 10000 with glove box, located in the Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL) in Valencia.	23
1.8	Picture of (a) the UV-Ozone cleaning device and of (b) the Suss Micro Tec spin coating system.	24
1.9	Scheme of the spray pyrolysis system assembled in our laboratory, showing its main components: (a),(b) Pressure controller, (c) Precursor solution, (d) cone-jet spray head, (e) Spray Nozzle, (f) The sample holder and heating block, (g) the Sliding table.	24

1.10	picture of the Ambios Technology surface profilometer XP-1.	25
2.1	Device scheme of the HyLED and molecular structure of the PFN-BIm ₄	34
2.2	(a) Current density (full symbols) and luminance (empty symbols) versus applied voltage for an ITO/ZnO/F8BT/MoO ₃ /Au (blue) and for an ITO/ZnO/PFN-IBm ₄ /F8BT/MoO ₃ /Au (orange) device, where ITO-ZnO is biased negatively. (b) Efficacy versus applied bias for these two devices.	35
2.3	energy levels scheme for a HyLEDs with F8BT as the active polymer.	36
2.4	(a) Current density and (b) luminance versus applied voltage for ITO/ZnO/LEP/MoO ₃ /Au (full symbols) and ITO/ZnO/PFN-IBm ₄ /LEP/MoO ₃ /Au (empty symbols) devices using GreenK and RedF as the LEPs (green and red symbols, respectively), where ITO-ZnO is biased negatively. The inset in figure (b) shows the efficacy versus applied bias for this series of devices.	37
2.5	Chemical structure of Red F (with composition as follows: x = 50, y=5, z = 40, w = 5) and normalized electroluminescence spectra for HyLEDs employing different LEPs.	38
3.1	Scheme of the energy bands of the materials used in this work. ϕ_e refers to the barrier for the electron injection, defined here as the difference between the ITO workfunction and the metal oxide conduction band edge. Δ_h is the energy barrier for holes at the metal oxide-F8BT interface, i.e. the difference in energy between the metal oxide valence band edge and the HOMO of the polymer. The indexes Z, H, M, refers to ZnO, HfO ₂ and MgO, respectively.	45
3.2	Current density (a) and luminance (b) versus applied bias for the three devices with different metal oxides as the EIL. In all measurements the ITO-metal oxide electrode is biased negatively.	47

3.3	Efficacy versus applied bias for the HyLEDs with different metal oxides EIL.	49
4.1	Energy levels diagram of materials used in the devices, where the bold lines indicate levels involved in charge injection, transport and recombination. Additionally, the chemical structure of the organic materials is reported.	55
4.2	Current density (a) and luminance (b) versus applied bias for the three devices with different concentration of PBD and TPD. In all measurements the ZnO: Cs electrode is biased negatively.	58
4.3	Efficacy versus applied bias (a) and luminance (b) for HyLEDs A, B and C.	59
4.4	Power conversion efficiency (a) and external quantum efficiency (b) versus applied bias for the devices presented in this work.	60
5.1	(a) Absorption and emission spectra of the ZnO colloidal suspension. (b) HRTEM image of the ZnO NCs with (c) the corresponding SAED pattern and (d) a higher magnification image of a single ZnO NC. . .	68
5.2	(a) AFM topographies (left) and corresponding phase images (right) registered for ZnO NCs layers deposited on top of ITO with 1 (NC1), 5 (NC5) and 10 (NC10) deposition cycles, annealed at 100 °C. (b) Schematic view of the HyLED employing ZnO NCs as electron injecting material. Current density (c) and luminance (d) vs. applied bias for the series of HyLEDs with increasing number of deposition cycles of the ZnO NCs. Efficacy vs. luminance (e) for the same device series.	70

5.3	(a) Normalized absorption and (b) correspondent derivative spectra for ZnO NC5 films annealed at different temperatures. (c) HRTEM image of the ZnO NCs annealed at 150 °C, with (d) the corresponding SAED pattern and (e) a higher magnification image of a single ZnO NC.	72
5.4	Schematic presentation of the energy levels at the ZnO NC-F8BT interface.	73
5.5	AFM topographies registered for ZnO NCs layers deposited on top of ITO with 5 (NC5) deposition cycles and annealed at different temperatures.	74
5.6	HRTEM image of the ZnO NCs annealed at 100 °C, with a higher magnification image of a single ZnO NC	75
5.7	Efficacy vs. luminance for a series of HyLEDs employing ZnO NCs layers treated at different temperatures.	75
5.8	Current density and luminance vs voltage for the flexible HyLEDs employing ZnO NCs layers treated at room temperature. Inset shows a picture of flexible device.	76
6.1	poliacetileno (PPV).	86
6.2	la estructura de un estándar OLED (a) bicapa y (b) de tres capas. . .	88
6.3	Esquema energético y principios de funcionamiento de OLED, (a) bicapa y (b) de tres capas.	89
6.4	Estructura general (a) de OLED, (b) de HyLED.	91
6.5	Esquema de funcionamiento de un HyLED.	92
6.6	Arquitectura del HyLED y la estructura molecular del PFN-BIm ₄ . . .	95
6.7	(a)densidad de corriente(símbolos llenos) y luminiscencia(símbolos vacíos) en función del voltaje aplicado.(b)la eficiencia en función del voltaje aplicado.	96

