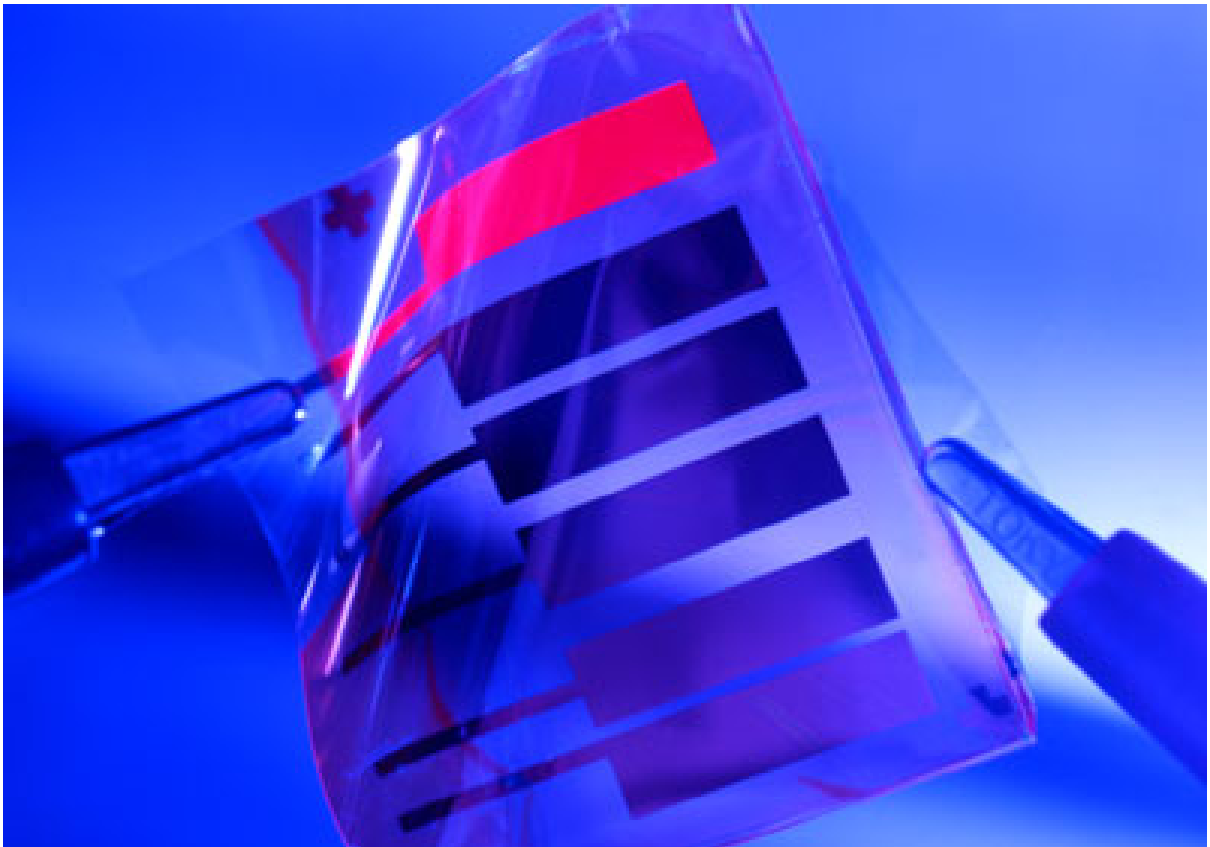

FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGÍA OLED



Editado por: Pedro Chamorro Posada,
Jesús Martín Gil,
Pablo Martín Ramos y
Luís Manuel Navas Gracia

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Departamento de Teoría de la Señal e Ingeniería Telemática

Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal

Fundamentos de la Tecnología OLED

Depósito Legal: VA-932-2008

Imprime: Mata Digital, SL, Plaza de la Universidad, 2, 47002 Valladolid

ISBN: 978-84-936644-0-4

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Fundamentos de la Tecnología OLED

P. CHAMORRO POSADA

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Teoría de la Señal e Ingeniería Telemática
ETS de Ingenieros de Telecomunicación
Universidad de Valladolid
Valladolid, España

J. MARTÍN GIL

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal
ETS de Ingenierías Agrarias
Universidad de Valladolid
Palencia, España

P. MARTÍN RAMOS

Ingeniero de Telecomunicación
Departamento de Teoría de la Señal e Ingeniería Telemática
ETS de Ingenieros de Telecomunicación
Universidad de Valladolid
Valladolid, España

L. M. NAVAS GRACIA

Catedrático de Universidad
Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal
ETS de Ingenierías Agrarias
Universidad de Valladolid
Palencia, España

Prefacio

Este libro constituye una introducción a la tecnología OLED (*Organic Light Emitting Diode*), toda vez que cubre aspectos fundamentales sobre la estructura, propiedades, técnicas de fabricación, caracterización, aplicaciones y situación en el mercado de estos dispositivos. Ha sido diseñado como libro de consulta para alumnos de últimos cursos de Física, Química, Ingeniería Química, Ciencia de Materiales, Ingeniería Electrónica e Ingeniería de Telecomunicación. Aunque la mayor parte de su contenido es teórico, presenta una parte final que puede ser utilizada a efectos de laboratorio, tanto a nivel docente como a nivel investigador.

En los últimos años, se han publicado varias monografías en inglés que pueden proporcionar al lector información esencial sobre el campo de la electroluminiscencia orgánica. No obstante, ninguna de ellas, salvo las obras de Z. Li y H. Meng (*Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC Press) y de K. Müllen y U. Scherf (*Organic Light-Emitting Devices*, Wiley-VCH), logran el objetivo de ofrecer la visión global deseable. Nuestro propósito ha sido presentar a los lectores una sola fuente de información que abarque, en castellano, todos los aspectos de los OLEDs. Así pues, dentro de las inherentes limitaciones de espacio, la presente obra puede ser considerada una compilación de los progresos hechos en los últimos años (hasta junio de 2008) y los retos a los que se enfrenta el desarrollo de esta prometedora tecnología.

El tratamiento de los contenidos ha sido organizado en seis capítulos. El Capítulo 1 reúne conceptos básicos sobre la naturaleza, clasificación, estructura general y principio de funcionamiento de estos dispositivos. El Capítulo 2 es relativo a los distintos tipos de OLED y está organizado en tres apartados: OLEDs de pequeña molécula, OLEDs de polímeros y otras alternativas. El Capítulo 3 presenta las técnicas de fabricación y procesamiento. El nivel de implantación en el mercado y las expectativas de futuro son recogidos en el Capítulo 4. El Capítulo 5 concierne a las técnicas de caracterización de estos dispositivos. Finalmente, el Capítulo 6 aporta la descripción detallada (e ilustrada con imágenes) de un procedimiento para la fabricación de prototipos OLED a escala piloto, y una variante con propósito eminentemente docente apta como práctica del currículo de las titulaciones académicas arriba mencionadas.

Los autores

Contenido

CAPÍTULO 1: CONSIDERACIONES GENERALES

1.1.	CONCEPTO DE OLED	1
1.2.	CLASIFICACIÓN DE LOS DISTINTOS TIPOS DE OLEDs Y DESARROLLO DE LOS OLEDs EN LAS ÚLTIMAS DÉCADAS.....	4
1.3.	CONFIGURACIÓN Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE LOS OLEDs	9
1.3.1.	CONFIGURACIÓN DE UN OLED	9
1.3.2.	TUNELADO FOWLER-NORDHEIM	11

CAPÍTULO 2: DESCRIPTIVA DE LOS DIFERENTES TIPOS DE OLED

2.1.	OLEDs DE PEQUEÑA MOLÉCULA (SMOLED).....	21
2.1.1.	MATERIALES PARA EL ÁNODO	21
2.1.2.	MATERIALES PARA EL CÁTODO	23
2.1.3.	MATERIALES EMISORES DE LUZ.....	25
2.1.4.	MATERIALES MOLECULARES AMORFOS PARA EL TRANSPORTE Y EL CONFINAMIENTO DE CARGA.....	43
2.2.	DIODOS EMISORES DE LUZ BASADOS EN POLÍMEROS (PLEDS).....	58
2.2.1.	POLÍMEROS ELECTROLUMINISCENTES: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	61
2.2.2.	POLÍMEROS DOPADOS CON COLORANTES FOSFORESCENTES	69
2.2.3.	MATERIALES Y ESTRUCTURAS DE DISPOSITIVO OPTIMIZADAS PARA LOS TRES COLORES PRIMARIOS (RESUMEN DE LAS SECCIONES 2.1 Y 2.2).....	79
2.3.	ALTERNATIVAS A LOS SISTEMAS ANTERIORES.....	81
2.3.1.	OLEDs BASADOS EN DENDRÍMEROS.....	81
2.3.2.	OLEDs BASADOS EN EL ENTRECruzAMIENTO.....	90
2.3.3.	OLEDs HÍBRIDOS CON NANOCRIStALES SEMICONDUCTORES	93

CAPÍTULO 3: FABRICACIÓN Y PROCESAMIENTO DE LOS OLED

3.1.	TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE OLEDs DE PEQUEÑA MOLÉCULA	101
3.1.1.	DEPOSICIÓN EN FASE VAPOR Y EPITAXIA DE HAZ MOLECULAR.....	101
3.1.2.	PREPARACIÓN DE OLEDs EN UN SISTEMA DE ALTO VACÍO EN CÁMARA SENCILLA	102
3.1.3.	PREPARACIÓN DE OLEDs EN UN SISTEMA DE ULTRA ALTO VACÍO EN CÁMARA MÚLTIPLE	104
3.1.4.	ENCAPSULADO.....	109
3.2.	TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE OLEDs DE POLÍMERO: REVESTIMIENTO POR ROTACIÓN, LANGMUIR-BLODGETT Y TÉCNICAS BASADAS EN IMPRESIÓN	110
3.2.1.	REVESTIMIENTO POR ROTACIÓN (<i>SPIN COATING</i>)	110
3.2.2.	TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT.....	110
3.2.3.	TECNOLOGÍAS DE FABRICACIÓN BASADAS EN IMPRESIÓN	111
3.3.	FABRICACIÓN DE PANTALLAS	114
3.3.1.	SISTEMAS DE DIRECCIONAMIENTO: MATRICES ACTIVAS (AMOLED) Y PASIVAS (PMOLED)	114
3.3.2.	TÉCNICAS DE PATTERNING.....	118

CAPÍTULO 4: NIVEL DE IMPLANTACIÓN EN EL MERCADO DE LAS
TECNOLOGÍAS OLED Y EXPECTATIVAS DE FUTURO

4.1.	SITUACIÓN DE LOS OLED EN EL MERCADO	121
4.2.	TECNOLOGÍAS AVANZADAS (TOLED, FOLED Y SOLED)	130
4.2.1.	TECNOLOGÍA TOLED: OLEDs TRANSPARENTES Y <i>TOP-EMITTING</i>	130
4.2.2.	FOLED (OLED FLEXIBLES)	132
4.2.3.	SOLEDs o <i>STACKED</i> OLEDs	135
4.3.	NUEVAS FUNCIONALIDADES EN DISPOSITIVOS BASADOS EN POLÍMEROS	136
4.3.1.	DOBLE FUNCIONALIDAD DE DISPOSITIVOS BASADOS EN POLÍMEROS	136
4.3.2.	CELDA ELECTROQUÍMICA POLIMÉRICAS EMISORAS DE LUZ	137
4.3.3.	PLED CON CÁTODOS ESTABLES	139
4.3.4.	PLEDs Y PLECs CON CONFIGURACIÓN DE CÉLULA SUPERFICIAL	139
4.3.5.	OPTOACOPADORES FABRICADOS CON POLÍMEROS SEMICONDUCTORES	140
4.4.	OLEDs EN ELECTRÓNICA DE TELECOMUNICACIONES	142

CAPÍTULO 5: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS OLED

5.1.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA CAPA EMISORA	145
5.1.1.	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER	145
5.1.2.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO Y CALORIMETRÍA	146
5.1.3.	TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	147
5.1.4.	MICROSCOPIAS.....	148
5.1.5.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA: VOLTAMETRÍA CÍCLICA	151
5.1.6.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	151
5.1.7.	TÉCNICAS PARA LA MEDIDA DE LA ABSORCIÓN (ESPECTROSCOPIA UV-VIS) Y LA FOTOLUMINISCENCIA (ESPECTROFLUORÍMETRÍA)	152
5.2.	TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO EMISOR	154
5.2.1.	CARACTERIZACIÓN ELECTROLUMINISCENTE	154
5.2.2.	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE CURVAS <i>J-V-L</i>	157
5.2.3.	MEDIDAS DE TIEMPO DE VIDA.....	159
5.3.	OTRAS TÉCNICAS DE MEDIDA	160
5.3.1.	TÉCNICAS PARA LA MEDIDA DE CONSTANTES ÓPTICAS, ESPESOR Y CONCENTRACIÓN DE DOPANTES	160
5.3.2.	SUSCEPTIBILIDAD, MAGNETIZACIÓN Y RESISTIVIDAD AC/DC; CAPACIDAD CALORÍFICA, TRANSPORTE TÉRMICO Y MAGNETOMETRÍA TORQUE	162
5.3.3.	TÉCNICAS PARA ANÁLISIS DE SUPERFICIES	162

CAPÍTULO 6: FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS OLED EN EL LABORATORIO

6.1.	FABRICACIÓN DE UN DISPOSITIVO OLED CON PROPÓSITOS DOCENTES	165
6.1.1.	INFORMACIÓN DIRIGIDA AL PROFESORADO	165
6.1.2.	GUÍA DE APRENDIZAJE PARA EL ALUMNO.....	170
6.2.	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN OLED DE POLÍMERO CON PROPÓSITOS INVESTIGADORES	183

Consideraciones generales

1.1. Concepto de OLED

Los LEDs son diodos que transforman la corriente eléctrica en luz. La corriente que atraviesa el dispositivo genera estados excitados en los electrones del material de estos semiconductores. Posteriormente, estos electrones regresan a los estados energéticos de partida, más estables, emitiendo fotones cuya longitud de onda dependerá de cómo se ha diseñado el módulo.

Un diodo orgánico de emisión de luz, traducción del acrónimo inglés OLED (*Organic Light-Emitting Diode*), es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.

Antecedentes

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 orgánicas¹. La situación cambió cuando, en 1977, Chiang *et al.*² descubrieron un significativo aumento de 11 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica de un polímero al introducir un halógeno en poliacetileno. Un nuevo término, el de “semiconductor orgánico”, que se utiliza con frecuencia hoy en día, fue acuñado específicamente para esta nueva clase de materiales conductores. Este descubrimiento, llevó a Heeger, MacDermid y Shirakawa a la consecución del premio Nóbel de Química en el año 2000 por sus contribuciones en polímeros conductores.

Es obligado señalar que, ya 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.*³ y Helfrich y Schneider⁴. No obstante, por aquellas fechas, la aplicación a diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) se consideraba poco realista debido al alto voltaje de funcionamiento (mayor de 100 V para conseguir una luminancia razonable) necesario para inyectar cargas en el cristal orgánico. Un gran avance se produjo en 1987 cuando Tang *et al.*⁵ publicaron dispositivos bicapa basados en películas moleculares depositadas por vapor, que consistían en una capa de transporte de huecos a base de una diamina aromática y una capa emisora de tris(8-hidroxiquinoleina) aluminio (Alq_3), que generaban electroluminiscencia mayor de 1000 cd/m^2 para un voltaje de operación menor de 10 V. Este diseño bicapa se ha convertido en un hito y constituye la estructura prototipo en OLEDs. La demostración por Burroughes *et al.*⁶, en 1990, de la electroluminiscencia en polímeros conjugados fue decisiva para alentar la investigación y el desarrollo en electroluminiscencia orgánica.

Comparación de la información optoelectrónica de LEDs orgánicos e inorgánicos

La tabla siguiente muestra una comparación de la información relevante para la operación de un LED inorgánico típico (InGaN como medio activo) y un OLED típico (Alq₃ dopado con quinacridona como emisor). Es importante tener en cuenta que los LEDs inorgánicos pueden verse como fuentes puntuales de luz, mientras que los OLEDs son superficies emisoras. Por tanto, la emisión de luz en los OLEDs se mide como luminancia (cd/m²) y para los LEDs inorgánicos en intensidad luminosa (cd) o flujo luminoso total (en lúmenes). Esta diferencia motiva la predicción de que los OLEDs no reemplazarán a los LEDs inorgánicos, sino que encontrarán aplicaciones completamente nuevas.

Comparación entre un LED inorgánico típico y un OLED

LED	Inorgánico	Orgánico
Material emisor (color)	InGaN (verde)	Alq ₃ :QAD (verde)
Voltaje de operación (V)	3.6	3.4 (para 100 cd/m ²)
Eficiencia energética (lm/W)	14-20	10 (a 100 cd/m ²)
Eficiencia cuántica externa (%)	4-6	2-3 (a 100 cd/m ²)
Área del diodo	Aprox. 0.1 mm ²	100 μm ² ... > 0.1 m ² ; Típ. 2 mm ²
Luminancia (cd/m ²)	20×10 ⁶	100... > 10 ⁵ (a mayor voltaje, menor eficiencia energética)
Densidad de corriente (mA/cm ²)	2×10 ⁴	0.9 (para 100 cd/m ²)
Intensidad luminosa (LED único)	Aprox. 1 Lm	0.6 mLm (2 mm ² , 100 cd/m ²)

A partir de los resultados de la tabla, podría pensarse que los LEDs inorgánicos tienen mejor funcionamiento que los OLEDs en casi cada apartado. Sin embargo, la posibilidad de integrar los LEDs en matrices con un coste razonable aquí no se contempla. Para una pantalla de monitor típica, se necesitan 1280×1024 píxeles en un área de aproximadamente 40-50 cm (15-20 pulgadas). Dimensiones tan grandes hace que la integración de LEDs inorgánicos sea poco eficiente, y que la utilización alternativa de una matriz de LEDs inorgánicos individuales (altamente deseable por su excepcional brillo) resulte demasiado cara.

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

Otras ventajas técnicas y medio-ambientales de los OLEDs

Las capas orgánicas, plásticas, de un OLED son más delgadas, más ligeras y más flexibles que las capas cristalinas de los LEDs o los LCDs. En concreto, el hecho de que las capas emisoras de un OLED sean más ligeras hace que el sustrato de un OLED pueda ser flexible en vez de rígido y, en consecuencia, que los sustratos OLED puedan ser plásticos en vez de vítreos como los LEDs y los LCDs.

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

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

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

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

Una ventaja adicional de los OLEDs (con excepción de los azules basados en polímeros) son sus tiempos de vida largos (10.000 a 40.000 horas).

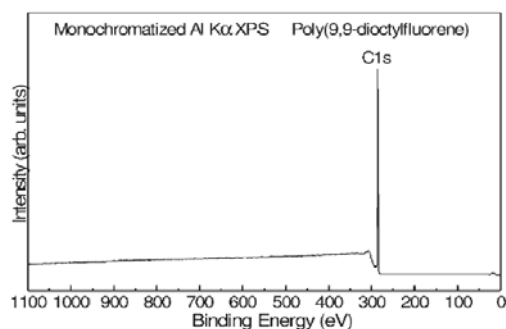
Otras importantes ventajas de los OLEDs son: coste potencialmente menor, mayor rango de colores, más contraste y brillo y tiempos de respuesta menores. La razón del elevado factor de coste de los LEDs inorgánicos es el índice de refracción n de los materiales involucrados. Para LEDs inorgánicos típicos, n está en el rango 2.5 – 3.2.

Dos inconvenientes serios de los OLED son, sin embargo, su degradación por la humedad y su coste de fabricación actual, lo que ha limitado su uso por el momento. Actualmente, se está investigando para dar solución a estos problemas, hecho que hará de los OLEDs una tecnología que puede reemplazar la actual hegemonía de las pantallas LCD y de la pantalla de plasma.

1.2. Clasificación de los distintos tipos de OLEDs y desarrollo de los OLEDs en las últimas décadas

Existen muchas tecnologías OLED diferentes, tantas como sistemas han sido desarrollados para contener y mantener la capa electroluminiscente, así como según el tipo de componentes orgánicos utilizados: SM-OLED (*Small-molecule OLED*), PLED (*Polymer Light-Emitting Diodes*), TOLED (*Transparent OLED*), SOLED (*Stacked OLED*), etc. Aparte de las tecnologías anteriores, las pantallas OLED se activan a través de un método de conducción de la corriente por matriz que puede tener dos esquemas diferentes y da lugar a las tecnologías PMOLED y AMOLED.

La principal diferencia entre los PLEDs y los SM-OLEDs es el método de preparación de la película. Las películas de pequeña molécula se preparan mediante evaporación en vacío, mientras que las películas de polímero se preparan mediante *spin-coating* desde solución en atmósfera inerte. Existe una creencia generalizada de que las películas de polímeros preparadas por *spin-coating* son ricas en impurezas, al no depositarse en estado vapor. Sin embargo, en los últimos años, los progresos en química sintética han conducido a polímeros con un alto grado de pureza. La figura siguiente muestra el registro obtenido por espectroscopía electrónica de rayos X de una película de polímero conjugado de poli(9,9-dicetilfluoreno), preparado en la Dow Chemical Company y depositado en condiciones ambientales sobre ITO. Este espectro contiene un único pico, intenso y estrecho, para una energía de enlace de 285 eV debido al nivel *1s* y ningún otro pico, lo que demuestra que la superficie del polímero está immaculada y libre de contaminación.



Espectro de una película de 1000 Å de espesor de PFO obtenido por XPS

Desarrollo de los OLED en las últimas décadas

La electroluminiscencia, es decir, la generación de luz por excitación eléctrica, se logró por primera vez en materiales orgánicos semiconductores (monocristales de antraceno de espesor 1 a 5 nm) en los años 60^{3,4}. Helfrich *et al.* resolvieron el problema de la inyección de electrones en el material orgánico (por aquel entonces sólo la inyección de huecos desde una solución de yoduro potásico era eficiente) utilizando una solución de iones antraceno negativos. Esta fue la primera prueba experimental de que la electroluminiscencia necesita: inyección bipolar de carga en el dispositivo, captura de portadores de carga opuestos en la zona de recombinación y decaimiento radiativo de los pares electrón-hueco excitados (excitones).

No obstante, la eficiencia de recombinación resultaba bastante baja. Hasta finales de los años 80 no se llevó a cabo una investigación más intensa, que se vería estimulada por el

trabajo de Tang *et al.* del grupo Kodak⁵. Su dispositivo electroluminiscente (con un espesor total de 135 nm) es aún el prototipo de los OLEDs actuales altamente desarrollados. Constaba de un contacto para la inyección de huecos de ITO (óxido de estaño e indio, que es un semiconductor inorgánico transparente altamente dopado), una diamina aromática (TPD) como material para el transporte de huecos, una capa de emisión de aluminio-tris(8-hidroxi-quinolinato) (Alq₃) y una aleación de magnesio-plata (Mg:Ag) como contacto de inyección de electrones. Todas las capas eran amorfas y se depositaron mediante vapor. El gran éxito de este OLED puede atribuirse a la excelente elección de materiales involucrados: (1) Alq₃ muestra una alta eficiencia de fotoluminiscencia fuertemente desplazada hacia el rojo en la absorción, (2) la capa de diamina mantiene la zona de emisión lejos de los contactos (en los que se produciría apagamiento), y (3) ITO y Mg:Ag muestran una inyección eficiente de huecos y electrones, respectivamente, en las capas orgánicas vecinas. Pese a que Alq₃ e ITO presentan desventajas en términos de estabilidad, siguen siendo ampliamente utilizados en OLEDs. El OLED de 1987 necesitaba 5.5 V para alcanzar una luminancia de 100 cd/m² (luminosidad usual de las pantallas de monitor y tubos de rayos catódicos) y tenía una eficiencia de corriente de aproximadamente 2 cd/A. La emisión en el verde se origina en la capa de Alq₃. Este gran avance en la eficiencia del dispositivo y en voltaje de operación fue el comienzo de una investigación intensa en semiconductores orgánicos y su uso en OLEDs (para una perspectiva general de estos trabajos iniciales, ver [7]).