6.8	Esquema energético de los diferentes EIL y del F8BT.	100
6.9	densidad de corriente (a) y luminiscencia (b) frente al voltaje aplicado de los tres dispositivos con diferentes EIL.	101
6.10	la eficiencia en función del voltaje aplicado de los tres dispositivos con diferentes EIL.	103
6.11	Diagrama de energía de los materiales utilizados en los dispositivos y la estructura química de los materiales orgánicos.	106
6.12	la densidad de corriente (a) y luminiscencia (b) frente el voltaje aplicado de los tres dispositivos con diferentes concentraciones de PBD y TPD.	108
6.13	La eficiencia frente al voltaje aplicado de los tres dispositivos.	109
6.14	a) Espectro de absorción sobre una suspensión coloidal de ZnO; b) Imagen de HRTEM de nanopartículas de ZnO; C) área de difracción del electrón; d) imagen de alta magnificación de una nanopartícula de ZnO.	112
6.15	(a) Topografía AFM (izquierda) e imágenes de fase correspondientes (derecha) registradas para monocapas de ZnO NCs depositadas encima de ITO con ciclos de 1 (NC1), 5 (NC5) y 10 (NC10) . (b) Vista esquemática de un HyLED empleando ZnO NCs como material inyector de electrones. Densidad de corriente(c) y luminosidad (d) frente al voltaje aplicado para una serie de HyLEDs con incrementos de los ciclos de ZnO NCs depositadas. eficiencia frente a luminiscencia (e) para la misma serie de dispositivos.	113
6.16	(a) Absorción normalizada y (b) espectros de capas de ZnO NC5 calentadas a diferentes temperaturas. (c) Imagen de HRTEM de NCs de ZnO calentadas a 150 °C, con (d) el correspondiente patrón SAED y (e) la imagen de magnificación de una nanopartícula de ZnO.	116

6.17	Esquema de los niveles de energía en el interfaz ZnO-NC/F8BT. . . .	118
6.18	eficiencia frente a luminiscencia para series de HyLEDs empleando capas de NCs ZnO tratadas a diferentes temperaturas.	119

List of Tables

2.1	Summary of the performances of HyLEDs employing different LEPs. .	39
4.1	Summary of the figures of merit for the different HyLEDs.	60
6.1	Resumen de los resultados obtenidos de HyLEDs usando diferentes LEPs.	97
6.2	Resumen de los resultados obtenidos de los diferentes HyLEDs. . . .	110

list of Abbreviations

LED	Light Emitting Diodes
OLEDs	Organic Light Emitting Diodes
PLEDs	Polymer light emitting diodes
HyLEDs	Hybrid organic-inorganic light emitting devices
EL	Electroluminescence
ITO	indium-tin-oxide
HTL	hole transporting layer
ETL	electron transporting layer
EML	emissive layer
LEP	light emitting polymer
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
SCLC	space charge limited current
PEDOT: PSS	poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) - poly (styrenesulfonate)
CB	conduction band
VB	valence band

MO_x	metal oxide
CPE	conjugated polyelectrolyte
F8BT	poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)
LECs	light-emitting electrochemical cells
PFN-BI_{m4}	(imidazolyl) borate of poly [9, 9'-bis [6''-(N,N,N trimethylammonium) hexyl] fluorene-alt-co-phenylene]
HBL	hole blocking layer
E_g	energy band gap
ϕ_e	barrier for electron injection
Δ_h	energy barrier for holes
Ir(<i>mppy</i>)₃	Iridium(III) tris(2-(4-totyl)pyridinato-N, <i>C</i> ²)
PVK	poly(9-vinylcarbazole)
TPD	N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine
PBD	2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole
PCE	power conversion efficiencies
EQE	external quantum efficiency
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
NCs	nanocrystals
SAED	selected area electron diffraction
PET	polyethylene terephthalate
R_{rms}	root-mean-square roughness
AFM	atomic force microscopy
RT	room temperature

list of publications

1. Henk J. Bolink, Hicham Brine, Eugenio Coronado, and Michele Sessolo.
“Tonically Assisted Charge Injection in Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes”
ACS Applied Materials and Interfaces 2010, 2, 2694-2698
2. Bolink, H. J.,Hicham Brine, Coronado, E., Sessolo, M.
“Phosphorescent Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes”
Advanced Materials 2010, 22, 2198-2201
3. Bolink, H. J.,Hicham Brine, Coronado, E., Sessolo, M.
“Hybrid Organic-Inorganic Light Emitting Diodes: Effect of the Metal Oxide”
Journal of Material Chemistry 2010, 20, 4047-4049
4. Michele Sessolo, Henk J. Bolink,Hicham Brine , Helena Prima-Garciaa and Ramon Tena-Zaera.
“Zinc oxide nanocrystals as electron injecting building blocks for plastic light sources”
Journal of Material Chemistry, 2012, 22, 4916
5. Olga Malinkiewicz.,Martijn Lenes., Brine Hicham., Bolink, H. J.
“Meniscus coated high open-circuit voltage bi-layer solar cells”
RSC Advances 2012,2, 3335-3339

6. V.Álvarez., J. Agramunt., M. Ball.,Brine Hicham.,.....
“SiPMs coated with TPB: coating protocol and characterization for NEXT ”
IOPscience (2012): 10.1088/1748-0221/7/02/P02010
7. Hicham Brine., Bolink, H. J.,Juan F. Sanchez-Royo
“Ionic liquid modified zinc oxide injection layer for inverted organic
light-emitting diodes ”
Organic Electronics (2012),has been accepted
8. O. Malinkiewicz,T. Grancha,A. Molina,A. Soriano,H. Brine and H.J. Bolink
“Efficient, cyanine dye based bi-layer solar cells”
Advanced Energy Materials 2012,has been accepted

index