En el año 1990, Burroughes *et al.*⁶ del grupo de Cambridge, fabricaron un OLED altamente eficiente basado en polímeros (PLED). El material de emisión de su prototipo era poli(fenileno-vinileno) (PPV), que, como Alq₃, emite en la región del verde. Los principales pasos para la mejora de los PLEDs han sido:

En 1991, el uso de un metal con función de trabajo muy baja (calcio) como material para el cátodo (Brown y Heeger⁸).

En torno a 1995, el desarrollo de procedimientos de acoplamiento en química organometálica (como el acoplamiento de condensación de Suzuki) para obtener polímeros conjugados de alta pureza (para una revisión detallada, ver [9]).

Desde 1994, la utilización de polímeros conjugados dopados químicamente (polímeros conductores) como capa de inyección de huecos entre ánodo y capa de polímero emisor^{9,10,11,12}.

El desarrollo de nuevos polímeros, como los copolímeros basados en PPV o los polifluorenos^{13,14,15}, con eficiencias de luminiscencia mejoradas.

Todos estos esfuerzos han llevado a OLEDs de polímeros con eficiencias energéticas de 16-22 lm/W para voltajes de operación tan bajos como 2.5-3.5 V para 100 cd/m² [9, 14].

Para los OLEDs de polímero, el número de capas está limitado normalmente a dos, puesto que el disolvente para cada nueva capa depositada por *spin-coating* no debe disolver la anterior capa de polímero. En contraste, los OLEDs de pequeña molécula pueden constar de tantas capas como sea necesario para alcanzar el mejor rendimiento. Por tanto, la optimización de los OLEDs puede hacerse utilizando nuevas capas moleculares con propiedades apropiadas.

Desde este punto de vista, los esfuerzos investigadores para disminuir los voltajes de operación y aumentar la eficiencia, partiendo del modelo de Tang *et al.*, se han de concentrar en tres objetivos separados:

1. La mejora de la inyección y transporte de huecos
2. El progreso en las capas de emisión
3. Los avances en la inyección de electrones

En relación con el primer objetivo, los problemas más importantes abordados han sido:

(a) disminuir la barrera energética para la inyección de huecos desde el ánodo de ITO hacia la capa de transporte de huecos (por ejemplo TPD)^{16,17} y mejorar el contacto entre la capa de transporte de huecos y el ITO, con la consiguiente mejora de la estabilidad del dispositivo¹⁸. Los OLEDs de pequeña molécula más recientes utilizan capas de inyección de huecos poliméricas tipo ftalocianinas.

(b) resolver los problemas de estabilidad de algunos materiales de transporte de huecos (las capas de materiales formadores de vidrios cristalizan fácilmente a temperaturas de transición vítrea bajas, lo que hace rugosa la capa y da lugar a desprendimientos del contacto superior mediante el desarrollo de moléculas con aspecto estrellado (las llamadas *starbursts*) que forman capas vítreas muy lisas^{19,20,21}).

(c) controlar la preparación del ánodo de ITO. Es bien conocido que la preparación del ITO puede cambiar considerablemente tanto su función de trabajo como la rugosidad de su superficie²². Sin embargo, el ITO sigue siendo la opción más común por su disponibilidad (debido a su uso a gran escala en la industria de cristal líquido), su alta transmisividad (>90% para 550 nm) y baja resistividad. Hasta la fecha, ningún otro material ha sido capaz de combinar estas propiedades mejor que el ITO.

Respecto al segundo objetivo, a principios de los 90, se llevó a cabo una investigación intensa, principalmente en Japón, para encontrar complejos metálicos quelados alternativos al Alq₃, que pudieran emitir en las regiones azul, verde y roja (para una revisión, ver [23]). Sin embargo, para la mejora de la eficiencia ha resultado más exitoso el uso de dopantes emisores²⁴. En este caso, una molécula orgánica que muestra excelentes propiedades de fotoluminiscencia en solución se mezcla en una pequeña proporción de aproximadamente un 1% en peso en una capa de transporte del OLED. Por consiguiente, la energía se transfiere de la molécula anfitriona a la huésped^{25,26}, o se crean directamente los excitones en la molécula huésped^{27,28}. Con el dopado del emisor, la eficiencia típica de OLEDs con Alq₃ puro, de hasta 5 cd/A^{29,30}, puede aumentarse hasta más de 10 cd/A^{31,32,33}.

Para conseguir eficiencias superiores, se tiene que solucionar el problema de las estadísticas de los *spins*: en moléculas orgánicas emisoras comunes, sólo los estados singlete pueden emitir radiativamente, y el 75% de los excitones creados decaen de forma no radiativa³⁴. No obstante, estas estadísticas del *spin* pueden modificarse drásticamente bien con la interconversión de excitones singlete y triplete³⁵ o con el enfoque más reciente de usar el acoplamiento fuerte *spin*-órbita de materiales fosforescentes. En este caso, la emisión radiativa tiene lugar tanto a partir de estados singlete como triplete y se alcanzan eficiencias de 30 cd/A y 20-30 lm/W^{36,37,38,39}. Además, otra ventaja de este tipo de moléculas emisoras es que en general su espectro de emisión es mucho más estrecho que el de los emisores singlete. Por tanto, es posible conseguir una mayor pureza espectral en aplicaciones de pantallas de OLEDs.

El tercer objetivo a conseguir es la mejora de la inyección de electrones en las capas orgánicas, en aspectos de eficiencia y equilibrio. Puesto que la utilización inicial de metales con funciones de trabajo bajas, como magnesio o cesio, condujo a diodos inestables en condiciones ambientales, se aconsejó su sustitución por aluminio (Al) o aleaciones de plata y magnesio (Mg:Ag) como materiales para el cátodo.

Desafortunadamente, la inyección de electrones no resultó eficiente (sobre todo en el caso del aluminio) y el dispositivo OLED sufría de densidades de electrones y huecos no equilibradas en la zona de emisión, por lo que se hizo necesario introducir una fina capa aislante (preferiblemente de Al_2O_3) entre la capa de transporte de electrones y el cátodo^{40,41}. Más recientemente, la utilización de fluoruro de litio (LiF) como intercalador ha conducido a efectos más pronunciados en el voltaje de operación y en la eficiencia del OLED^{29,42}. El origen del efecto del LiF como un dopado *n* quedó claro con el trabajo de Kido *et al.*³⁰, que mezclaron átomos de Li directamente en la capa de transporte de huecos cerca del cátodo metálico y obtuvieron el mismo efecto.

Un reciente e importante desarrollo de los OLEDs son los White OLEDs, diodos orgánicos que emiten luz blanca más brillante, más uniforme y más eficiente que la emitida por luces fluorescentes, pero con la ventaja de presentar las excelentes cualidades de color verdadero de las luces incandescentes. Como los White OLEDs pueden ser producidos en grandes láminas, podrían reemplazar en un futuro próximo las luces fluorescentes que son usadas, en la actualidad, en casas y edificios. Recientemente, Ching-Fong Shu, Hsinchu y sus colegas de la Universidad Nacional de Chiao Tung, han creado un dispositivo OLED que emite luz blanca combinando polímeros emisores de luz azul junto con otros similares de luz verde y roja.

Se espera que los OLEDs puedan ser usados también en otras aplicaciones como: pantallas de televisión, pantallas de ordenador, pantallas de dispositivos portátiles (teléfonos móviles, PDAs, reproductores MP3...), indicadores de información o de aviso, etc. con formatos que, bajo cualquier diseño, irán desde unas dimensiones pequeñas (2") hasta enormes tamaños (equivalentes a los que se están consiguiendo con LCD). También se espera que mediante los OLEDs se puedan crear grandes o pequeños carteles de publicidad. Además, algunas tecnologías OLED tienen la capacidad de tener una estructura flexible, lo que ya ha dado lugar a desarrollar pantallas plegables, y en el futuro quizá pantallas sobre ropa y tejidos, etc.

En la actualidad existen investigaciones en la Universidad de Cornell para desarrollar una nueva versión del LED orgánico que no sólo emita luz, sino que también recoja la energía solar para producir electricidad. De momento no hay ninguna fecha para su comercialización, pero ya se está hablando de cómo hacerlo para su fabricación masiva. Con esta tecnología se podrían construir todo tipo de pequeños aparatos eléctricos que mediante su propia pantalla se podrían autoabastecer de energía.

Diferencias entre OLEDs de polímero y OLEDs de pequeña molécula

En la Sección 1.2. se indicó que las diferencias entre ambos tipos de dispositivos surgen fundamentalmente, de las diferencias en los métodos de preparación: *la deposición en vacío* para materiales orgánicos semiconductores de bajo peso molecular, y el *spin-coating* desde una solución (sobre el sustrato deseado con subsiguientes ciclos de calentamiento/secado) para materiales poliméricos.

Las diferencias observadas se encuentran recogidas en la tabla siguiente:

Comparación entre SMOLED y PLED

Tipo de OLED / propiedades	SMOLED	PLED
preparación	Sublimación en vacío	<i>spin coating</i> (cond. ambientales)
ventajas	control de pureza y compatibilidad con tecnología CMOS	baratos (<i>patterning</i> mediante impresión)
desventajas	se necesitan sistemas de vacío caros, problemas de alineamiento de mascarar en OLEDs multicolor	impurezas e incompatibilidades de solubilidad
conductividad	sin dopar: <math><10.8\text{S}/\text{cm}</math>	la misma, pero son posibles polímeros conductivos mediante dopado químico
comportamiento de inyección	no hay curvatura de niveles, los dipolos de la interfaz favorecen inyección de electrones	curvatura de bandas inyección más fácil
movilidades (a 1MV/cm)	$10^{-5} \dots 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	mismo orden
Voltaje de operación	4.5-6 V (para 100 cd/m ²)	2.5-3.5 V (para 100 cd/m ²)
tiempo de vida	>10.000h	comparables excepto para el azul

La principal ventaja de los materiales orgánicos obtenidos por sublimación en vacío de pequeñas moléculas (a temperaturas entre 100 y 500°C) es que pueden ser limpiados repetidamente hasta que su pureza alcance el nivel deseado. Además, su almacenamiento y procesamiento en vacío conserva esta pureza. Por el contrario, las capas de polímeros sufren a veces de impurezas intrínsecas originadas de su síntesis y de restos de disolventes. Esto afecta especialmente a los polímeros emisores en el azul. Adicionalmente, es difícil depositar mediante *spin-coating* más de dos capas de polímero por la necesidad de incompatibilidad de disolución entre capas vecinas. Para solucionar esta limitación, a veces se utilizan capas mixtas de una matriz de polímero y varias moléculas de transporte, que –sin embargo– adolecen de bajas movilidades⁴³. Otro aspecto a tener en cuenta es que es más difícil depositar capas uniformes mediante *spin-coating* sobre sustratos mayores de 5 pulgadas (12.5 cm) manteniendo una alta calidad.

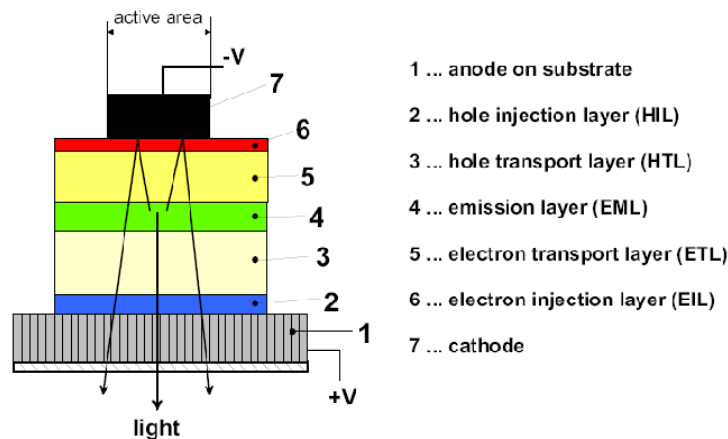
Una característica favorable de los OLED de polímeros es que su voltaje es en general más bajo. Pueden darse como explicaciones que tales PLEDs utilizan polímeros conductores (por ejemplo, el PEDOT:PSS) como capas de inyección y que las capas de polímetro exhiben curvatura de bandas o niveles en los contactos metálicos que facilitan la inyección de portadores de carga en el dispositivo a cuenta de impurezas intrínsecas (un tipo de dopado no intencionado).

A día de hoy, no está claro qué tecnología es la mejor, o si deben coexistir, porque ambas tecnologías muestran ventajas y rendimientos de dispositivo comparables. Por tanto, la elección de los materiales deberá depender de la aplicación proyectada. Desde un punto de vista investigador, los dispositivos OLED de pequeña molécula tienen un mayor grado de reproductibilidad puesto que permiten el control sobre la secuencia de capas, y las interfaces son más abruptas que en los PLEDs, aparte de que en aquellos se consigue una mayor pureza de los materiales.

1.3. Configuración y principio de operación de los OLEDs

1.3.1. Configuración de un OLED

Al margen de la preparación de la película, la configuración del dispositivo y el principio de funcionamiento de ambos tipos de OLEDs son básicamente los mismos: un diodo orgánico emisor de luz consiste en una secuencia de capas orgánicas entre dos electrodos, un ánodo para la inyección de huecos y un cátodo para la inyección de electrones, respectivamente. Esquemáticamente, las capas básicas tienen asignadas las siguientes funciones:

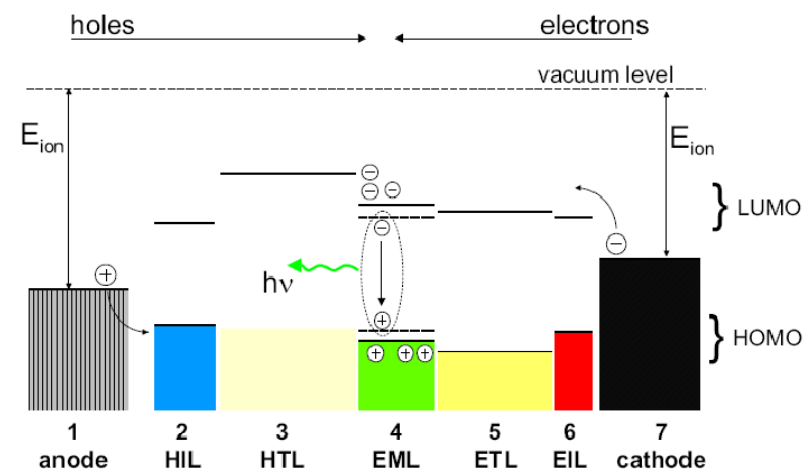


Estructura de capas de un OLED y funciones asociadas a las mismas.

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

Para alcanzar una eficiencia elevada (fotones emitidos con respecto a electrones inyectados), las capas deben cumplir ciertos requisitos. La capa de inyección de huecos (HIL) tiene que facilitar la inyección de huecos desde el ánodo a la capa de transporte de huecos (HTL). Esto puede lograrse eligiendo el nivel energético del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de forma que esté entre el HOMO de la HTL y el potencial de ionización del ánodo. En el dibujo simplificado que se recoge en la figura siguiente, los niveles HOMO y LUMO se tratan de forma análoga a las bandas de valencia y conducción en semiconductores inorgánicos y el nivel de vacío se supone alineado. Debe tenerse en cuenta que esta es una aproximación poco rigurosa. La capa de transporte de huecos debe tener una alta movilidad de los mismos y debe impedir el que los electrones procedentes del cátodo lleguen al ánodo (dando lugar a una corriente de derivación). Además, la transmisión de todas las capas orgánicas debe ser alta en la región de la longitud de onda de emisión. Las posiciones de los orbitales HOMO y LUMO (orbital molecular más bajo no ocupado) de la capa de emisión (EML) deben posibilitar la inyección de huecos y electrones desde las capas vecinas. Adicionalmente, la eficiencia de fotoluminiscencia (proporción de excitones recombinados radiativamente frente a excitones generados) del material emisor debe ser alta y la emisión debe estar desplazada hacia el rojo respecto a la absorción (*desplazamiento de*

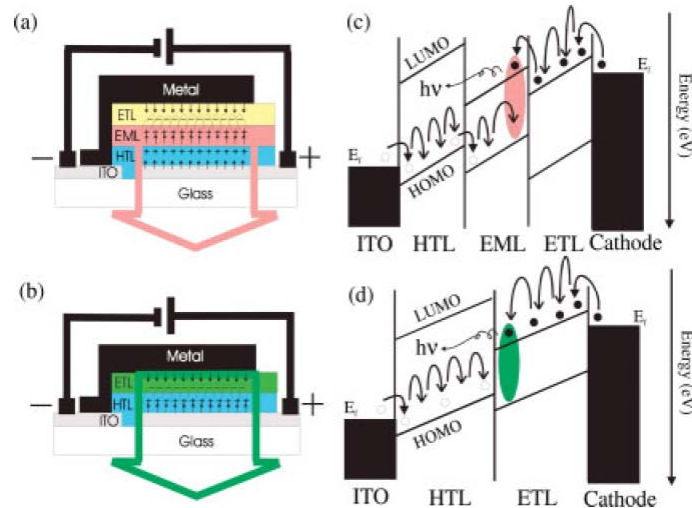
Stokes), Las propiedades de las capas de transporte de electrones (ETL) y de inyección de electrones (EIL) serían complementarias a las ya vistas para las capas HIL y HTL (es decir, niveles LUMO adecuados, alta movilidad de electrones). El ánodo debe tener un potencial de ionización alto para inyectar huecos en el HOMO de la HIL. Por consiguiente, el cátodo debe ser un metal con una función de trabajo baja como el magnesio o el calcio. Finalmente, al menos un electrodo debe ser transparente para lograr una alta eficiencia de extracción de la luz. Por esta razón, en la mayor parte de los casos se utiliza ITO (óxido de estaño-indio) como ánodo transparente.



Vista esquemática de una situación energética favorable en un OLED.

Casi todos los OLEDs realizados cuentan con menos capas que las presentes en la figura inicial. Esto se debe a que algunos materiales orgánicos reúnen varias de las propiedades mencionadas anteriormente en una capa. Por ejemplo, en el dispositivo de Tang de 1987 (ITO/TPD/Alq₃/Mg:Ag), el TPD sirve para la inyección de huecos, el transporte de huecos y el confinamiento de electrones, mientras que el Alq₃ desempeña razonablemente bien las funciones de transporte de electrones, inyección de electrones y emisión de luz. La zona de recombinación de excitones y de emisión de luz se localiza dentro del Alq₃, cerca de la interfaz con el TPD. Esto se deduce del hecho de que el espectro de electroluminiscencia del dispositivo coincide con el espectro de fotoluminiscencia del Alq₃. En el caso más sencillo, como ocurre en algunos OLEDs basados en polímeros, una sola capa debe cumplir todas las tareas necesarias. Esto sólo puede llevar a eficiencias cuánticas altas si esta única capa es capaz de inyectar y transportar huecos y electrones con la misma facilidad (sin embargo, en la mayoría de los materiales orgánicos, la movilidad de los huecos es más alta que la de los electrones). De otro modo, la zona de emisión estará situada cerca de un electrodo y los excitones sufrirán *quenching* (apagamiento, recombinación no radiativa).

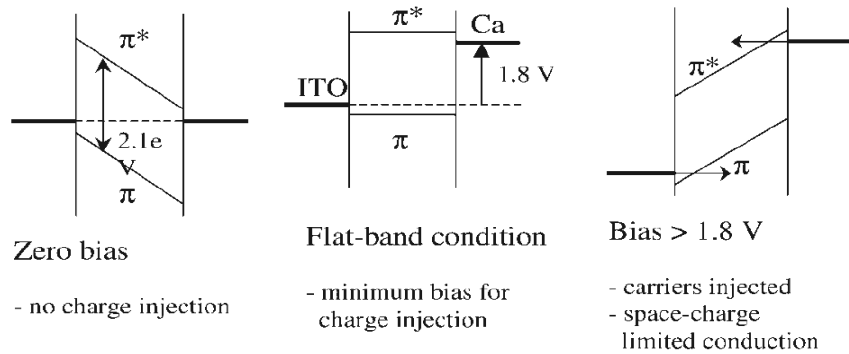
Las alturas de las barreras de inyección de portadores en las distintas interfaces y las movilidades determinan la posición de la zona de recombinación y el rendimiento del dispositivo, afectando a los voltajes de funcionamiento y la eficiencia de la luminiscencia. La interacción entre el electrodo y la capa orgánica también tiene una influencia sustancial en las propiedades electrónicas de la interfaz, que a su vez determinan las propiedades del OLED. Un estudio de las interfaces entre las capas orgánica y metálica es por tanto de fundamental importancia para mejorar el rendimiento de los dispositivos.



Configuración de los OLEDs. (a) Dispositivo con tres capas (una capa de transporte de huecos (HTL), una capa de emisión (EML) y una capa de transporte de electrones (ETL)) situadas entre los electrodos. (b) Dispositivo con dos capas. (c) y (d) Diagrama de energía mostrando el *hopping* de electrones y huecos para el dispositivo tricapa y el dispositivo bicapa, respectivamente.

1.3.2. Tunelado Fowler-Nordheim

El mecanismo de funcionamiento de los OLED es bastante diferente del de los diodos p-n convencionales. En el caso de un dispositivo sencillo, monocapa (un PLED), entre el ánodo metálico con una función de trabajo alta y el cátodo metálico con una función de trabajo baja se coloca –tal como se ha indicado en el epígrafe anterior– una película pura no-dopada de polímero semiconductor luminiscente. La concentración de portadores de carga en tales películas semiconductoras puras es lo suficientemente baja ($\approx 10^{14}-10^{15} \text{ cm}^{-3}$) para que cualquier portador residual introducido por impurezas sea arrastrado por el campo intrínseco que surge de la diferencia entre las funciones de trabajo de los dos electrodos. La profundidad de depleción del poli(fenilenvinileno) (PPV), por ejemplo, es de aproximadamente $250 \mu\text{m}$, mucho mayor que el espesor de la capa de polímero en un OLED (generalmente $<100 \text{ nm}$). Por tanto, la estructura electrónica del OLED puede aproximarse por el modelo de bandas rígidas que se recoge en la figura siguiente⁴⁴. El campo intrínseco da lugar a una pendiente uniforme en las energías de los estados del polímero semiconductor; siendo la curvatura de las bandas despreciable.



Estructura electrónica de un OLED (con configuración ITO/MEH-PPV/Ca)

La altura de la barrera para la inyección de huecos viene determinada por la diferencia entre la función de trabajo del ánodo y el nivel de energía de la banda π (banda de valencia); y la altura de la barrera para la inyección de electrones está determinada por la diferencia de energía entre la función de trabajo del cátodo y el nivel de energía de la banda π^* (banda de conducción). El hecho de que las barreras se puedan determinar de esta forma tan sencilla se debe a que los polímeros conjugados no tienen estados superficiales que fijen el nivel de Fermi.

Consideremos las tres situaciones contempladas en la figura anterior (izquierda a derecha):

- Corriente de polarización (*bias*) nula con un nivel de Fermi común a lo largo de todo el dispositivo (es preciso fijarse que, dentro de la capa de polímero semiconductor, el nivel de Fermi se mueve a través del salto energético (*gap*) al ir del ánodo al cátodo).
- Condición de planicidad de bandas. Tiene lugar cuando el voltaje aplicado iguala la diferencia entre las funciones de trabajo del ánodo y el cátodo. Este es el voltaje mínimo requerido para la inyección de electrones y huecos. En condiciones ideales, la emisión electroluminiscente debería comenzar a este voltaje.
- Voltaje en directa. Los portadores son inyectados a través de las barreras triangulares en el ánodo (huecos) y el cátodo (electrones), y se encuentran en la película de polímero donde se recombinan radiativamente (electroluminiscencia).

Cuando se aplica al OLED una corriente de polarización positiva, el nivel de Fermi del cátodo se eleva en relación al del ánodo, como se muestra en la parte derecha de la figura. Por consiguiente, el espesor de la barrera es función del voltaje aplicado, y disminuye al aumentar al voltaje. Los portadores atraviesan (*tunnel*) esa barrera principalmente por el mecanismo conocido como *tunelado* de emisión de campo Fowler-Nordheim (*Fowler-Nordheim field emission tunnelling*) desde el ánodo y el cátodo hasta la banda π (en el caso de los huecos procedentes del ánodo) o hasta la banda π^* (para los electrones procedentes del cátodo) del polímero semiconductor. La emisión termoiónica Richardson-Schottky por encima de las barreras también puede contribuir si las barreras son pequeñas y la temperatura es relativamente alta⁴⁴, convirtiéndose en el mecanismo dominante para barreras bastante menores de 100 meV. Puesto que la tasa de inyección por tunelado Fowler-Nordheim viene dada por la intensidad del campo eléctrico, es importante que la capa de polímero sea delgada a fin de que puedan alcanzarse campos eléctricos elevados para voltajes bajos.

Para optimizar el rendimiento de los PLEDs, es de vital importancia minimizar las barreras para la inyección de carga eligiendo electrodos con funciones de trabajo bien ajustadas a las bandas del polímero. Los materiales más utilizados para el ánodo son ITO, polianilina, polipirroles y PEDOT:PSS^{45,46,47}, los cuales presentan también la importante propiedad de ser transparentes, permitiendo que la luz pueda salir del dispositivo. Para el cátodo, los materiales más frecuentemente utilizados son calcio, bario y magnesio, cuya elección se debe a sus funciones de trabajo bajas. Desafortunadamente, estos metales con funciones de trabajo bajas son muy reactivos a la humedad y por ello, los PLEDs deben ser herméticamente sellados para prolongar su vida. Es posible alcanzar una inyección mejorada de electrones desde metales estables, como el aluminio, recubriendo el electrodo con una monocapa polar autoensamblada.

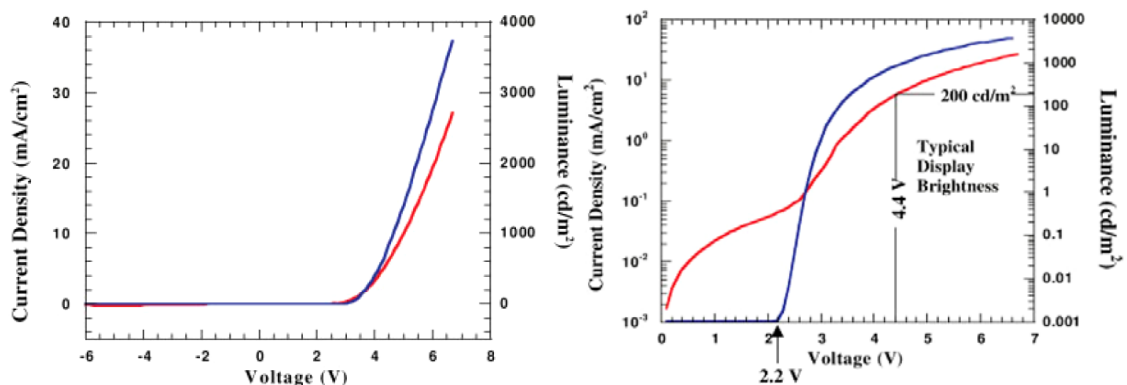
De este modo, la capa de dipolo desplaza de forma efectiva la función de trabajo del electrodo^{48,49}.

Cuando los electrodos están bien ajustados a las bandas del polímero, las barreras para la inyección de carga son pequeñas y la corriente que atraviesa el PLED no está limitada por la inyección. Sin embargo, es sabido que la corriente de huecos está limitada por la región de carga espacial y la corriente de electrones está limitada por las trampas⁵⁰. La primera limitación se debe a la carga espacial que aparece cerca del ánodo debido a que la población de huecos apantalla el campo entre ambos electrodos y por tanto limita la corriente. Las trampas que limitan el transporte de electrones se originan por defectos que tienen niveles de energía por debajo de la banda de conducción (debido al desorden en el polímero).

Una vez que electrones y huecos han sido inyectados en el polímero, deben encontrarse unos con otros y recombinarse radiativamente para producir luz. En este contexto, la baja movilidad de los portadores de carga en los polímeros semiconductores resulta de utilidad, puesto que la lenta deriva de los portadores de carga a través del espesor del polímero semiconductor permite que haya tiempo suficiente para que los portadores se encuentren y se recombinen.

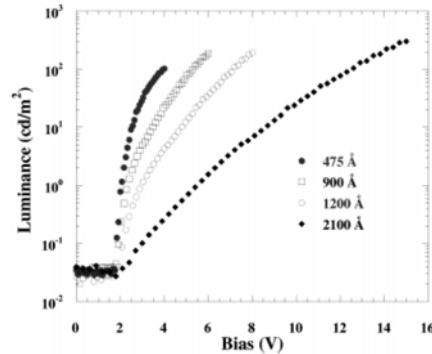
Hay varios factores que determinan la eficiencia de un OLED. La máxima eficiencia sólo puede alcanzarse con corrientes de electrones y huecos equilibradas. Si un tipo de portador es inyectado de forma mucho más eficiente y se mueve por el campo eléctrico aplicado con una movilidad más alta que el otro, entonces muchos de los portadores mayoritarios atravesarán la capa entera de polímero sin recombinarse con los portadores minoritarios. Como se muestra en la figura siguiente, este problema puede minimizarse eligiendo con cuidado electrodos adecuados para que el nivel de Fermi del ánodo esté, en términos de energía, cerca de la parte superior de la banda π , y el nivel de Fermi del cátodo, cerca de la parte inferior de la banda π^* . Con tales electrodos bien ajustados, se consigue que ambos tipos de portadores sean inyectados de modo eficiente.

Como se muestra en la figura, los diodos fabricados siguiendo las pautas indicadas anteriormente presentan tasas de rectificación excelentes y fuerte emisión electro-luminiscente para voltajes en directa. La emisión de luz comienza cerca de la condición de planicidad de bandas, es decir, cuando el voltaje aplicado es mayor que la diferencia entre las funciones de trabajo de los electrodos. La corriente para voltajes por debajo de 2 V (señalada en la parte derecha de la figura) es sólo una corriente de pérdidas residual debida a imperfecciones y microperforaciones.



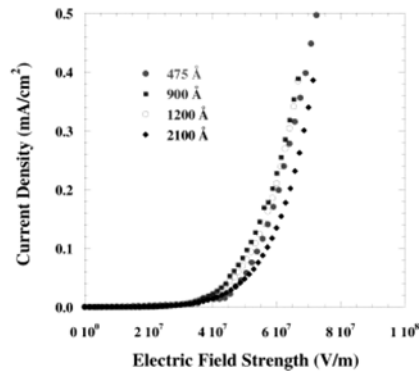
Densidad de corriente (rojo) y luminancia (azul) vs. voltaje para dispositivos fabricados con MEH-PPV usando polianilina como ánodo y calcio como cátodo.

Parker⁴⁴ observó que los voltajes umbral de funcionamiento para dispositivos con distintos espesores de la capa de polímero semiconductor son aproximadamente los mismos e iguales al voltaje requerido para lograr la condición de planicidad de bandas



Luminancia vs. voltaje para PLED con la estructura ITO/MEH-PPV/Ca con distintos espesores de la capa de polímero. Destaca el hecho de que el voltaje umbral es independiente del espesor e igual al necesario para alcanzar la condición de planicidad de bandas.

Sin embargo, tal como se muestra en la figura que se muestra en la página siguiente, la densidad de corriente depende fuertemente del espesor. Si representamos los datos de esta figura en función de la intensidad de campo eléctrico (en vez de en función del voltaje), todos los puntos convergen a una única curva, como se muestra en la figura. Por tanto, los OLED son controlados en función del campo eléctrico más que en función del voltaje.



Corriente vs. campo eléctrico para dispositivos basados en MEH-PPV con distintos espesores

Entender el mecanismo de funcionamiento de los OLED resulta complicado por la presencia de dos tipos de portadores. Por ello y para estudiar los detalles de la inyección de carga, se fabricaron dispositivos basados en un único tipo de portador, en los cuales la densidad de corriente del otro tipo de portador se reduce a niveles despreciables.

Dispositivos basados en un solo tipo de portador

Se han fabricado dispositivos basados sólo en huecos reemplazando el cátodo de calcio, con baja función de trabajo (2.9 eV) por metales con funciones de trabajo más altas como In (4.2 eV), Al (4.4 eV), Ag (4.6 eV), Cu (4.7 eV) o Au (5.2 eV); tal como se observa en el diagrama siguiente:

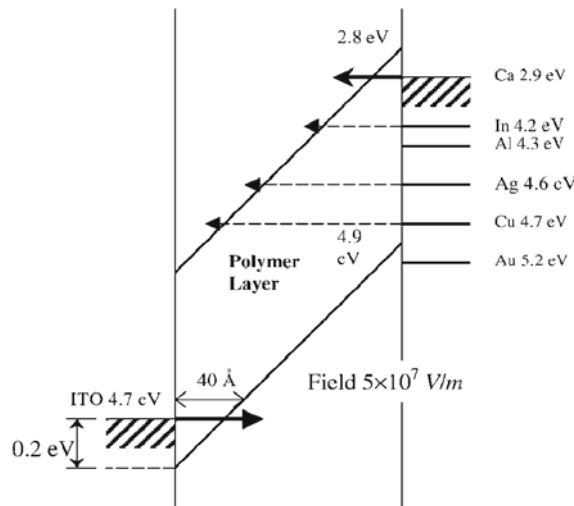


Diagrama de bandas (para corriente de polarización directa) indicando las magnitudes de las barreras de tunelamiento triangulares para varios materiales a utilizar en el cátodo.

El aumento de la función de trabajo del cátodo aumenta el *offset* entre la energía de Fermi del cátodo y la parte inferior de la banda π^* del MEH-PPV a 2.8 eV. Este aumento provoca una reducción del número de electrones inyectados en niveles en los que los huecos inyectados son predominantes. Pese a que la función de trabajo del cátodo aumenta en más de 1 eV (del In al Au), las curvas $I-V$ de los dispositivos con cátodos de In, Al, Ag, Cu y Au son casi idénticas, lo que indica que la inyección de electrones ha desaparecido.

La teoría del tunelado *Fowler-Nordheim* predice que la corriente de tunelado es una función exponencial de $1/E^{51}$:

$$I \propto E^2 \exp(-\kappa/E)$$

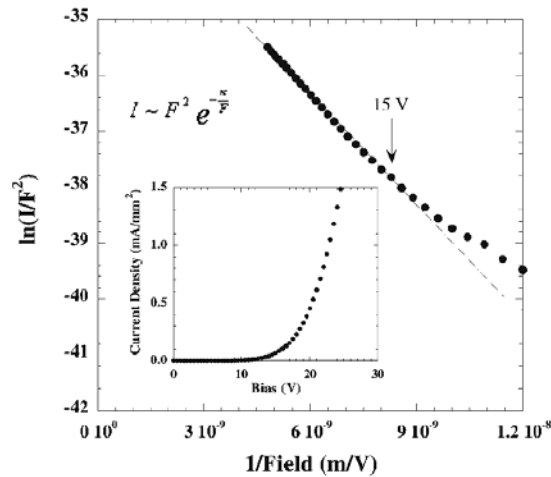
donde I es la corriente, E es la intensidad del campo eléctrico y κ es un parámetro que depende de la forma de barrera. Para una barrera triangular⁵²:

$$\kappa = \frac{8 \cdot \pi \cdot (2 \cdot m^*)^{1/2} \cdot (q\Phi)^{3/2}}{3 \cdot q \cdot h}$$

Aquí, Φ es la altura de la barrera, m^* es la masa efectiva de los huecos en el polímero semiconductor, q es la carga del electrón y h es la constante de Plank.

En la figura siguiente se muestra una gráfica $I-V$ para un dispositivo basado sólo en huecos, fabricado con MEH-PPV, con un cátodo de Au e ITO como ánodo. Concretamente, se representa $\ln(I/E^2)$ vs. $1/E$. Acorde con las predicciones, se obtiene una relación casi lineal, especialmente para campos elevados, que muestra que la aproximación anterior (tunelado a través de barreras triangulares) es excelente. La desviación respecto a la linealidad para campos bajos probablemente indica una contribución adicional de la emisión termoiónica a la corriente.

Suponiendo que el campo eléctrico se mantiene constante en todo el polímero semiconductor y que $m^* = m$ (la masa del electrón libre), las alturas calculadas para las barreras son del orden de 0.2-0.3 eV para todos los dispositivos basados sólo en huecos (diagrama de la página anterior). El hecho de que la altura de la barrera deducida no cambie pese a las importantes variaciones en la función de trabajo del cátodo, indica que la barrera debe situarse en la interfaz ITO/polímero. De hecho, $\Phi = 0.2-0.3$ eV está en concordancia con el diagrama referido.



Representación de $\ln[I/E^2]$ vs. $1/E$ para un dispositivo basado solo en huecos, fabricado con MEH-PPV, ITO como ánodo y Au como cátodo

Un enfoque similar puede llevarse a cabo para estudiar la inyección de electrones. Reemplazando el ITO por un metal de función de trabajo más baja (por ejemplo Nd o Mg) se llega a dispositivos en los cuales los portadores son casi exclusivamente electrones. Un análisis similar al ya realizado, tomando varios dispositivos basados sólo en electrones, indica que los electrones atraviesan una barrera triangular en la interfaz polímero/cátodo, alcanzando la banda π^* del MEH-PPV situada en 4.9 eV. Con un cátodo de Ca, esta barrera es de 0.1 eV, en concordancia de nuevo con el diagrama de referencia.

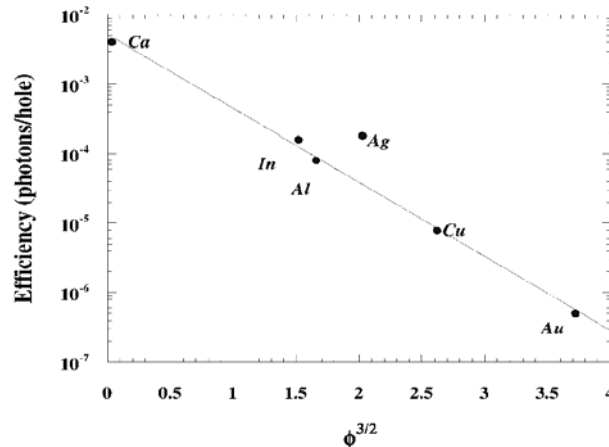
Voltaje de operación y eficiencia

El voltaje de operación es muy sensible a la altura de las barreras, como predice el modelo Fowler-Nordheim. Las ecuaciones vistas en el apartado anterior indican que para la misma corriente de tunelado, el cociente $\phi^{3/2}/V$ debe ser el mismo. Por tanto, a un aumento de la altura de la barrera de 0.1 eV (PANI) a 0.6 eV (Cr), el voltaje de operación debería responder multiplicándose por 11. El incremento registrado experimentalmente es de 9.

Es obvio que la eficiencia del dispositivo, η , debe ser también muy sensible a la altura de la barrera, puesto que está limitada por la densidad de portadores minoritarios.

La excelente concordancia entre la teoría y los datos obtenidos experimentalmente (representación $\ln(\eta)$ vs. $\phi^{3/2}$) confirman la bondad del uso del modelo Fowler-Nordheim para describir la inyección de portadores en la estructura de bandas del polímero semiconductor.

Existen evidencias de la modificación de las interfaces cuando se depositan películas metálicas sobre los polímeros semiconductores. Sin embargo, puesto que estas interacciones involucran reacciones químicas específicas entre los átomos del metal y determinados grupos del polímero, no está claro como tales reacciones químicas pueden dar lugar a la variación sistemática de la eficiencia del dispositivo con la función de trabajo que resulta evidente en la siguiente figura.



Representación semilogarítmica de la eficiencia cuántica $\ln(\eta)$ vs. $\phi^{3/2}$

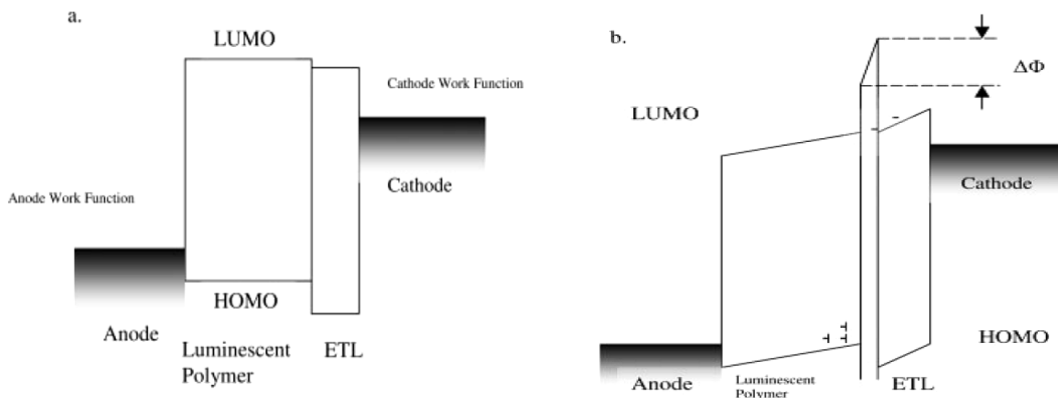
Limitaciones del modelo

Cuando las alturas de las barreras son pequeñas, la simple comparación de las funciones de trabajo para predecir la altura de las barreras no resulta apropiada; la emisión termiónica resulta de importancia para barreras de menos de unas decenas de eV. Por otra parte, la barrera no será perfectamente triangular como supone el modelo, sino que no estará bien definida como resultado del desorden inducido cerca de los bordes de la banda del polímero. Además, los materiales evaporados del electrodo son propensos a presentar muchos defectos (posiblemente hasta comportarse como amorfos) y no se puede esperar que presenten valores de función de trabajo bien definidos como los que aparecen en la bibliografía. Otros factores, como la movilidad de cada especie de carga y los efectos de limitación de carga espacial, pueden también tener una influencia considerable para barreras bajas. De cualquier modo, está claro que el modelo de tunelado Fowler-Nordheim constituye un excelente punto de partida para comprender el mecanismo de funcionamiento de los OLEDs.

Enfoques para mejorar la inyección de portadores: capas de confinamiento de huecos, aceptadoras de electrones y aceptadoras de huecos

No siempre es posible encontrar materiales para los electrodos que se ajusten bien a la estructura electrónica del polímero electroluminiscente. Por ejemplo, para polímeros de *bandgap* grande emisores en el azul, como los polifluorenos, la barrera de energía en el cátodo es, en general, demasiado grande para lograr una inyección eficiente de electrones por tunelado Fowler-Nordheim. De forma similar, para polímeros semiconductores estables más electronegativos, la barrera en el ánodo sería demasiado grande, impidiendo una inyección efectiva de huecos. En estos casos, pueden añadirse

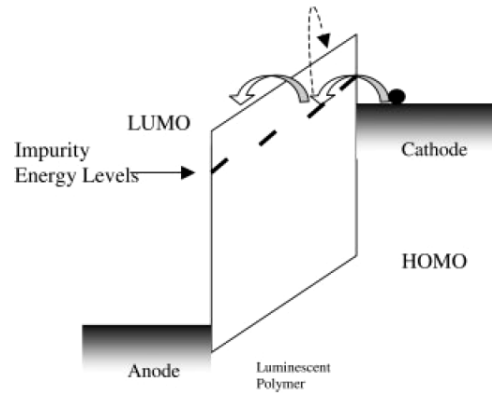
capas de confinamiento de huecos/electrones para mejorar el equilibrio entre ambos tipos de portadores^{53,54}. La figura siguiente muestra la estructura electrónica de un OLED con capa de confinamiento de huecos. La capa de confinamiento crea una barrera en la interfaz de dos polímeros que bloquea el flujo del portador mayoritario. A medida que la densidad de dicho portador mayoritario aumenta en la interfaz de confinamiento, el campo eléctrico aumenta en el electrodo por el que se inyecta el portador minoritario, mejorando por tanto la inyección de los mismos. Como resultado, las corrientes de electrones y huecos se ven casi equilibradas. Un diagrama análogo podría dibujarse para un dispositivo con capa de confinamiento de electrones.



(a) Diagrama de bandas planas de la estructura electrónica de un PLED con capa de confinamiento de huecos. (b) Estructura electrónica de un PLED con capa de confinamiento de huecos para una corriente de polarización directa. El campo eléctrico se localiza principalmente en la ETL, siendo casi nulo en el polímero electroluminiscente.

Otra forma de mejorar la inyección consiste en la introducción de defectos e impurezas. La adición de grupos aceptores de electrones o aceptores de huecos en las terminaciones es un ejemplo útil⁵⁵. Como se muestra en la figura de la página siguiente, tales grupos dan lugar a la formación de estados localizados cerca de los bordes de las bandas. Por tanto, bajo una corriente de polarización directa, un electrón puede llegar a la banda π^* mediante dos pasos: primero del cátodo a un estado localizado de un sitio aceptor de electrones, y desde él a la banda π^* . Puesto que la probabilidad de tunelado decrece exponencialmente con $\phi^{3/2}$, la inyección en dos etapas puede resultar más eficiente que atravesar directamente la barrera hasta la banda π^* . También puede contribuir favorablemente, como se indica en la figura con líneas a trazos, un proceso en dos etapas que involucre tunelado seguido de excitación térmica desde el estado de impureza aceptor hasta la banda π^* .

Los grupos aceptores de electrones y/o grupos aceptores de huecos pueden también incorporarse en la cadena (copolímeros) por adición de pequeñas moléculas apropiadas en la película. Este último enfoque, sin embargo, suele llevar asociados problemas de *clustering* y separación de fases^{56,57}.



La terminación con grupos aceptores de electrones y/o grupos aceptores de huecos conduce a la formación de estados localizados cerca de los bordes de las bandas; los estados aceptores de electrones se sitúan justo por debajo de la banda π^* , y los estados aceptores de huecos en energías por encima de la banda π . De forma alternativa, tales unidadesceptoras pueden ser introducidas en la cadena principal como *dopantes*. También se pueden utilizar aceptores de pequeña molécula.

Descriptiva de los diferentes tipos de OLEDs

2.1. OLEDs de pequeña molécula (SMOLED)

Introducción

Tal como se indicó en la Sección 1.2, el avance más trascendental para la consecución de OLEDs de eficiencia eléctrica elevada utilizando materiales orgánicos de pequeña molécula fue el descubrimiento de un diodo orgánico emisor de luz verde por los científicos de Kodak en 1987⁵. En dicho trabajo, se presentaba un dispositivo bicapa constituido por sendas películas delgadas de triarilamina como transportador de huecos y Alq₃ como transportador de electrones y emisor, situadas entre un electrodo transparente de ITO y un electrodo de Al/Mg. La eficiencia cuántica interna (IQE) de los SMOLEDs basados en este y otros materiales fluorescentes está limitada por estadísticas de *spin* a aproximadamente un 25%, siendo el máximo alcanzado hasta la fecha de un 28.5% (logrado por Sony e Idemitsu Kosan en mayo de 2008 para un OLED emisor en el azul (0.137, 0.065) gracias a una mejora de los materiales transportadores y a la estructura de dispositivo optimizada conocida como *Super Top Emission*[®] de Sony). Otro es el caso de los SMOLEDs fosforescentes (SM-PHOLEDs) presentados por grupos de investigación de Princeton y USC, que alcanzan eficiencias cuánticas próximas al 100%^{38,58}. Estas eficiencias superan ampliamente las de cualquiera de los dispositivos anteriores y han animado los nuevos desarrollos en ingeniería de estos dispositivos.

2.1.1. Materiales para el ánodo

El material para el ánodo es usualmente un sustrato de vidrio o de plástico transparente recubierto de ITO. Los requisitos generales para un material apto como ánodo son:

- Alta conductividad para reducir la resistencia de los contactos.
- Función de trabajo (HF) alta, $\Phi > 4.1$ eV, para permitir una inyección de huecos eficiente.
- Buenas propiedades de formación de películas y permeabilidad para asegurar un buen contacto con la capa orgánica adyacente.
- Buena estabilidad, tanto térmica como química.
- Transparencia, o alta reflectividad en el caso de los OLEDs de emisión superior (*top emitting*).

Obviamente, en cualquier dispositivo emisor de luz, la luz debe poder escapar del dispositivo, y en los OLEDs la ventana a través de la cual esto ocurre es usualmente el ánodo de ITO. El ITO es un semiconductor tipo n altamente degenerado con elevada conductividad. Es transparente en el rango visible debido a su banda de energía prohibida (*bandgap*) de más de 4.0 eV⁵⁹. Aunque existen otros materiales conductores y transparentes que podrían ser utilizados como electrodo (por ejemplo óxido de estaño dopado con flúor (FTO)⁶⁰, u óxido de zinc dopado con aluminio (AZO)⁶¹), la disponibilidad de sustratos de vidrio recubiertos de ITO (debido a su uso extensivo en pantallas LCD) hace que ésta sea la opción más frecuente. Aunque el ITO tiene muchas propiedades deseables, también tiene varias deficiencias: presenta una resistividad relativamente alta ($\approx 2 \times 10^{-4} \Omega$), una rugosidad superficial moderada (típicamente en torno a 2 nm), una superficie químicamente reactiva (que puede dar lugar a la migración de iones hacia el dispositivo) y una función de trabajo variable (4.5 – 4.8 eV) que, en algunos materiales, resulta baja para lograr buena inyección de huecos. La función de trabajo del ITO es bastante sensible a los procedimientos de limpieza (tratamientos con ozono o con plasma) que se utilizan durante la fabricación del dispositivo. Las técnicas de deposición empleadas para generar recubrimientos de ITO delgados (≈ 100 nm) usualmente requieren *sputtering* (chorro de electrones, láser pulsado⁶², etc.) a partir de un ITO diana (normalmente 0-14% SnO₂ en In₂O₃) o de una aleación In/Sn en una atmósfera de Ar-O₂. En muchos casos, a continuación de dicha deposición, se hace preciso un templado (*annealing*) de la película a temperatura bastante alta (> 200 °C) para reducir la resistividad a niveles aceptables. Estos procesos de temple a alta temperatura deben descartarse si se trata de un sustrato plástico, lo que supone una peor resistividad en tales sistemas. Se han realizado intentos de depositar desde solución el ánodo de ITO, pero siguen requiriendo el proceso de temple a alta temperatura⁶³. Precisamente la baja conductividad del ITO suele ser la limitación más importante para el tamaño de las pantallas OLED de matriz pasiva. No obstante, recientemente se han desarrollado nuevas técnicas para depositar el ITO a baja temperatura a fin de fabricar sustratos de plástico, como PET o PEN, recubiertos de ITO, y ya comienzan a estar disponibles comercialmente⁶⁴.

Otros materiales como el oro ($\Phi=4.9$ eV), el aluminio ($\Phi=4.2$ eV), el óxido de zinc dopado con indio (IZO), el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), el óxido de magnesio indio, el óxido de níquel tungsteno y otros materiales basados en óxidos conductores han sido estudiados como ánodos en OLEDs. Además, la función de trabajo del ITO puede modificarse con tratamientos superficiales como la aplicación de una película muy delgada de Au, Pt, Pd o C, tratamientos con ácidos o bases, autoensamble de moléculas superficiales activas, o tratamiento con plasma. (Más información sobre estos aspectos puede ser obtenida por consulta del capítulo 6 de la monografía *Organic Light-Emitting Materials and Devices*).

Los materiales para el ánodo se depositan usualmente por evaporación, *sputtering* o técnicas de deposición química en fase vapor (CVD), pero también se han utilizado otros métodos como la serigrafía (*screen printing*), ablación láser, deposición electroquímica, etc.

Materiales de inyección de huecos (HIM)

En relación con las modificaciones del ánodo mencionadas anteriormente, el uso de una capa de inyección de huecos (HIL) para mejorar la inyección de cargas en el dispositivo OLED ha generado varios materiales que han mostrado ser muy beneficiosos, sobre todo en términos de reducción del voltaje de operación y de aumento de la vida del dispositivo.

Estos materiales actúan como una capa de interconexión entre el ánodo y la capa de transporte de huecos (HTL) mejorando las propiedades de formación de las películas siguientes y facilitando una inyección eficiente de huecos. Los materiales de inyección de huecos deben presentar buena adherencia al ánodo y deben servir para suavizar su superficie. Los materiales más frecuentes son:

- Complejos metal porfirinas.
- Compuestos de silano autoensamblados.
- Polímeros fluorocarbonados depositados por plasma, o teflón, poliimida o parileno depositados en vapor.
- Donores electrónicos dopados con ácidos de Lewis como por ejemplo FeCl_3 , SbCl_5 , y el aceptor π -electrónico F4-TCNQ para formar estructuras *p-i-n*.
- Polímeros conductores como el PEDOT:PSS, la polianilina dopada, o polipirrol.
- Aislantes inorgánicos como SiO_2 , Si_3N_4 .

2.1.2. Materiales para el cátodo

A diferencia del caso del ánodo, las restricciones para los materiales del cátodo son menores debido a que no se precisa transparencia. En algunos casos, cuando se necesita un OLED completamente transparente (en parabrisas o *head-up displays* (HUD)), también podría utilizarse el ITO como cátodo con modificaciones apropiadas⁶⁵. En general, los materiales para el cátodo son metales puros o aleaciones metálicas. Los requisitos para los materiales del cátodo son los siguientes:

- Alta conductividad.
- Función de trabajo baja para facilitar la inyección de electrones.
- Buenas propiedades de formación de películas para asegurar un buen contacto con la capa orgánica adyacente.
- Buena estabilidad.
- Alta reflectividad o transparencia en el caso de los OLEDs con emisión superior

Normalmente, el cátodo es un metal o una aleación con función de trabajo (WF) baja, como Mg, Ca, Ba o Al. Esta característica facilita la inyección de electrones en el LUMO del material de la capa de transporte de electrones. No obstante, una WF baja también supone una alta reactividad química y puede originar problemas tanto de reducción química de los materiales orgánicos en contacto con el metal, como de oxidación de este. En el primer caso, las especies orgánicas reducidas pueden perjudicar al rendimiento del dispositivo pero se han producido casos en los que de hecho han contribuido a la inyección de cargas. La facilidad de oxidación de los metales y aleaciones con WF baja también puede conducir a una fabricación más difícil del dispositivo, por la alta sensibilidad a contaminantes como la humedad y el oxígeno. Una solución muy asequible para el problema de la función de trabajo baja consiste en utilizar un cátodo con dos capas, una muy fina (< 5 nm) de LiF depositado en vapor y

otra de aluminio. Este cátodo fue descubierto por los laboratorios de Kodak, que mostraron que esta combinación, especialmente en contacto con especies reducibles en la capa de transporte de electrones (como el Alq_3), conduce a la producción de especies aniónicas (por ejemplo Alq_3^- en la superficie del electrodo, con un contra-catión Li^+ y con cogeneración de AlF_3)⁶⁶. Este dopado selectivo en la interfaz electrodo – ETL da lugar a una inyección de carga mejorada similar a la que conseguiría utilizando metales con WF baja. El mismo principio ha sido utilizado para generar otros sistemas híbridos para el cátodo, aunque usualmente emplean un metal alcalino, un óxido de un elementos alcalino o un óxido de un elemento de las tierras escasas junto con Al⁶⁷. Normalmente, la reactividad del cátodo es la razón que motiva el sellado hermético de alta calidad en los dispositivos OLED y, en muchos casos, la causa de sus fallos (en un mal encapsulado pueden observarse defectos en forma de puntos negros debido al ataque de la humedad y el oxígeno al cátodo). Un recurso frecuente para abordar este problema consiste en incluir un material aceptor sacrificial dentro del dispositivo para captar el oxígeno o el agua y evitar que afecten al metal del cátodo. Los materiales más populares para el cátodo son Al ($\Phi=4.2$ eV), LiF/Al ($\Phi=3.6-3.8$ eV), Ca/Al, Mg/Ag ($\Phi=2.9$ eV), y Ba/Al ($\Phi=2.6$ eV). Aunque pueden conseguirse funciones de trabajo aun más bajas utilizando por ejemplo Yb ($\Phi=2.4$ eV), su bajo índice de reflectividad hace que sea menos apropiado para aplicaciones en OLED. El Ca ($\Phi=2.6$ eV) normalmente tiene que ir acompañado de otros metales como el Al para aumentar la vida del dispositivo. Es importante tener en cuenta que la WF de los metales puede verse afectada por su pureza, el método de deposición, la estructura superficial o la orientación de los cristales en la película depositada.

La investigación actual en materiales para el cátodo sigue centrándose en la reducción de la elevada actividad química de los metales con WF más baja (por ejemplo Ca/Al), el aumento de su estabilidad química y la optimización del coeficiente de adherencia (*sticking coefficient*, S_c) de los materiales intercapa (por ejemplo LiF/Al).

Materiales para la interfaz del cátodo (CIM)

Debido a la relativamente alta movilidad de los huecos en comparación con la movilidad de los electrones en los materiales orgánicos, aquellos suelen ser los portadores de carga mayoritarios en dispositivos OLED. Para lograr un mejor balance de huecos y electrones, una solución consiste en utilizar metales con función de trabajo baja, como Ca o Ba, protegidos por un metal estable, como Al o Ag, recubiertos para mejorar la eficiencia de inyección de electrones. El problema de este enfoque es que la estabilidad a largo plazo del dispositivo es mala debido a la tendencia a crear puntos de apagamiento (*quenching sites*) en áreas cercanas a la interfaz ETL-cátodo. Otra solución consiste en disminuir la barrera de inyección de electrones introduciendo una capa de material para la interfaz del cátodo (CIM) entre el cátodo y la capa orgánica. El espesor óptimo suele ser de 0.3-1.0 nm.

Los materiales CIM más empleados son:

- LiF, CsF.
- $\text{M}_2\text{O}:\text{Al}$ (M: Li, Na, K, Rb).
- $\text{CH}_3\text{COOM}:\text{Al}$.
- BCP dopado con Li/Cs, y complejos Li-quinolato.
- Polímeros orgánicos surfactantes.

2.1.3. Materiales emisores de luz

El material que más atención recibe en los dispositivos OLED es naturalmente aquel que genera la emisión. No obstante, en muchos casos, el material emisor de luz es de hecho una mezcla de dos o más materiales, que consta de al menos un material emisor electroluminiscente y un material anfitrión transportador de carga. Estos sistemas anfitrión-huésped son muy frecuentes en dispositivos SMOLED. Sin embargo, en los PLED, la capa de emisión normalmente es un solo polímero compuesto de múltiples monómeros distintos, que se combinan para producir las propiedades de emisión y transporte de carga en un material monofase. Esto es una generalización, por supuesto, ya que existen ejemplos de SMOLEDs que usan un solo material como emisor, y PLEDs que usan múltiples fases (por ejemplo mezclas de polímeros o polímeros dopados) como EML.

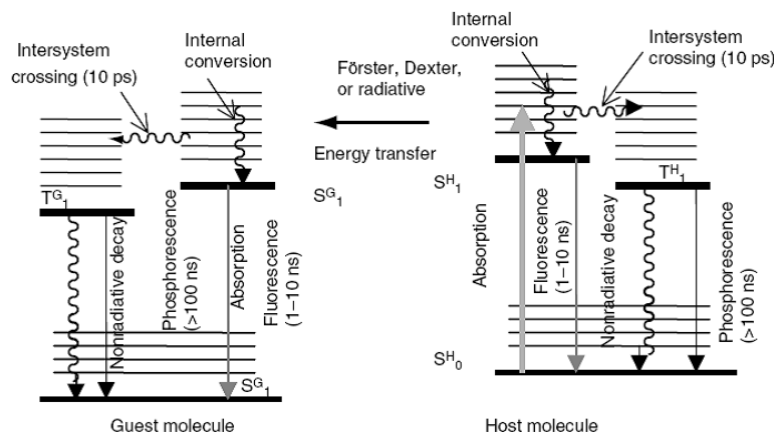
Considerando las funciones que debe desempeñar la EML, muchas propiedades deben ser combinadas eficazmente. La capa debe ser capaz de transportar carga – tanto electrones como huecos – para que los portadores puedan moverse a su través y recombinarse. Las cargas recombinadas deben después formar un estado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

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

En los siguientes apartados se presenta un breve resumen de los materiales anfitrión-huésped para la emisión en los tres colores primarios.

Sistemas anfitrión-huésped

El fundamento de los procesos electrónicos en moléculas puede ilustrarse esquemáticamente con el diagrama de Jablonski, que se recoge en la figura siguiente.



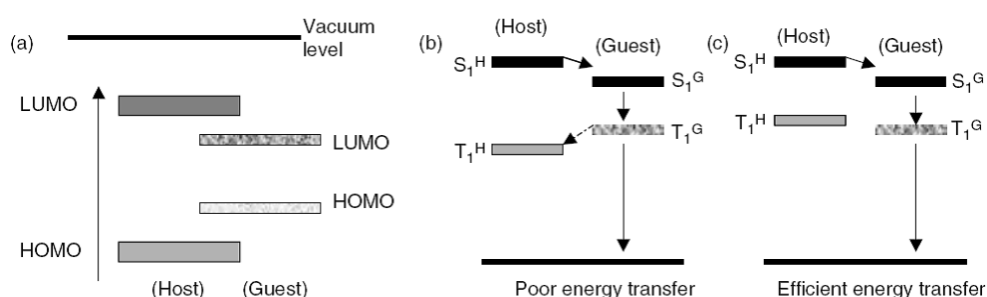
Procesos electrónicos en moléculas anfitrionas-huéspedes, en los que las moléculas huésped pueden emitir luz tanto a partir de estados singlete como triplete. S^{H_0} , S^{G_0} : estados singlete fundamentales de las moléculas anfitriona y huésped, respectivamente. S^{H_1} , S^{G_1} : estados singlete excitados de las moléculas anfitriona y huésped, respectivamente. T^{H_1} , T^{G_1} : estados triplete excitados de las moléculas anfitriona y huésped, respectivamente.

Cuando se excita una molécula anfitriona a partir de su estado fundamental, bien por absorción de energía luminosa o bien al pasar a un estado de energía vibracional superior mediante energía eléctrica, se encuentra sometida a colisiones con las moléculas de su alrededor. Puede liberar directamente su energía mediante recombinación radiativa o no radiativa volviendo al estado fundamental o, en presencia de una molécula huésped apropiada, transferirla. Esta última posibilidad puede tener lugar mediante procesos de transferencia de Förster, de Dexter o de transferencia radiativa de energía. En ese momento, la recombinación radiativa se produciría en la molécula luminiscente huésped. Es preciso indicar que el espectro de emisión a veces corresponde sólo a emisión desde la molécula huésped debido a procesos de transferencia completos, pero en otros casos, si dicha transferencia no es completa, pueden combinarse los espectros de emisión de ambas moléculas.

Puesto que los estados excitados pueden transferirse de molécula a molécula conservando su *spin* y energía, es posible su tratamiento como cuasi-partículas denominadas excitones. Los estados excitados altamente localizados se conocen como excitones de Frenkel, y poseen un radio de pocos ángstrom. Los excitones de Frenkel pueden tratarse como el salto (*hop*) de portadores de carga a una molécula vecina. Debido a que la tasa de salto de los excitones viene dada por el producto de la tasa de transferencia de electrones por la tasa de transferencia de huecos, la teoría de transferencia de electrones puede resultar de gran utilidad a la hora de entender el *hopping* de los excitones.

Durante el funcionamiento del OLED, se crean estados singlete y triplete en el material anfitrión, que después dan lugar a la formación de estados excitados en el huésped mediante transferencia de carga o de energía. Para que el sistema anfitrión-huésped sea eficiente, se deben considerar varios factores, como la compatibilidad de fase de ambos, la agregación de las moléculas, los niveles de energía respectivos y la alineación de los orbitales.

Thomas *et al.*⁶⁸ estudiaron la EL eficiente en sistemas anfitrión-huésped mediante métodos computacionales, prediciendo moléculas anfitrionas de carbazol apropiadas para complejos de iridio fosforescentes. En este proceso de transferencia de carga, la banda prohibida de energía del huésped debe estar contenida dentro de la banda prohibida del anfitrión para favorecer el transporte de huecos y electrones del segundo al primero, donde deben recombinarse (ver figura inferior). Si dominan esos procesos de transferencia de energía, para que la transferencia sea eficiente, se necesita que la energía de los estados excitados del anfitrión sea mayor que la del estado excitado emisor del huésped. Esto es aplicable tanto a los estados excitados singlete como a los estados excitados triplete.



Relación de los niveles de energía en sistemas anfitrión – huésped fosforescente.

La eficiencia de la transferencia de carga o energía para el estado singlete (fluorescencia) es fácil que se dé si hay un solapamiento entre el espectro de emisión del anfitrión y el espectro de absorción del huésped. Para una transferencia de energía eficiente para el estado triplete (fosforescencia) además es necesario que el estado excitado del anfitrión sea más alto que el del huésped.

En la siguiente sección se analizan los materiales anfitriones más utilizados y algunos huéspedes o dopantes apropiados.

Materiales anfitriones

Los requisitos básicos para los materiales anfitriones hacen que deban presentar las siguientes propiedades:

- Buena conducción de electrones y huecos con estabilidad química, térmica y electroquímica.
- Niveles de energía HOMO y LUMO apropiados a los materiales huésped. Para que la transferencia de energía sea eficiente es preciso que el LUMO del anfitrión sea menos profundo (esté por encima) que el LUMO del huésped. De forma análoga, el HOMO del anfitrión deberá ser más profundo (estar por debajo) del HOMO del huésped.
- Para un huésped fosforescente, el nivel de energía triplete del anfitrión debe ser superior al del huésped.
- Los procesos de transferencia de energía deben ser rápidos.
- Debe existir compatibilidad de fase con el material huésped.

Los materiales anfitriones pueden clasificarse en transportadores de electrones, transportadores de huecos, anfitriones de gran banda de energía prohibida (para emisión azul o blanca) y materiales poliméricos (que se analizan en la Sección 2.2.2).

Anfitriones transportadores de electrones

En el esquema se muestran las estructuras de los compuestos anfitriones transportadores de electrones más utilizados. Este tipo de compuestos son apropiados para albergar emisores que presentan una naturaleza predominantemente transportadora de huecos, a fin de lograr un equilibrio en el transporte de carga en los dispositivos.

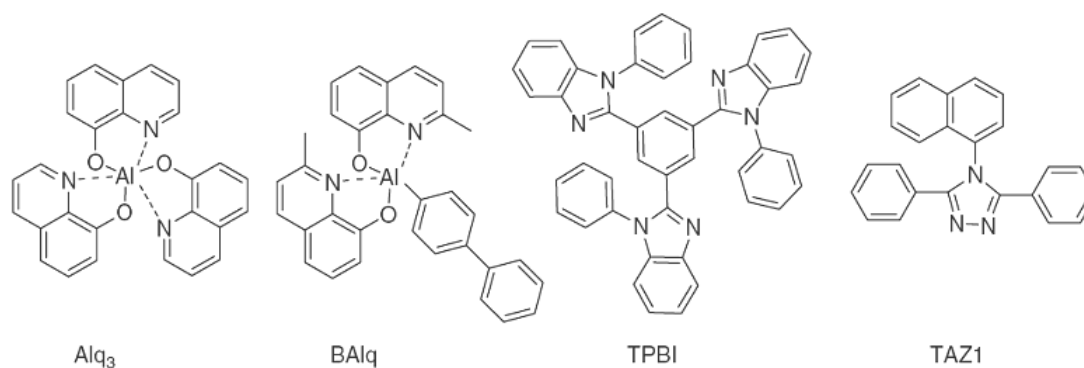
El más estudiado es, sin duda, el Alq₃, que fue el primer material anfitrión utilizado en un OLED por Tang *et al.*⁵ Presenta un nivel de energía HOMO de -5.7 eV y un nivel de energía LUMO de -3.0 eV, con un *bandgap* de 2.7 eV. El nivel de energía triplete del Alq₃ es de 2.0 eV. Su emisión singlete con máximo en 560 nm lo hace apropiado como anfitrión para emisores en el verde y el rojo.

El BAlq, aluminio(III) bis(2-metil-8-quinolato)-4-fenilfenolato, uno de los materiales para el confinamiento de huecos, ha sido recientemente utilizado también como anfitrión para PHOLEDs⁶⁹. Presenta niveles HOMO y LUMO de -5.90 y -3.0 eV⁷⁰. Su nivel de energía triplete aún no ha sido estudiado, pero un estudio de su molécula predice que es aproximadamente de 2.2 eV, 0.2 eV mayor que el del Alq₃⁷¹. Esta característica lo hace apropiado para dopantes fosforescentes emisores en el rojo, como el (Btp)₂Iracac, que presenta una energía triplete de 2.02 eV⁷². De hecho, se han demostrado PHOLEDs emisores en el rojo altamente eficientes y con vidas de dispositivo largas utilizando esta combinación.

TPBI, 1,3,5-tris(*N*-fenilbencimidazol-2-il)benceno, es otro anfitrión transportador de electrones para dopantes tanto fluorescentes como fosforescentes. Tiene una banda de energía prohibida grande de 3.5-4.0 eV (HOMO: -6.2 a -6.7 eV; LUMO: -2.7 eV), por lo que resulta adecuado para emisión en el rojo y el verde desde estado singlete y, en algunos casos, para dopantes en el azul⁷³. EL TPBI también presenta buenas propiedades de confinamiento de huecos debido a la profundidad de su nivel HOMO.

Otro anfitrión transportador de electrones con *bandgap* grande es 3-fenil-4-(1'-naftil)-5-fenil-1,2,4-triazol (TAZ), que tiene su nivel HOMO en -6.6 eV y su LUMO en -2.6 eV.

Utilizando TAZ1 como anfitrión, pueden conseguirse eficiencias cuánticas externas (Φ_{ext}) del 15.5% y eficiencias luminosas de 40 lm/W en PHOLEDs; el valor de Φ_{ext} es casi el doble comparado con los dispositivos que usan CBP como anfitrión³⁹. Esto se debe a que el tiempo de decaimiento fosforescente del Ir(ppy)₃ al 7% es mayor en el TAZ (τ -650 ns) que en el CBP (τ -380 ns) y la eficiencia de la fosforescencia es aproximadamente proporcional al tiempo de vida del estado excitado⁷⁴.



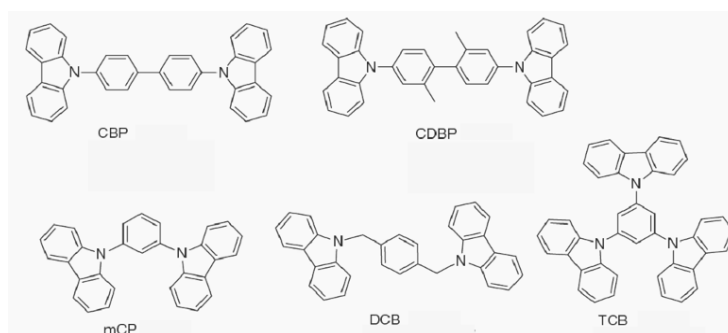
Estructuras de materiales anfitriones transportadores de electrones

Anfitriones transportadores de huecos

A diferencia de los anfitriones transportadores de electrones, los anfitriones transportadores de huecos son adecuados para emisores en los que el transporte de electrones es dominante.

Un material anfitrión transportador de huecos muy utilizado para emisores triplete es el 4,4'-bis(9-carbazolil)-bifenil (CBP). Los niveles de energía HOMO y LUMO son -6.3 eV y -3.0 eV, respectivamente. El nivel de energía triplete es de 2.67 eV. Curiosamente, se ha demostrado que el CBP tiene características de transporte bipolar⁷⁵, propiedad que le permite funcionar como un buen anfitrión para emisores triplete en el verde, el amarillo y el rojo. El nivel de energía triplete es demasiado bajo para conseguir dispositivos altamente eficientes con emisores triplete en el azul, aunque se ha fabricado un PHOLED emisor en el azul utilizando CBP como anfitrión y el emisor azul turquesa Firpic (iridio(III) bis[(4,6-difluorofenil)piridinato-*N,C2'*]picolinato) como huésped. El Firpic presenta una energía triplete de 2.75 eV, más alta que la del CBP, y por tanto esta transferencia de energía anfitrión-huésped endotérmica da lugar a un dispositivo poco eficiente⁷⁶. Para mejorar lo anterior, Tokito *et al.* presentaron un derivado del CBP: el 4,4'-bis(9-carbazolil)-2,2'-dimetil-bifenil (CDBP), en el que se insertan dos grupos metilo en la unidad bifenil, lo que fuerza a una estructura no planar y genera un desplazamiento apreciable hacia el azul del estado triplete (de 2.67 a 3.0 eV)⁷⁷. La utilización de CDBP como anfitrión ha supuesto una mejora espectacular en la eficiencia externa de dispositivos PHOLED emisores en el azul y en el blanco, lo que indica un confinamiento eficiente de la energía triplete en los huéspedes fosforescentes^{77,78,79}.

En la búsqueda de sistemas anfitrión-huésped utilizando emisores triplete, la opción anfitrión ha correspondido a los compuestos de carbazol. Además de CBP y sus derivados, se utilizan también otros compuestos de carbazol^{68,80}: un ejemplo de material anfitrión de gran *bandgap* es el *N,N'*-dicarbazolil-3,5-benceno (mCP)⁸¹. Tanto mCP como CBP tienen propiedades de inyección y transporte de carga similares, pero mCP tiene una energía triplete de 3.0 eV. Esta energía triplete elevada permite una transferencia de energía eficiente al huésped fosforescente. De hecho, usando mCP como anfitrión y Firpic como dopante fosforescente en el azul, se han logrado eficiencias cuánticas externas del 7.5%, valor 50% mayor que el del PHOLED equivalente usando CBP (con $\eta_{ext}=5\%$), lo que muestra claramente el efecto beneficioso del nivel de energía triplete más alto del mCP. Otro compuesto de carbazol es el *N,N'*-dicarbazolil-1,4-dimeteno-benceno (DCB), que consta de dos carbazoles unidos por un grupo fenilo descentralizado/desacoplado por dos grupos metileno⁸². DCB es una molécula con banda de energía prohibida de 3.5 eV y energía triplete de 2.95 eV. El proceso exotérmico de transferencia de carga previsible se observa en dispositivos emisores en el azul y en el blanco, al utilizar Firpic como dopante fosforescente azul⁸³.

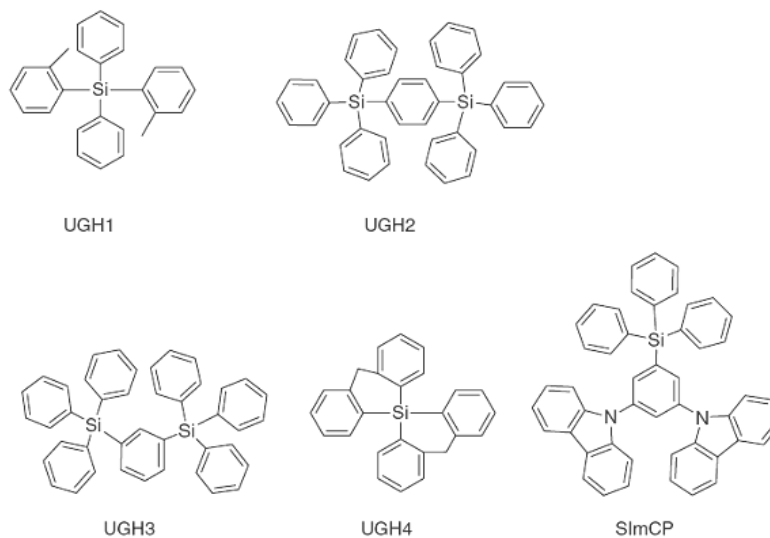


Estructuras de materiales anfitriones transportadores de huecos

Materiales anfitriones basados en compuestos de silano para PHOLEDs emisores en el azul y en blanco

El reto para lograr transferencia de energía exotérmica en electrofosforescencia azul reside en seleccionar un anfitrión de alta energía triplete. Los materiales basados en carbazol usualmente tienen energías triplete inferiores a 3 eV, y este valor está próximo al *bandgap* de los emisores en el azul intenso. Obviamente, para conseguir un OLED que emita en este color, los materiales anfitriones tienen que tener energías triplete mucho mayores, para mantener una transferencia de energía eficiente del anfitrión al dopante. Esta es una tarea realmente difícil, no sólo por la limitada disponibilidad de materiales con *bandgap* tan grande, sino también por la dificultad para inyectar carga desde los materiales transportadores de carga hacia anfitriones con bandas de energía prohibida tan grandes, que normalmente presentan niveles de energía HOMO muy profundos y niveles LUMO muy poco profundos. Para salvar estas limitaciones, Forrest *et al.* propusieron la idea de utilizar una molécula anfitriona con *bandgap* grande y elevada energía triplete como una matriz inerte, delegando en la molécula huésped la conducción y atrapamiento de cargas, permitiendo la formación de excitones directamente en el dopante⁸⁴. Este proceso permite la formación de excitones y la recombinación en las moléculas huésped, eliminando al mismo tiempo la necesidad de un anfitrión eléctricamente activo. No obstante, hay que tener en cuenta que se debe mantener un *camino* exotérmico del anfitrión al huésped para lograr una transferencia de energía eficiente, y que también se requiere un anfitrión con energía triplete elevada para evitar el flujo en sentido inverso de los excitones formados en el dopante. Los arilsilanos resultan ser adecuados para estas aplicaciones. En el esquema se muestran las estructuras de varios compuestos arilsilanos: difenildi(*o*-tolil)silano (UGH1), *p*-bis(trifenilsilil)benceno (UGH2), *m*-gis(trifenilsilil)benceno (UGH3) y 9,9'-espiro-obisilaaantraceno (UGH4)⁸⁵. Estos materiales anfitriones presentan bandas de energía prohibidas grandes, en el rango de 4.5-5.0 eV, y energías triplete de más de 3 eV. Estos *bandgaps* grandes pueden atribuirse al aislamiento de los grupos fenilo por átomos de Si, que descarta la conjugación directa entre anillos aromáticos fenilo-fenilo.

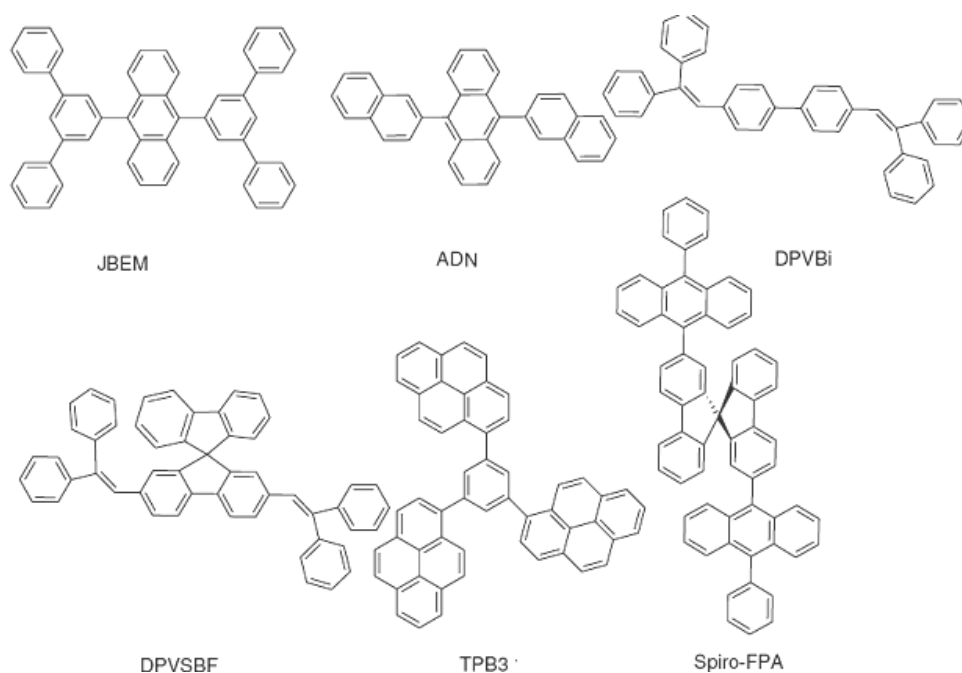
Los materiales UGH tienen estructuras electrónicas que son similares en sus estados fundamentales y excitados, lo que indica que hay poca o ninguna conjugación entre los grupos arilsilicio. Las bandas de energía prohibida singlete y triplete de todas estas moléculas son de ≈ 4.4 y ≈ 3.5 eV, respectivamente. No obstante, al tener configuraciones estructurales distintas, poseen temperaturas de transición vítrea y puntos de fusión distintos. La morfología de las películas delgadas preparadas utilizando UGH1 es cristalina y muy rugosa, lo que limita su aplicación como material anfitrión. En cambio, UGH2, UGH3 y UGH4 proporcionan películas lisas, libres de agujeros (*pinholes*). Lamentablemente, las soluciones y películas de UGH4 no son estables al aire y por tanto deben ser consideradas poco prácticas. Se han conseguido dispositivos PHOLED con altas eficiencias cuánticas externas utilizando UGH2 y UGH3 como materiales anfitriones y el dopante fosforescente turquesa Firpic ($E_t=2.72$ eV) como huésped. Recientemente, ha sido desarrollado un nuevo material anfitrión: 3,5-bis(9-carbazolil)tetrafenilsilano (SimCP), un material híbrido del mCP y el UGH1, que mejora la eficiencia considerablemente frente al mCP. Esto se debe probablemente a la alta T_g del anfitrión SimCP y su estructura más ramificada, que disminuye la agregación molecular y la aniquilación triplete.



Estructuras de anfitriones basados en silano

Materiales anfitriones para dopantes fosforescentes en el azul

Los materiales anfitriones más utilizados en este caso son el antraceno y compuestos basados en distirilo, como se muestra en el esquema. Estos compuestos tienen buena compatibilidad de fase con sus dopantes azules, que también pertenecen a los compuestos de antraceno, distirilamina, perileno y derivados fluorados.



Estructuras químicas de anfitriones antraceno y distirilo

Dopantes

Para que sean compatibles con los materiales anfitriones, los requisitos básicos para los materiales huésped o dopantes son:

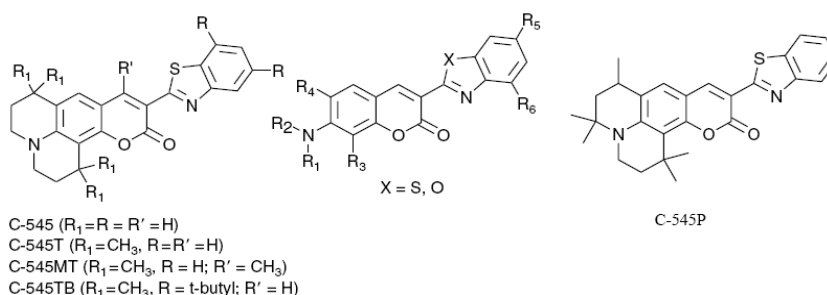
- Elevada fluorescencia.
- Para el color verde, las coordenadas cromáticas CIE son (0.30, 0.60); para el color rojo las coordenadas CIE son (≥ 0.62 , ≤ 0.37), siendo (0.64, 0.34) el estándar de la SMPTE-C (*Society of Motion Picture and Television Engineers*) y (0.64, 0.33) el estándar EBU (*European Broadcasting Union*); para el azul las coordenadas CIE son (0.14-0.16, 0.11-0.15); y para el blanco (0.313, 0.329).
- Buen ajuste de los niveles de energía HOMO y LUMO con los del anfitrión.
- Para emisores triplete (fosforescentes), el nivel de energía triplete debe ser menor que el del anfitrión.
- Procesos de transferencia de energía rápidos.
- Compatibilidad de fase con los materiales anfitriones.

Dopantes fluorescentes

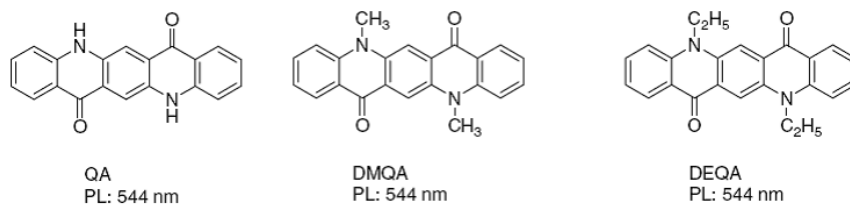
Dopantes fluorescentes en el verde

Podemos distinguir varias familias:

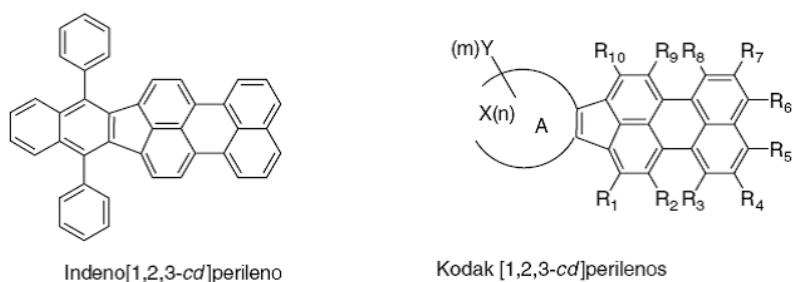
(1) *Colorantes de cumarina*: como C-545T ((10-(2-benzotiazolil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H,11H-[1]benzo-pirano[6,7,8-ij]quinolizin-11-ona) o sus derivados C-545TB y C-545MT. Estos dopantes presentan alta eficiencia cuántica de fluorescencia en solución (hasta del 90%), y eficiencias cuánticas de los dispositivos electroluminiscentes también del mismo orden. Las patentes de todos estos dopantes pertenecen a Kodak⁸⁶.



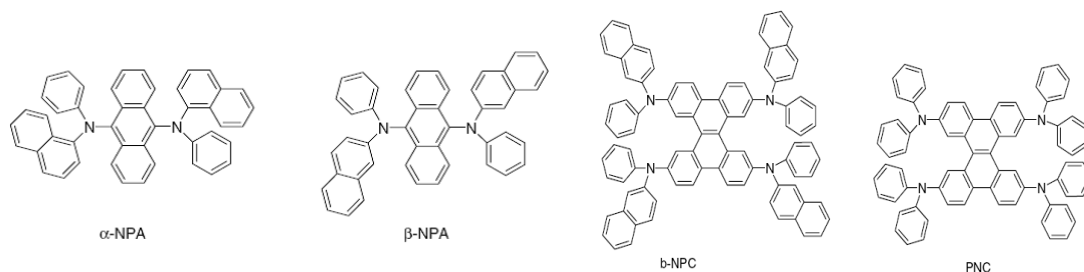
(2) *Quinacridonas*: Las patentes de los derivados de estos compuestos asimismo pertenecen a Kodak⁸⁷. Podemos destacar DMQA, que en la configuración ITO/CuPc/NPD/Alq₃:0.8%DMQA/Alq₃/Mg:Ag ha logrado eficiencias de 7.3 cd/A, una emisión máxima de luz de 1462 cd/m² y vidas medias de 7500 horas⁸⁸. Con la configuración ITO/Teflón/Alq₃:0.7%DMQA/BAIq/Alq₃/Mg:Ag, presentada por Qiu *et al.*, se han logrado luminiscencias de hasta 88000 cd/m² con una eficiencia cuántica externa del 5.4% (21.1 cd/A) para un voltaje de 19.8 V y una densidad de corriente de 418 mA/cm² [89].



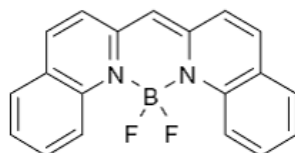
(3) *Indeno[1,2,3-cd]perileno*: como en el caso anterior, las patentes pertenecen a Kodak^{90,91,92}. El uso de estos compuestos mejora la eficiencia de luminiscencia (7.4 cd/A) y la estabilidad (vidas >2200 horas a 70°C) en comparación con el Alq₃ puro o el Alq₃ dopado con quinacridonas. No obstante, la pureza de color sigue siendo un problema ($\lambda_{\text{máx}}=500\text{-}550\text{ nm}$).



(4) *Compuestos de diaminoantraceno y derivados del dibenzocriseno*: se han fabricado dispositivos OLED con eficiencias altas y color verde muy brillante utilizando este tipo de compuestos (FWHM de 52 nm, EQE del 3.68%, eficiencia de corriente de 14.8 cd/A, eficiencia de potencia de 7.76 lm/W y brillo máximo de 65000 cd/m²)⁹³.



(5) *Quelatos metálicos*: en este grupo se engloba el Alq₃, que emite un color verde bastante saturado (0.32, 0.55), y que aún a día de hoy sigue siendo uno de los mejores emisores en el verde. Otros compuestos de boro, como el del esquema, también han demostrado ser viables como emisores en el verde.

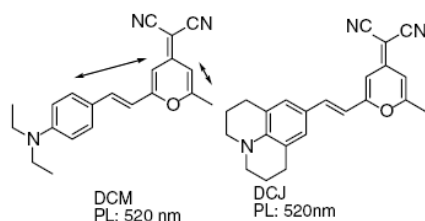


Dopantes fluorescentes en el rojo

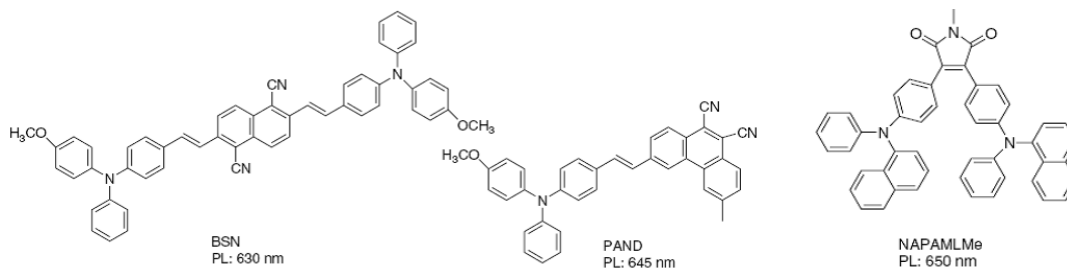
Existe una revisión reciente del estado de conocimiento para estos dopantes, realizada por Chen⁹⁴.

Las principales familias son los siguientes:

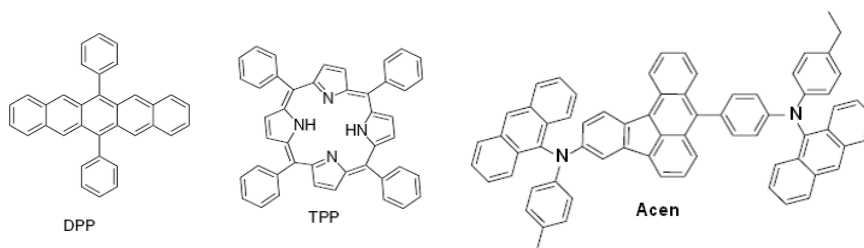
(1) *Compuestos conteniendo pirano*: destaca el DCM (4-(dicianometileno)-2-metil-6-[*p*-(dimetilamino)stiril]-4H-pirano) que, en la configuración ITO/HTL/Alq:DCM/Mg:Ag, alcanza eficiencias cuánticas externas del 2.3%. El pico de emisión del DCM se sitúa en el rango 570-620 nm; y para el DCJ, en 610-650 nm, dependiendo de la concentración de dopante (a mayor concentración, más saturada la emisión en el rojo, pero menor eficiencia debido al apagamiento de la concentración).



(2) *Emisores "push-pull"*: en este grupo son destacables por su eficiencia y estabilidad los siguientes: el BSN (bis-estirilnaftaleno 1,10-diciano-sustituido)⁹⁵, el PAND (3-(2-{4-[(4-metoxi-fenil)-fenil-amino]-fenil}-vinil)-6-metil-fenantreno-9,10-dicarbonitrilo)⁹⁶ y el NAPAMLMc⁹⁷.



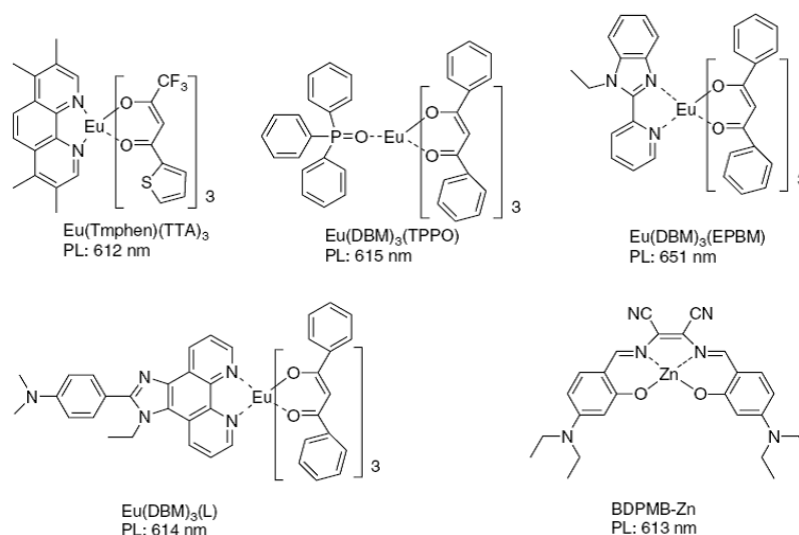
(3) *Poliacenos*: podemos mencionar el 6,13-difenil-pentaceno (DPP) que, usado como dopante en Alq₃, emite luz roja pura centrada en 625 nm con coordenadas CIE (0.63, 0.34) y eficiencia cuántica externa EL de 1.3% a 100 A/m² [98], También se engloban en esta familia los compuestos derivados del benzo[a]aceantrileno (Acen) o 5,10,15,20 tetrafenil-21H, 23H porfina (TPP), pero no se han conseguido eficiencias elevadas.



(4) *Quelatos metálicos*: en esta familia se engloban los complejos de europio, caracterizados por bandas de emisión muy estrechas (como las de todos los complejos de tierras raras) y por altas eficiencias gracias a la participación tanto de excitones singlete como triplete

en el proceso de luminiscencia. Podemos destacar $\text{Eu}(\text{Tmphen})(\text{TTA})_3$, con pico de emisión en 612 nm y FWHM de 3 nm⁹⁹, luminancia de 800 cd/m², eficiencia cuántica externa del 4.3%, eficiencia de corriente de 4.7 cd/A y eficiencia de potencia de 1.6 lm/W. No obstante, la eficiencia disminuye al aumentar la corriente por la aniquilación triplete-triplete en el dispositivo. Otros complejos son $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{EPBM})$ y $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})$. Aunque la pureza de color, estabilidad química y eficiencia son buenos, siguen siendo insuficientes para los requisitos de las aplicaciones comerciales.

Bases de Schiff con complejos de carga intramoleculares, como 2,3-bis[4-dietilamino-2-hidroxibencilideno)amino]but-2-enedinitrilo zinc(II) (BDPMB-Zn), logran rendimientos cuánticos de fluorescencia de hasta un 67%. OLEDs con configuración ITO/TPD/TPD:BDPMB-Zn/Alq₃:BDPMB-Zn/Alq₃/Mg-Ag muestran emisión en el rojo muy saturada con coordenadas CIE (0.67, 0.32), luminancia de 2260 cd/m² a 20 V y eficiencia de corriente de 0.46 cd/A (a 20 mA/cm²). Además, el espectro EL no cambia con la concentración en el rango 0.5-3%¹⁰⁰.



Emisores fluorescentes en el azul

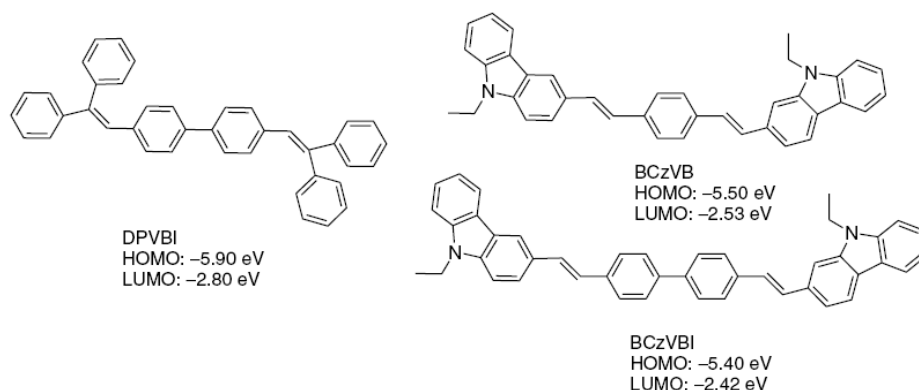
En este caso, el gran reto en el diseño de dispositivos en el azul reside en conseguir emisores y anfitriones estables. Se han explorado muchos materiales orgánicos como emisores en el azul, que pueden resumirse en las siguientes familias:

(1) *Derivados del distirilarileno (DSA)*: constituyen el grupo de emisores en el azul más eficientes hasta la fecha, y son los utilizados en la primera generación de OLEDs azules comerciales, tanto como emisores como anfitriones.

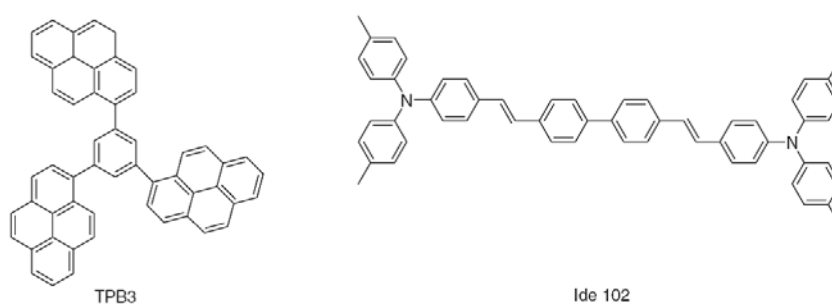
Hosokawa *et al.* (Idemitsu Kosan Co. Ltd.) fueron los primeros en utilizar un distirilarileno, DPVBI, como anfitrión combinado con DSA amino sustituidos (BCzVB y BCzVBI) como dopantes. La estructura del OLED fue: ITO/CuPc/TPD/DPVBI:BCzVB ó BCzVBI/Alq₃/Mg:Ag¹⁰¹. Ambos DSAs amino sustituidos presentan emisión EL casi idéntica, con máximo en 468 nm y, secundariamente, en 445 y 510 nm. La eficiencia luminosa más alta se alcanzó para el dispositivo dopado con BCzVBI: 1.5 lm/W y eficiencia cuántica externa del 2.4%. La luminosidad máxima, superior a 10000 cd/m² se logró para un voltaje de funcionamiento de 14 V. La eficiencia es aproximadamente el doble en el dispositivo

dopado frente al dispositivo sin dopar (que alcanza los 0.7-0.8 lm/W). Adicionalmente, el material presenta buenas propiedades de formación de películas, y los dispositivos presentan vidas medias de más de 5000 horas.

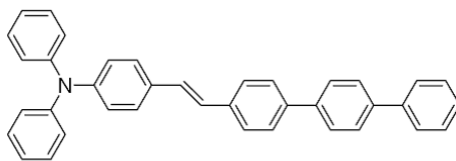
Si se utiliza CBP como material anfitrión, BALq como capa de confinamiento de huecos y LiQ como capa de inyección de electrones, y manteniendo BCzVB como dopante, el dispositivo emisor en el azul de configuración ITO/TPD/CBP:BCzVB/BALq/Alq₃/LiQ/Al exhibe luminosidades máximas de 11000 cd/m² con una eficiencia cuántica del 3.3%¹⁰². En este caso, el espectro de emisión EL de CBP dopado con BCzVB muestra un pico principal en 448 nm y un pico adicional en de 476 nm con FWHM de 60 nm (color de emisión con coordenadas CIE (0.15, 0.16), mejor que el logrado con DPVBI dopado con BCzVB (0.16, 0.21)).



Ueno *et al.*, tras estudiar distintos materiales anfitriones triaril- o tetrararil-benceno, descubrieron que usando TPB3 como anfitrión y una DSA-amina como dopante (Ide 102) los OLED pueden alcanzar luminosidades de 142000 cd/m² a 12 V. Estos dispositivos presentan eficiencias de luminiscencia de 6.0 lm/W a 5 V y 820 cd/m², eficiencias externas del 2.4% y vidas del dispositivo mejores que aquellos en los que se usa DPVBI como anfitrión.



Más recientemente, Chen *et al.* han publicado la fabricación de un OLED azul intenso basado en el dopante mono(estiril)amina asimétrica, DB1, que muestra emisión en 438 nm, y permite conseguir dispositivos con eficiencias muy altas (de 5.4 cd/A coordenadas CIE (0.14, 0.13)¹⁰³.

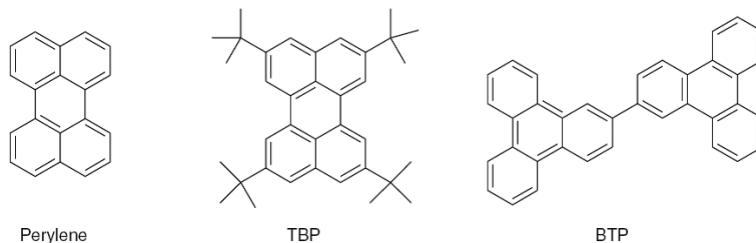


DB1

Otras alternativas, como CBS¹⁰⁴, compuestos bifenil vinil alquilo-sustituídos¹⁰⁵ o compuestos oligo-fenil vinil^{106,107}, resultan menos apropiadas por la baja pureza de emisión o por su baja eficiencia.

(2) *Derivados del antraceno*: este tipo de compuestos presentan eficiencias cuánticas altas y color de emisión en el rango del azul, lo que los convierte en materiales interesantes. Debido a las malas propiedades de formación de películas del 9,10-difenil antraceno, Kodak desarrolló y patentó varias variantes para ser utilizadas como compuestos anfitriones¹⁰⁸, utilizando TBP como dopante. Con configuraciones del tipo ITO/CuPc/NPD/compuesto de antraceno:0.5%TBP/Alq₃/Mg:Ag se consigue emisión en el azul con coordenadas CIE (0.144, 0.196).

El perileno y su derivado TBP han sido ampliamente utilizados como dopantes en el azul debido a su excelente estabilidad y pureza de color. Se han logrado emisores con coordenadas CIE excelentes utilizando BTP (2,2'-bistrifenileno), consiguiendo emisión brillante con coordenadas (0.14, 0.11) para dispositivos con configuración ITO/TPD/BTP/TPBI/Mg:Ag. Se han logrado luminosidades máximas de 21200 cd/m² a 13.5 V con eficiencias cuánticas externas del 4.2% (4.0 cd/A) y eficiencias de potencia de 2.5 lm/W.



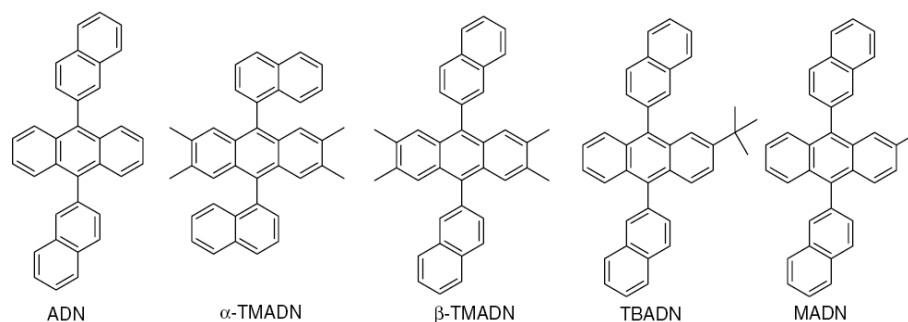
Perylene

TBP

BTP

Utilizando el derivado del antraceno JBEM como material anfitrión, Jiang *et al.*¹⁰⁹ lograron (para un dispositivo con configuración ITO/CuPc/NPD/JBEM:perileno/Alq/Mg:Ag) luminosidades máximas de 7500 cd/m², eficiencias de 1.45 lm/W, coordenadas CIE (0.14, 0.21) y vidas superiores a 1000 horas.

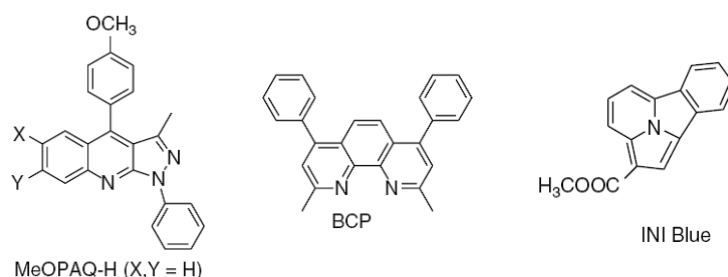
Entre los derivados naftaleno-sustituídos podemos destacar: ADN¹¹⁰, TBADN¹¹¹, α - y β -TMADN¹¹², y MADN¹¹³. Los más interesantes son los tres últimos: utilizando una mezcla de α - y β -TMADN se consiguen luminosidades de 12000 cd/m² a 15 V, eficiencias máximas de 5.2 cd/A (2.72 lm/W) y coordenadas CIE (0.152, 0.229) con emisión centrada en 466 nm. Empleando MADN se han conseguido dispositivos con eficiencia EL de 9.7 cd/A a 20 mA/cm² y 5.7 V, y vidas de 46000 h, aunque empeora la pureza del color.



(3) *Otros compuestos heterocíclicos:* en este grupo podemos incluir los compuestos que contienen pirazol como el 4-(*p*-metoxifenil)-3-metil-1-fenil-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]quinolina (MeOPAQ-H), que utilizado como dopante en un OLED con configuración ITO/NPD/CBP/TPBI:MeOPAQ-H/TPBI/Mg:Ag, ha permitido lograr eficiencias cuánticas externas del 3.5%¹¹⁴.

También fueron muy utilizadas como emisores en el azul, a finales de los 90, las fenantrolinas, como BCP¹¹⁵.

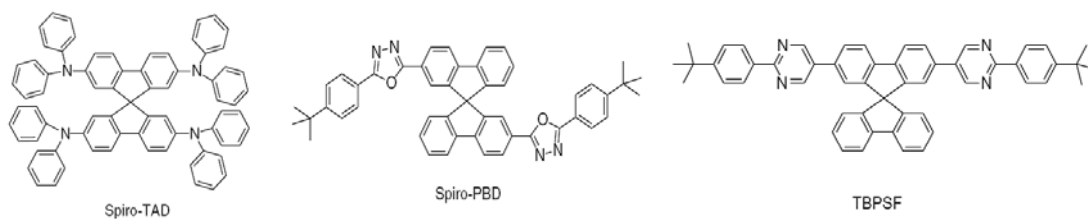
Más recientemente, podemos destacar el compuesto Azul INI (indolicino[3,4,5-*ab*]isindol) desarrollado por el grupo de Wudl, que permite eficiencias de potencia de 0.94 lm/W, eficiencia de corriente de 2.7 cd/A, luminancia de 5600 cd/m² y emisión con coordenadas CIE (0.165, 0.188)¹¹⁶.



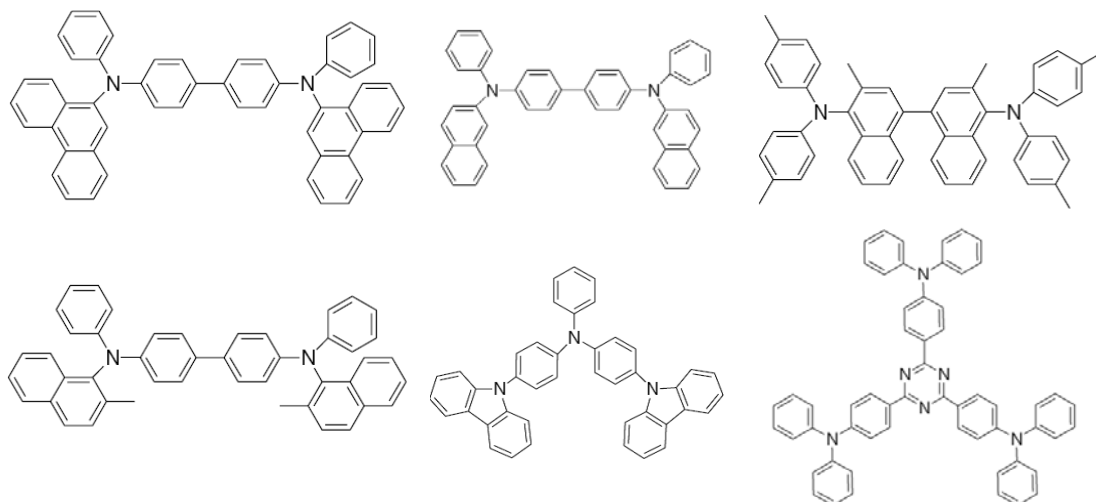
(4) *Emisores en el azul con espiroderivados:* este tipo de materiales destacan por su capacidad para mejorar la procesabilidad y morfología de las películas manteniendo las propiedades electrónicas intactas.

Los OLEDs con configuración ITO/Espiro-TAD/Espiro-PBD/Al:Mg presentan voltajes de funcionamiento muy bajos, consiguiendo luminancias de 500 cd/m² para 5V.

Wu *et al.* han presentado OLEDs con configuración ITO/PEDOT-PSS/NCB/TBPSF: 1%Perileno/Alq₃/LiF/Al, donde TBPSF corresponde a 2,7-bis[2-(4-*tert*-butilfenil)pirimidina-5il]-9,9'-espirobifluoreno¹¹⁷. Estos dispositivos muestran vidas inusualmente largas, incluso con corrientes de hasta 5000 mA/cm², luminosidades de 80000 cd/m² y eficiencias EL del 4% (5.2 cd/A).



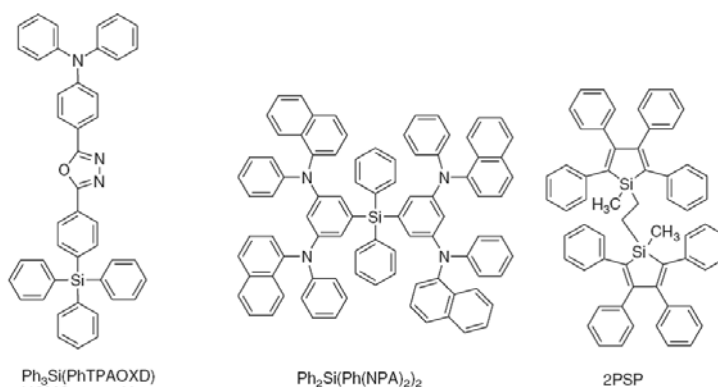
(5) *Aminas aromáticas*: algunos materiales transportadores de huecos, como las aminas aromáticas, pueden emitir de forma eficiente en el azul si se utiliza una capa de confinamiento de huecos adecuada¹¹⁸. A continuación se recogen algunos ejemplos:



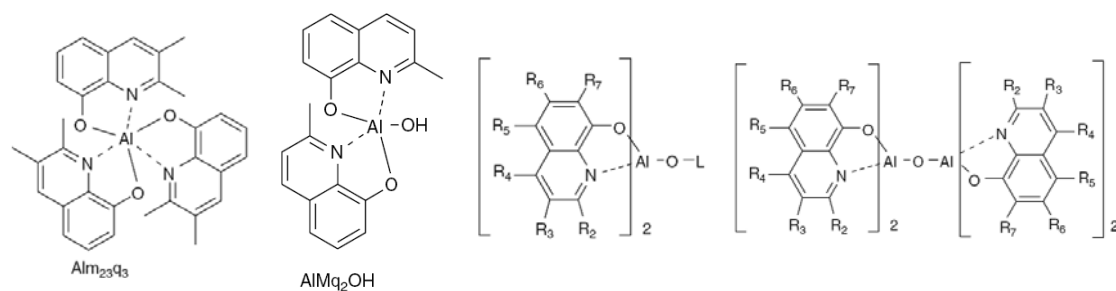
(6) *Cromóforos orgánicos basados en compuestos de organosilicio*: presentan excelentes propiedades de transporte de carga debido a la interacción entre los orbitales 3d del silicio y los ligandos, muy buenas propiedades de formación de películas y alta T_g .

Chen *et al.* han presentado emisores en el azul basados en tetrafenilsilano¹¹⁹: los OLED optimizados con configuración ITO/ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ph}(\text{NPA})_2)_2\text{NPD}/\text{Ph}_3\text{Si}(\text{PhTPAOXD})/\text{Alq}_3/\text{Mg}:\text{Ag}$ muestran buena estabilidad y pureza de color, estando centrada la emisión en 460 nm, con coordenadas CIE (0.16, 0.18). La luminancia máxima es de 19000 cd/m^2 , la eficiencia cuántica externa es de 2.4% (3.1 cd/A) y la eficiencia de potencia es de 1.1 lm/W .

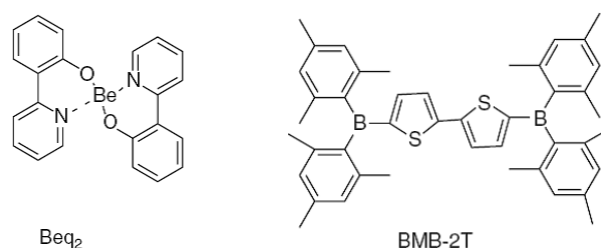
El compuesto más destacable es sin duda 2PSP, que permite conseguir dispositivos con voltaje de funcionamiento muy pequeño, eficiencia cuántica externa EL de 4.8% y eficiencia de potencia de 9 lm/W . Este valor constituye la mejor eficiencia alcanzada hasta la fecha para un SMOLED utilizando capas de emisión y transporte de carga sin dopar, y está muy cercano al límite teórico alcanzable para un emisor fluorescente¹²⁰.



(7) *Quelatos metálicos*: en este grupo podemos mencionar diversas variantes de Alq_3 , como el complejo tris(2,3-dimetil-8-hidroxiquinolina) aluminio ($\text{Alm}_{23}\text{q}_3$) o el hidróxido de bis(2-metil-8-quinolinolato)aluminio (AlMq_2OH), pero no logran eficiencias luminosas importantes:



También existen otros compuestos, como los quelatos de berilio (por ejemplo bis[2-(2-hidroxifenil)-piridina]berilio (Beq_2)¹²¹) o el compuesto de boro 5,5'-bis(dimesitilboril)-2,2'-bitiofeno (BMB-2T)¹²²), capaces de lograr emisión en el azul muy pura con coordenadas CIE en el rango (0.15-0.16, 0.12-0.17).



Dopantes fosforescentes

Entre los dopantes fosforescentes con mayores eficiencias se encuentran los complejos organometálicos de iridio. El tiempo de vida del triplete en este tipo de materiales es corto, normalmente en el intervalo 1-100 μs . La eficiencia cuántica de fosforescencia (Φ_p) es alta a temperatura ambiente y el color de los dopantes puede ajustarse con relativa facilidad modificando los ligandos de la estructura química. Además, a diferencia de los complejos basados en platino, los PHOLEDs basados en complejos de iridio exhiben sólo una pequeña disminución en la eficiencia cuántica al funcionar con corrientes elevadas (en gran medida a consecuencia del poco apagamiento triplete-triplete asociado a las vidas cortas de los estados excitados).

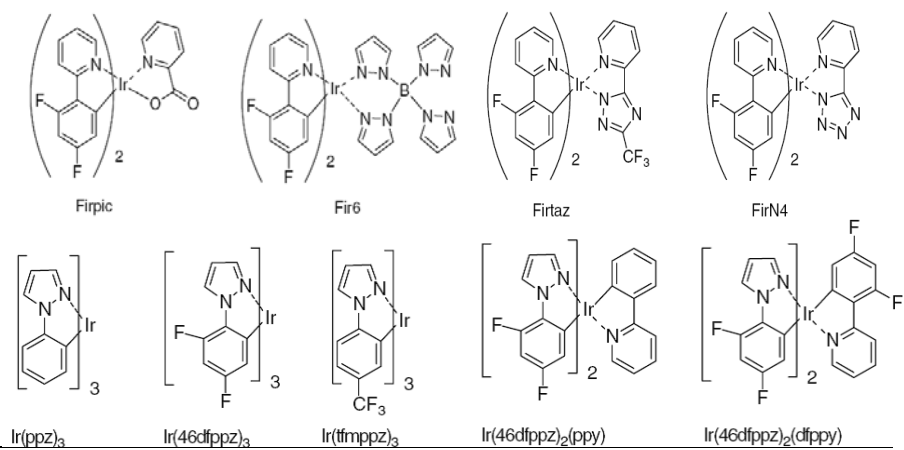
Aunque la eficiencia cuántica fosforescente de los complejos de iridio es alta en solución, resulta muy baja en estado sólido debido a lo que se conoce como *aggregate quenching* y obliga a diluir los complejos en materiales anfitriones. Con este recurso se pueden conseguir eficiencias cuánticas de fosforescencia de hasta un 100% (como en el caso de CBP dopado al 2% con $\text{Ir}(\text{ppy})_3$)⁵⁸.

En la Sección 2.2.2 se analizan con más profundidad los dopantes fosforescentes en materiales anfitriones poliméricos (la opción más recomendable). A modo de resumen, podemos destacar los siguientes compuestos, clasificados según su color de emisión:

Principales dopantes fosforescentes

Color de emisión del dopante fosforescente	Estructura					
Verde	<p data-bbox="660 607 724 629">Ir(ppy)₃</p>	<p data-bbox="874 607 922 629">Ir-2h</p>	<p data-bbox="1050 607 1145 629">Ir(mmbpv)₃</p>	<p data-bbox="1203 607 1315 629">Ir(bim)₂acac</p>		
	<p data-bbox="644 891 740 913">Ir(ppy-G1)₃</p>	<p data-bbox="815 891 911 913">Ir(ppy-G2)₃</p>	<p data-bbox="1007 891 1102 913">IrBEN(ppy)₃</p>	<p data-bbox="1246 891 1342 913">IrBEC(ppy)₃</p>		
	<p data-bbox="644 1115 692 1137">PtOEP</p>	<p data-bbox="815 1115 895 1137">btpPt(acac)</p>	<p data-bbox="948 1115 1027 1137">btp₂Ir(acac)</p>	<p data-bbox="1193 1182 1321 1205">(btp₂-D1)Ir(acac)</p>		
	<p data-bbox="608 1451 671 1473">Ir(thpy)₃ PL: 550 nm</p>	<p data-bbox="735 1480 831 1503">Ir(5m-thpy)₃ PL: 558 nm</p>	<p data-bbox="868 1451 963 1473">Ir(t-5CF₃-py)₃ PL: 563 nm</p>	<p data-bbox="1027 1473 1107 1496">Ir(t-5t-py)₃ PL: 613 nm</p>	<p data-bbox="1171 1451 1267 1473">Ir(mt-5mt-py)₃ PL: 627 nm</p>	<p data-bbox="1326 1480 1390 1503">Ir(btpy)₃ PL: 596 nm</p>
	<p data-bbox="660 1742 740 1765">Ir(flpy)₃ PL: 545 nm</p>	<p data-bbox="852 1742 932 1765">Ir(piq)₃ PL: 620 nm</p>	<p data-bbox="1043 1742 1123 1765">Ir(tiq)₃ PL: 644 nm</p>	<p data-bbox="1251 1742 1331 1765">Ir(fliq)₃ PL: 652 nm</p>		
	<p data-bbox="668 1966 783 1989">Ir(1-niq)₂acac</p>	<p data-bbox="956 1966 1070 1989">Ir(2-niq)₂acac</p>	<p data-bbox="1227 1966 1342 1989">Ir(m-piq)₂acac</p>			

Azul



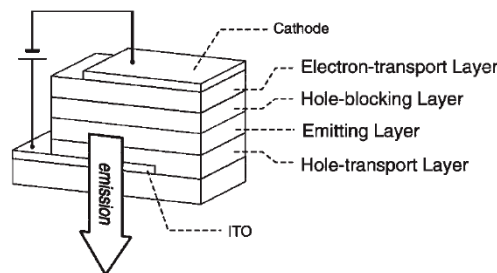
2.1.4. Materiales moleculares amorfos para el transporte y el confinamiento de carga

El funcionamiento de los OLED involucra la inyección de carga, el transporte de portadores de carga, la recombinación de huecos y electrones para generar estados electrónicos de excitación (*excitones*), y su subsiguiente desactivación por emisión, bien por fluorescencia o fosforescencia. Los principales factores que determinan las eficiencias luminosa y externa son los siguientes:

- Eficiencia de la inyección de carga desde los electrodos.
- Balance de carga.
- Multiplicidad del *spin* del estado luminiscente.
- Rendimiento de emisión.
- Factor de acoplamiento de la luz al exterior.

Para conseguir alta eficiencia de electroluminiscencia (EL) es necesario alcanzar tres objetivos: una inyección de carga eficiente desde los electrodos para que el voltaje a aplicar resulte pequeño; un buen balance de carga; y un confinamiento de los portadores de carga inyectados en la capa de emisión para aumentar la probabilidad de recombinación radiativa.

Se ha observado que los dispositivos que cuentan, además de la capa de emisión, con capas adicionales para el transporte y el bloqueo de carga, muestran un mejor rendimiento que aquellos que solo constan de capa de emisión. Como explicación de este comportamiento se ha indicado que la presencia de las capas de transporte de electrones y huecos reduce las barreras energéticas para la inyección de portadores desde los electrodos y en consecuencia facilita tanto la inyección de portadores desde los mismos como un mejor balance en el número de electrones y huecos. Adicionalmente, ambas capas bloquean a los portadores de carga impidiendo que escapen de la capa de emisión y confinan en la misma a los electrones y huecos.



OLED multicapa

El rendimiento de los OLED, por tanto, depende de la eficiencia de los distintos tipos de materiales que intervienen en su composición y que cumplen funciones de emisión, transporte de carga y bloqueo de carga. Por regla general, se requiere que los materiales cumplan los siguientes criterios para ser aplicables en OLEDs:

- Tener potenciales de ionización y afinidades electrónicas apropiados, es decir, niveles de energía bien ajustados para la inyección de portadores de carga desde los electrodos y capas orgánicas adyacentes.
- Ser capaces de formar capas homogéneas y uniformes sin defectos.
- Ser morfológicamente y térmicamente estables.

Además de estos requisitos generales, los materiales deberán satisfacer necesidades definidas dependiendo del papel concreto que vayan a desempeñar en el dispositivo.

Desde los primeros estudios sobre OLEDs usando pequeñas moléculas y polímeros^{5,6}, se ha observado que tanto las moléculas orgánicas pequeñas que forman fácilmente cristales amorfos estables¹²³ por encima de la temperatura ambiente, como los polímeros que contienen sistemas π -electrónicos (es decir, polímeros π -conjugados), son candidatos prometedores como materiales para OLEDs.

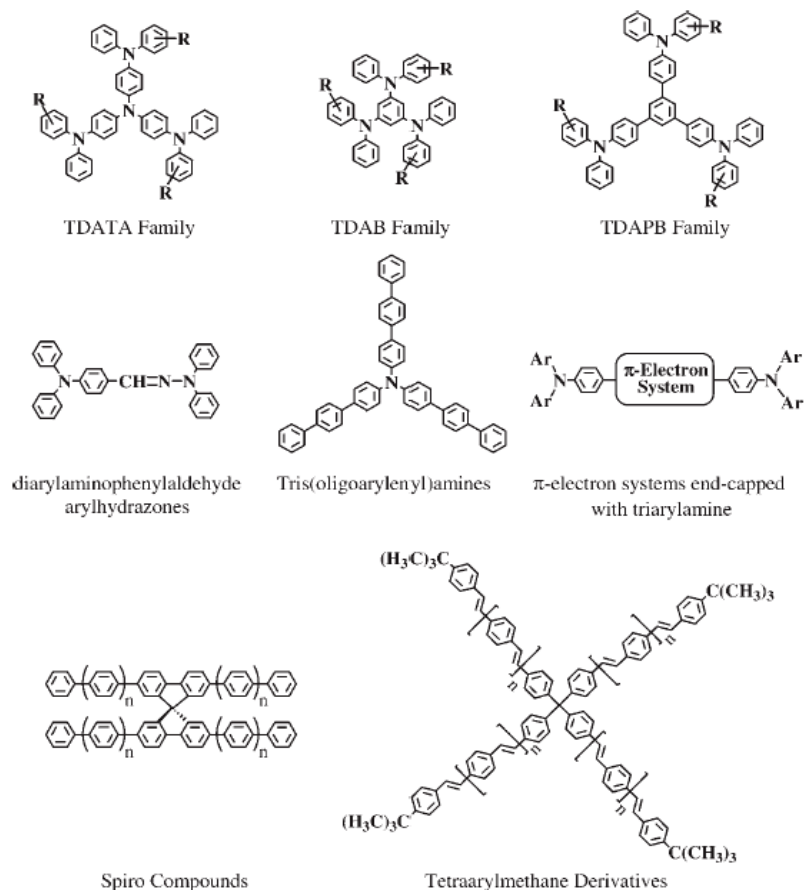
En los siguientes epígrafes se describirán primero los aspectos generales de los materiales moleculares amorfos y después, los materiales para el transporte de huecos, para el transporte de electrones y para el bloqueo de carga, utilizados en la fabricación de OLEDs.

Materiales moleculares amorfos

Generalmente, las pequeñas moléculas orgánicas tienden a cristalizar rápidamente, y por tanto, normalmente se presentan como cristales por debajo de sus temperaturas de fusión. Sin embargo, extensos estudios recientes han demostrado que, como los polímeros, las pequeñas moléculas orgánicas también pueden formar cristales amorfos estables por encima de la temperatura ambiente si sus estructuras moleculares están correctamente diseñadas¹²³. Estos materiales moleculares amorfos han recibido mucha atención, desde mediados de los 90, como una nueva clase de materiales funcionales, en particular desde el punto de vista de sus aplicaciones como materiales en OLED¹²⁴.

La formación del estado cristalino se ha confirmado por microscopía óptica polarizante, difracción de rayos-X, y escaneo de calorimetría diferencial. Los materiales moleculares amorfos se caracterizan por fenómenos de transición cristalina bien definidos, normalmente asociados con polímeros y formación rápida de películas amorfas delgadas y uniformes por deposición en vacío o por *spin-coating* desde solución. Los materiales moleculares amorfos se diferencian de los polímeros en que son materiales puros con estructuras moleculares bien definidas y pesos moleculares definidos sin ninguna distribución. Normalmente pueden ser purificados por cromatografía en columna seguida de recristalización o sublimación en vacío¹²³.

Hasta la fecha, se han sintetizado una gran variedad de materiales moleculares amorfos. Compuestos clave de este tipo son las moléculas *starburst* π -electrónicas, como por ejemplo, las familias del 4,4',4''-tris(difenilamino) trifenilamina (TDATA)^{19,125}, 1,3,5-tris(difenilamino)benceno (TDAB)^{126,127}, y 1,3,5-tris[4-(difenilamino)fenil]benceno (TDAPB)¹²⁸, diaril aminofenilaldehído arilhidrazonas¹²⁹, tris(oligoarilenil)aminas¹³⁰, y sistemas π -electrónicos terminados en triarilamina^{131,132,133}, compuestos espiro¹³⁴, derivados del tetraarilmetano¹³⁵, y compuestos basados en macrociclos¹³⁶ (Ver Estructuras 1).



Estructuras 1

Requisitos de los materiales para OLEDs

Los materiales moleculares amorfos son aptos para funcionar en transporte de huecos, confinamiento de huecos, transporte de electrones o en emisión, dependiendo principalmente de sus potenciales de ionización y afinidades electrónicas. Los materiales con potencial de ionización bajo y afinidad electrónica baja normalmente suelen actuar como materiales para transporte de huecos (aceptando huecos con carga positiva y transportándolos), mientras que materiales con altas afinidades electrónicas y elevados potenciales de ionización normalmente juegan la función de capa de transporte de electrones (aceptando cargas negativas y permitiendo que éstas se muevan a través de las moléculas). En otras palabras, los materiales donores de electrones y los materiales aceptores de electrones sirven en los OLEDs como materiales para las capas de transporte de huecos y para las capas de transporte de electrones, respectivamente. Los materiales para el confinamiento de huecos deben ser aceptores de electrones débiles con potenciales de ionización altos, de modo que puedan aceptar electrones de la capa de transporte de electrones y transportarlos a la capa de emisión, pero al mismo tiempo eviten que los huecos puedan escapar de la capa de emisión. La capa de emisión funciona como el centro de recombinación para que los portadores (electrones y huecos) inyectados generen estados excitados o excitones, que puedan emitir luminiscencia o transferir sus energías de excitación a un dopante luminiscente disperso en el material huésped (*host*) de la capa de emisión. Por tanto, los materiales a utilizar en la capa de emisión deben tener carácter bipolar, es decir, ser tanto aceptores de huecos como de electrones.

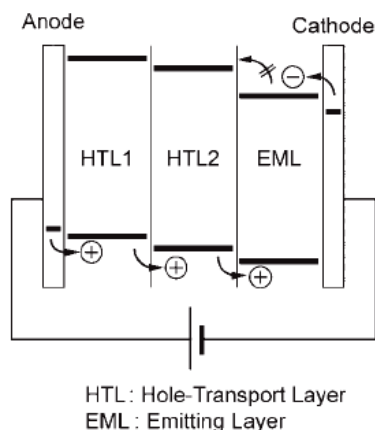
Materiales moleculares amorfos de uso en OLEDs

Materiales moleculares amorfos para el transporte de huecos

La capa de transporte de huecos en los OLED multicapa normalmente juega el papel de facilitar la inyección de huecos desde el ánodo, aceptándolos y transportándolos hasta la capa de emisión. La capa de transporte de huecos funciona además como una capa de confinamiento de electrones que evita que los mismos se escapen de la capa de emisión y se recombinen de forma no deseada en otro lugar o que atraviesen el dispositivo por completo como corriente de pérdidas. Por tanto, los materiales de esta capa deben sufrir oxidación anódica reversible para formar radicales catiónicos estables. Los materiales deben presentar movilidades de arrastre de huecos elevadas para ser capaces de transportar rápidamente los huecos a su través. El N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difeníl-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina (TPD), que originalmente fue usado como compuesto de transferencia de carga disperso en un aglutinante polimérico en los fotorreceptores en electrofotografía¹³⁷, ha sido utilizado como un buen transportador de huecos¹³⁸. Más recientemente, el N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difeníl-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina (α -NPD) ha sido el material más ampliamente utilizado como transportador de huecos combinado con tris(8-quinolinolato)aluminio (Alq₃) como un material emisor en el verde o como material huésped (*host*) en el que dispersar el dopante luminiscente¹⁸.

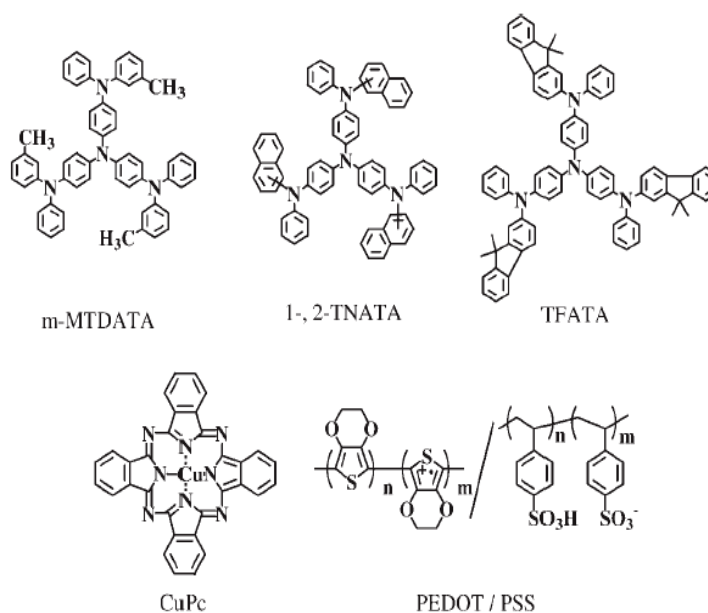
Lograr reunir todas las propiedades anteriormente mencionadas en un solo material es un reto, y alcanzar un óptimo para todas las características electrónicas puede ser imposible, o suponer otras desventajas. Una estrategia eficiente es por consiguiente la consecución del comportamiento y las funciones deseadas como suma de las propiedades de más de un material y capa.

Un aspecto importante de los OLEDs de altas prestaciones es la inyección eficiente de huecos desde el ánodo, que normalmente es una capa fina y transparente de óxido de indio y estaño (ITO), para un voltaje de funcionamiento pequeño. Por tanto, materiales con potenciales de ionización muy bajos en estado sólido se utilizan como capa de transporte de huecos que facilite la inyección de los mismos desde el ánodo, en lo que se denomina capa *buffer* de inyección de huecos. A menudo esta capa no se ajustará perfectamente para que los huecos pasen directamente a la capa de emisión del dispositivo en cuestión, y se opta por introducir una segunda capa de transporte de huecos con un potencial de ionización mayor entre la capa de inyección de huecos y la capa de emisión, para reducir la barrera de energía para la inyección desde la primera a la segunda. Un OLED con tres capas formado por una capa doble de transporte de huecos de 4,4',4''-tris[3-metilfenil (fenil)amino]trifenilamina (m-MTDATA)¹⁹ (HTL1) y TPD¹³⁷ (HTL2) y una capa de emisión de Alq₃ presenta mayor eficiencia luminosa y externa y, en particular, mayor tiempo de vida que el correspondiente OLED de dos capas sin la capa de m-MTDATA²¹. Un análisis de las características densidad de corriente-voltaje de dispositivos basados sólo en huecos usando m-MTDATA muestra que la interfaz ITO/m-MTDATA es capaz de proporcionar corriente limitada de carga espacialmente libre de trampas (*trap-free space-charge-limited current*) y que el m-MTDATA forma casi un contacto óhmico con el electrodo de ITO^{139,140}. El m-MTDATA y su familia, por ejemplo el 4,4',4''-tris[1-,2-naftil (fenil) amino] trifenilamina (1- y 2-TNATA)²⁰ y el 4,4',4''-tris[9,9-dimetilfluoreno-2-il(fenil)amino] trifenilamina (TFATA)¹⁴¹, se caracterizan por sus potenciales de ionización en estado sólido muy bajos y la buena calidad de sus películas amorfas. Se ha demostrado que son buenos materiales para la capa *buffer* de inyección de huecos (HTL1, o HIL) que facilita la inyección desde el ánodo en dispositivos con doble capa de transporte de huecos.



Vista lateral del dispositivo orgánico EL con doble capa de transporte de huecos.

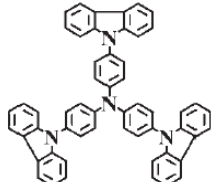
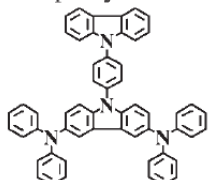
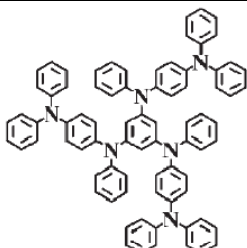
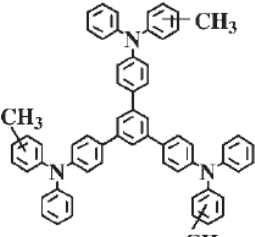
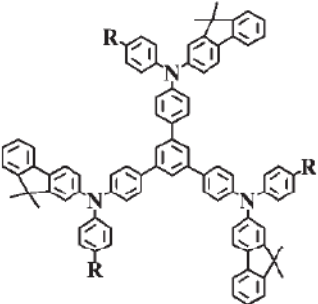
La ftalocianina de cobre (CuPc) también ha sido muy utilizada como capa *buffer* de inyección de huecos¹⁸. En OLEDs que utilizan películas de polímero, un polímero conductor de la electricidad, el polietilendioxitiofeno dopado con poliestireno ácido sulfónico (PEDOT:PSS), ha sido utilizado como capa estabilizadora (*buffer*) de inyección de huecos (Estructuras 2). Otras opciones posibles son las ya referidas en la sección 2.1.1 (subapartado de *Materiales de Inyección de Huecos (HIM)*).

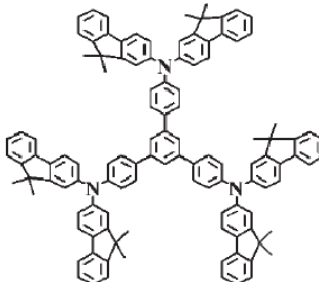
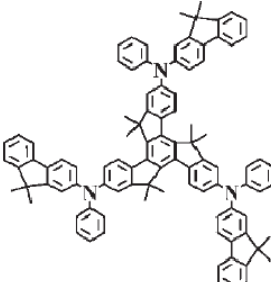
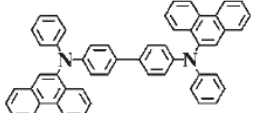
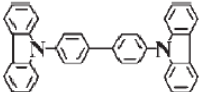
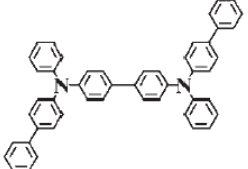
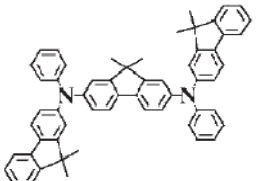


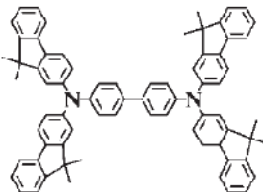
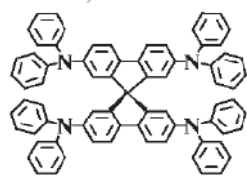
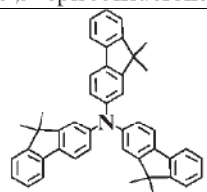
Estructuras 2

Para la segunda capa de transporte de huecos (HTL2) se utilizan materiales con potenciales de ionización mayores que los de los materiales empleados en la primera capa *buffer* de inyección de huecos (HTL1), logrando reducir la barrera energética frente a la inyección de huecos hacia la capa de emisión. EL TPD y el α -NPD han sido muy utilizados como buenos materiales para el transporte de huecos, con potenciales de ionización apropiados para su uso en la HTL2. Sin embargo, ni el TPD ni el α -NPD son estables térmicamente. El TPD además no es tampoco estable morfológicamente, tendiendo a cristalizar muy rápidamente. A consecuencia de lo anterior, se han desarrollado en los últimos años múltiples materiales moleculares amorfos, térmicamente estables, con mayores T_g que los del TPD y el α -NPD.

Materiales moleculares amorfos para el transporte de huecos

Familia	Abreviatura	Estructura y nombre del compuesto	Ref.
Familia del TDATA	TCTA	 <p>4,4',4''-tri(N-carbazolyl)-triphenylamine</p>	[142]
	DCB	 <p>N-[4-(N-carbazolyl)phenyl]-4,7-bis(N,N-diphenylamino)carbazole</p>	[143]
Familia del TDAB	p-DPA-TDAB	 <p>1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino]benzene</p>	[144]
Familia del TDAPB	o-, m-, p-MTDAPB	 <p>1,3,5-tris[4-(methylphenyl)phenylamino]benzenes</p>	[128]
	R = H: TFAPB R = CH ₃ : MTFAPB	 <p>4,4',4''-tris[9,9-dimethylfluoren-2-yl(phenyl)amino]triphenylbenzenes</p>	[145]

TBFAPB	 <p>4,4',4''-tris[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]triphenylbenzene</p>	[145]
TFATr	 <p>2,7,12-tris[9,9-dimethylfluoren-2-yl-(phenyl)amino]-5,5,10,10,15,15-hexamethyltruxene</p>	[146]
PPD	 <p>N,N'-diphenyl-N,N'-bis(9-phenanthryl)benzidine</p>	[147]
CBP	 <p>4,4'-di(N-carbazole)biphenyl</p>	[148]
Derivados del TPD	<p>p-BPD</p>  <p>N,N'-di(biphenyl-4-yl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine</p>	[149]
PFFA	 <p>N,N'-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-N,N'-diphenyl-9,9-dimethylfluorene-2,7-diamine</p>	[150]

	FFD		[141]
	Espiro-TAD		[134]
Tris(oligo- arilenil)amina	TFIA		[151]

Temperaturas de transición vítrea (T_g) y potenciales de oxidación ($E_{1/2}^{ox}$) de materiales moleculares amorfos usados en la capa de transporte de huecos

Material	T_g [°C]	$E_{1/2}^{ox}$ [a]	Material	T_g [°C]	$E_{1/2}^{ox}$ [a]
m-MTDATA	75	0.06	TBFAPB	189	0.51
1-TNATA	113	0.08	TFATr	208	0.48
2-TNATA	110	0.11	TPD	61	0.48
TFATA	131	0.08	α -NPD	96	0.51
TCTA	151	0.69	PPD	152	–
TDCTA	212	0.92 [b]	CBP	–	1.041 [c]
DCB	–	0.78 [c]	p-BPD	102	0.50
p-DPA-TDAB	108	0.23	PFPA	135	0.32
o-MTDAPB	109	0.72 [d]	FFD	165	0.40
m-MTDAPB	105	0.66 [d]	Spiro-TAD	133	–
p-MTDAPB	110	0.64	F2PA	82	0.51
TFAPB	150	0.61	TFIA	125	0.44

[a] V vs. Ag/AgNO₃ (0,01 mol dm⁻³) en CH₂Cl₂.

[b] V vs. ferroceno en acetonitrilo (proceso de oxidación anódica irreversible).

[c] V vs. Ag/AgCl.

[d] $E_{p/2}^{ox}$ (proceso de oxidación anódica irreversible).

Muchos de estos materiales cumplen los requisitos de oxidación anódica reversible para formar radicales catiónicos estables y la capacidad de transportar huecos (ver tabla precedente). Algunos de estos materiales con potenciales de ionización relativamente bajas pueden usarse como capa única para el transporte de huecos en OLEDs.

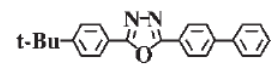
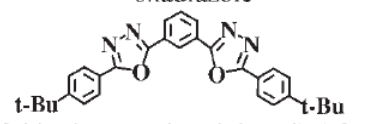
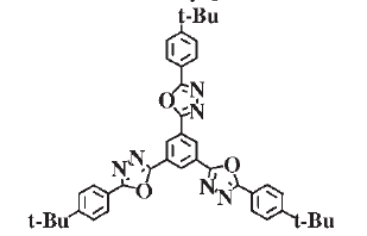
Estos materiales con elevadas T_g han permitido la fabricación de OLEDs térmicamente estables. La luminosidad normalmente disminuía al aumentar la temperatura en OLEDs basados en Alq_3 ; sin embargo, el dopado con colorantes electroluminiscentes en el Alq_3 tiende a evitar este fenómeno. OLEDs basados en Alq_3 térmicamente estables usando TCTA¹⁴², TFATA y FFD¹⁴¹ como capas de transporte de huecos consiguen trabajar a temperaturas de 150-170°C^{141,142}. En concreto, un OLED formado por una capa de emisión de Alq_3 dopado con quinacridona, y una capa de transporte de huecos de TFATr funciona a temperaturas de hasta 200°C¹⁴⁶.

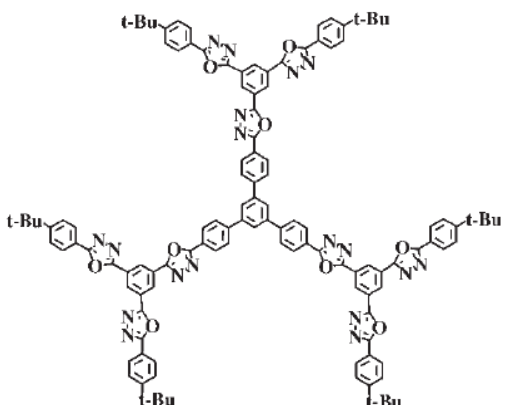
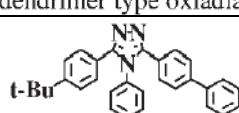
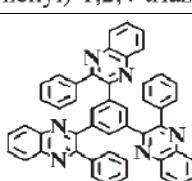
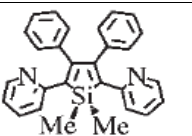
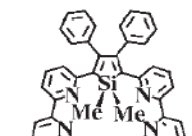
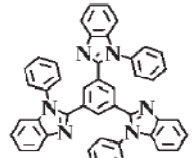
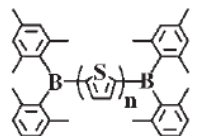
Materiales moleculares amorfos para el transporte de electrones

De forma análoga a la capa de transporte de huecos, la capa de transporte de electrones en dispositivos multicapa juega el papel de facilitar la inyección de electrones desde el cátodo, aceptándolos y transportándolos a la capa de emisión. La capa de transporte de electrones funciona conjuntamente con la capa de transporte de huecos, que impide que los huecos escapen de la zona de emisión. Los materiales para la capa de transporte de electrones deben sufrir por tanto reducción catódica reversible para formar radicales aniónicos estables. Estos materiales deben presentar elevadas movilidades de arrastre de electrones.

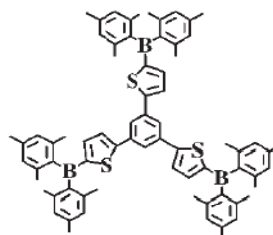
En comparación con la capa de transporte de huecos, para la capa que nos ocupa se han desarrollado menor número de materiales. Un buen emisor en el verde, el Alq_3 , ha venido siendo utilizado como un buen transportador de electrones. Otros materiales para el transporte de electrones son los derivados del oxadiazol, un oxadiazol de tipo dendrímero, un derivado del triazol, tris(fenilquinoxaina), derivados del silol, derivados del benzimidazol y compuestos de boro.

Materiales moleculares amorfos para el transporte de electrones

Familia	Abreviatura	Estructura y nombre del compuesto	Ref.
	t-Bu-PBD	 2-(biphenyl-4-yl)-5-(tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole	[138]
Derivados del oxadiazol	OXD-7	 1,3-bis[5-(p-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]benzene	[152]
	TPOB	 1,3,5-tris(4-tert-butylphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)benzene	[153] [154]

		 <p>dendrimer type oxiadiazole</p>	[155]
Derivado del triazol	TAZ	 <p>3-(biphenyl-4-yl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole</p>	[156]
Tris(fenilquinoxalina)	TPQ	 <p>1,3,5-tris(3-phenylquinoxaline-2-yl)benzene</p>	[157]
Derivados del silol	PYSPY		[158]
	PyPySPyPy	 <p>2,5-bis(2,2'-bipyridin-6-yl)-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilole</p>	[159]
Derivado del benzimidazol	YPBI	 <p>2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris-[1-phenyl-1H-benzimidazole]</p>	[160]
Compuestos de boro	BMB-nT	 <p>α,ω-bis(dimesitylboryl)oligothiophene</p>	[161] [162] [163]

TMB-TB



[164]

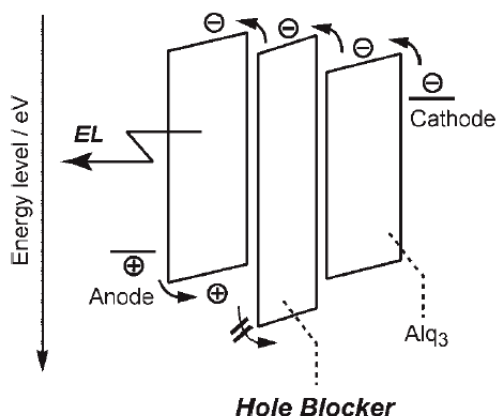
1,3,5-tris[5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl]benzene

Los últimos material transportadores de electrones puestos en el mercado han sido el E278ST (marzo 2008) y el E225 (junio 2008), ambos de composición protegida por OLED-T[®]. Respecto al primero, se preconiza que sustituirá al Alq₃ como más utilizado, será menor tóxico, reducirá el voltaje de operación en un 25%, aumentará la eficiencia EL en un 20%, duplicará el tiempo de vida del dispositivo y reducirá las derivas de tensión (*voltage drifts*). En relación con el segundo (E225), se ha demostrado que, en combinación con el EI-101 (de OLED-T[®] también), logra una mejora del 66% de la luminosidad (alcanzando los 16.3 lm/W) y una reducción del voltaje de funcionamiento de un 30% (5.4V), en comparación con un *display* fosforescente en el rojo con Alq₃ como EIL.

Materiales amorfos para el confinamiento de huecos

Uno de los requisitos para la fabricación de OLEDs de alto rendimiento es el confinamiento de los portadores de carga en la capa de emisión para lograr una recombinación eficiente de electrones y huecos. Además de la función obvia de facilitar la inyección desde los electrodos, las capas de transporte de huecos y de transporte de electrones en los OLED cumplen también una función de bloqueo de los electrones y huecos, respectivamente, evitando que escapen de la capa de emisión, donde deben recombinarse de forma radiativa. Sin embargo, sólo hay unos pocos materiales aptos para el transporte de electrones que al mismo tiempo puedan actuar de forma efectiva como barrera para los huecos. Un bien conocido emisor y transportador de electrones, el Alq₃, no funciona necesariamente tan bien para confinar los huecos. Por ejemplo, cuando materiales con propiedades que favorecen el transporte de huecos, como el TPD o el α -NPD, se utilizan como emisores en el azul o el azul-violeta en vez de cómo transportadores de huecos, la inyección de huecos desde estos materiales en el Alq₃ da lugar a que se produzca la emisión en el Alq₃.

Una aproximación prometedora es la separación de las dos funciones: facilitar la inyección de electrones desde el cátodo y bloquear los huecos para que estén confinados en la capa de emisión. Una capa adicional específica para el confinamiento de huecos se introduce entre la capa de emisión y la capa de transporte de electrones. Cada capa desempeña así uno de los roles.



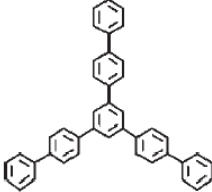
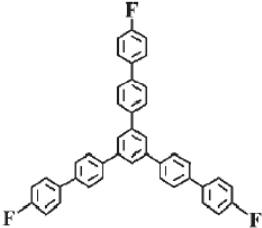
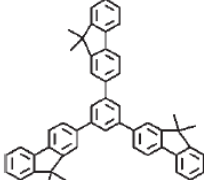
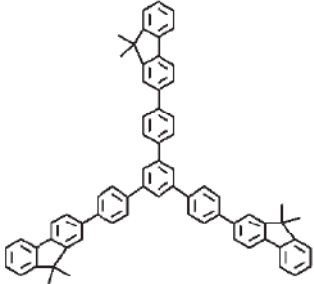
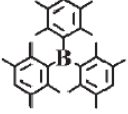
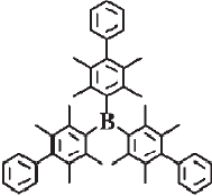
Papel de los materiales para el confinamiento de huecos

Los materiales para la capa de confinamiento de huecos deben cumplir varios requisitos. Tienen que presentar propiedades débiles de aceptación de electrones además de elevados potenciales de ionización para ser capaces de aceptar los electrones desde la capa de transporte de electrones y llevarlos a la capa de emisión, impidiendo al mismo tiempo que los huecos pasen a la primera. Es decir, la diferencia en los niveles de energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) entre el material emisor y el de la capa de confinamiento debe ser mucho mayor que entre los niveles de energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Los procesos de reducción catódicos de los confinadores de huecos deben ser reversibles para formar radicales aniónicos. Además, no deben formar excíplejos (*exciplexes*) con materiales de la capa de emisión donores de electrones.

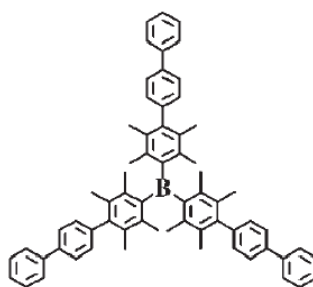
La batocuproína (BCP) ha venido siendo utilizada como material para el confinamiento de huecos. Sin embargo, tiende a formar excíplejos con bastantes materiales emisores con propiedades de transporte de huecos, como el TPD o el m-MTDATA, y produce emisión *excípleja* en la región de longitudes de onda más largas¹⁶⁵. Su estabilidad morfológica y térmica no está aún clara.

Nuevos tipos de materiales moleculares amorfos con propiedades de confinamiento de huecos han sido desarrollados recientemente, entre los que se encuentran las familias de los triaribencenos y los triariboranos (tabla siguiente). Estos compuestos forman fácilmente vidrios amorfos con T_g bien definidas y con débiles propiedades de aceptación de electrones. Estos materiales han permitido la fabricación de OLEDs de altas prestaciones en la región del azul y el azul-violeta utilizando α -NPD, p-TTA y TPD como emisores. El rendimiento de algunos de estos dispositivos se recoge de forma resumida en la tabla siguiente:

Materiales moleculares amorfos para el confinamiento de huecos

Familia	Abreviatura	Estructura y nombre del compuesto	Ref.
	TBB	 1,3,5-tri(biphenyl-4-yl)benzene	[165] [166]
	F-TBB	 1,3,5-tris(4-fluorobiphenyl-4'-yl)benzene	[165] [166] [167]
Triarilbencenos	TFB	 1,3,5-tris(9,9-dimethylfluoren-2-yl)benzene	[165] [166]
	TFPB	 1,3,5-tris[4-(9,9-dimethylfluoren-2-yl)phenyl]benzene	[165] [166]
	TPhB	 tris(2,3,5,6-tetramethylphenyl)borane	[168]
Triarilboranos	TBPhB	 tris(2,3,5,6-tetramethylbiphenyl-4-yl)borane	[168]

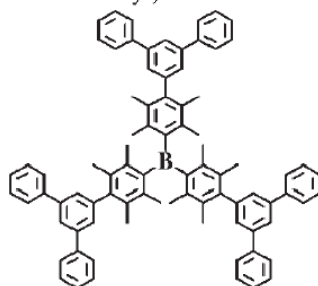
TTPhB



[168]

tris(2,3,5,6-tetramethyl-1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)borane

TTPhPhB



[168]

tris[2,3,5,6-tetramethyl-4-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)phenyl]borane

Rendimiento de OLED emisores en el azul y el azul-violeta

Dispositivo	Longitud de onda pico EL [nm]	Luminosidad máxima [cd·m ⁻²]	Eficiencia luminosa [lm·W ⁻¹] [a]	Eficiencia externa [%] [a]
A	404	3,960 (a 15.0 V)	–	1.40
B	435	7,400 (a 11.0 V)	0.78	2.8
C	444	9,100 (a 11.0 V)	1.0	2.5

Dispositivo A: ITO/m-MTDATA (50 nm)/TPD (20 nm)/F-TBB (10 nm)/Alq₃ (20 nm)/Mg

Dispositivo B: ITO/m-MTDATA (40 nm)/p-TTA (20 nm)/TTPhPhB (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF/Al

Dispositivo C: ITO/m-MTDATA (40 nm)/a-NPD (20 nm)/TTPhPhB (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF/Al
 [a] A una luminosidad de 300 cd m⁻².

Los α,ω -bis(dimesitilboril)oligotiofenos (BMB-nT) funcionan como buenos materiales transportadores de electrones con propiedades de aceptación de electrones más acusadas que las del Alq₃, y al mismo tiempo como buenos confinadores de huecos¹²².

Transferencia de carga en materiales moleculares amorfos

Puesto que la transferencia de carga es un fenómeno fundamental en los procesos de funcionamiento de los OLEDs, las propiedades de transferencia de carga de los materiales moleculares amorfos deben ser dilucidadas detalladamente. Se han llevado a cabo extensos estudios sobre la transferencia de carga en sistemas orgánicos *desordenados* tanto en polímeros como en polímeros dopados molecularmente, en los que pequeñas moléculas están dispersas en un aglutinante polimérico. En estos últimos sistemas, se ha observado que las movilidades de arrastre de huecos pueden variar hasta en dos órdenes de magnitud dependiendo del aglutinante polimérico. La creación de materiales moleculares amorfos ha permitido investigar la transferencia de carga en pequeñas moléculas orgánicas en estado vítreo.

Las movilidades de arrastre de portadores de bastantes materiales moleculares amorfos han sido determinadas por el método de tiempo de vuelo (*time-of-flight*) y sus dependencias con el campo eléctrico y la temperatura han sido analizadas en términos del *disorder formalism*^{169,170}:

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \exp\left\{C\left[\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right] E^{1/2}\right\}$$

donde σ y Σ son los parámetros que caracterizan el desorden energético y de posición, respectivamente, μ_0 representa la hipotética movilidad en el sistema libre de desorden energético, E es el campo eléctrico, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y C es una constante empírica.

Numerosos estudios sobre la transferencia de carga en materiales amorfos han mostrado que las movilidades de arrastre de huecos varían ampliamente desde 10^{-6} a 10^{-2} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para un campo eléctrico de 1.0×10^5 V cm^{-1} a temperatura ambiente, dependiendo de sus estructuras moleculares. La siguiente recoge las movilidades de arrastre de huecos de algunos materiales utilizados para el transporte de huecos en OLED.

Movilidades de arrastre de huecos de materiales moleculares amorfos

Material	$\mu_h / [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Ref.	Material	$\mu_h / [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Ref.
m-MIDATA	2.7×10^{-5}	[139]	TPD	1.1×10^{-3}	[137]
1-TNATA	1.9×10^{-5}	[151]	α -NPD	8.8×10^{-4}	[171]
2-TNATA	5.2×10^{-5}	[151]	p-BPD	1.0×10^{-3}	[149]
TFATA	1.8×10^{-5}	[141]	PFFA	1.1×10^{-3}	[150]
TCTA	2.0×10^{-5}	[151]	FFD	4.1×10^{-3}	[141]
p-DPA-TDAB	1.4×10^{-4}	[172]	Spiro-TAD	2.5×10^{-4}	[173]
TFAPB	6.4×10^{-3}	[145]	TPTPA	1.0×10^{-2}	[174]
TFIA	8.1×10^{-3}	[151]	TPSePA	1.1×10^{-2}	[174]

Perspectivas

Los materiales moleculares amorfos han encontrado aplicación con éxito en los OLEDs, constituyendo un nuevo tipo de materiales orgánicos, y se ha abierto un nuevo campo en la ciencia de materiales orgánica.

Hasta la fecha se han desarrollado compuestos para el transporte de huecos, para el transporte de electrones, para el confinamiento de carga y para la zona de emisión que han resultado de gran importancia e interés desde el punto de vista científico. Sin embargo, pocos de estos materiales en realidad han sido utilizados en dispositivos comerciales. Muchos factores han de tenerse en cuenta y mejorarse de cara a su uso práctico: facilidad de síntesis, bajo coste, rendimiento, estabilidad térmica y morfológica... el desarrollo de nuevos materiales para las capas estudiadas sigue siendo un reto.

2.2. Diodos emisores de luz basados en polímeros (PLEDS)

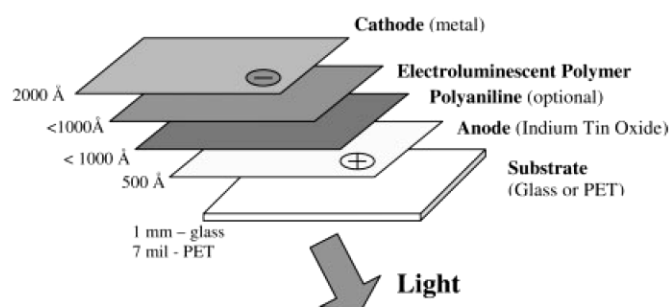
Los polímeros conjugados semiconductores son importantes como materiales activos en una nueva generación de dispositivos electrónicos y ópticos, incluyendo diodos emisores de luz basados en polímeros (PLEDs), fotodetectores, células fotovoltaicas y amplificadores/láseres ópticos^{175,8,176,177,178,179}. La investigación llevada a cabo durante la última década ha demostrado las oportunidades comerciales asociadas a la implementación de PLEDs en pantallas de matriz pasiva y activa. Por consiguiente, el desarrollo de PLEDs que muestren emisión eficiente y estable en el azul, el verde y el rojo es un campo de investigación muy activo en laboratorios de Europa, Asia y Estados Unidos^{180,181,182,183,184}.

Los PLEDs que emiten luz blanca son de interés y potencial importancia para su uso como iluminación posterior en pantallas de matriz activa altamente eficientes (con filtros de color) y por su aplicación en iluminación en estado sólido. El desarrollo de PLEDs de gran superficie que emitan luz blanca estable y que puedan ser fabricados mediante procesado en solución será de gran importancia en este último campo.

LEDs fabricados con polímeros semiconductores

Los diodos emisores de luz convencionales se fabrican a partir de cristales inorgánicos de banda de energía prohibida (*bandgap*) directa como, por ejemplo, GaAs o GaN. Aunque los diodos emisores de luz inorgánicos funcionan perfectamente bien para muchas aplicaciones, no son apropiados para aplicaciones que requieren grandes superficies, matrices de diferentes colores o flexibilidad mecánica. Además, los cristales son quebradizos y su crecimiento requiere utilizar métodos de crecimiento epitaxial, como la epitaxia por haces moleculares o la deposición química en estado vapor, que resultan caros. Por el contrario, los LEDs fabricados con polímeros semiconductores resultan atractivos toda vez que pueden ser estampados (*patterned*) fácilmente sobre grandes superficies y sobre cualquier tipo de sustrato, son capaces de emitir en todo el rango del espectro visible y son flexibles^{185,186}.

La figura muestra de forma esquemática la estructura de un PLED:



Estructura de un dispositivo OLED fabricado con polímeros semiconductores y metálicos

Los PLED procesados en solución constan generalmente en una película delgada de polímero semiconductor entre dos electrodos para la inyección de carga, como se muestra en la figura. El dispositivo se construye sobre un sustrato de vidrio o de plástico recubierto con un electrodo transparente (como el ITO)⁸. A continuación, se deposita la película de polímero semiconductor luminiscente, normalmente con un espesor entre 50 y 200 nm, que deberá cumplir múltiples funciones: transporte de huecos, transporte de

electrones y recombinación de excitones. Finalmente, se completa el dispositivo depositando un metal con función de trabajo baja (por ejemplo, Ca) como cátodo.

Debido al pequeño espesor de las capas orgánicas, los requisitos de planicidad del electrodo transparente y alta calidad de la película EL han de ser cumplidos de modo riguroso, con lo que se constituyeron en verdaderos problemas en las primeras etapas del desarrollo de los SMOLED y PLED. Las exigencias mencionadas se reducen significativamente en los PLED insertando una capa *buffer* de polímero conductor entre el ITO y la capa de polímero luminiscente^{187,10,46}. Esta capa aporta múltiples beneficios al dispositivo: (i) sirve como ánodo polimérico y ajusta el HOMO del polímero EL para facilitar la inyección de huecos; (ii) sirve como capa de planarización para la superficie rugosa del ITO, evitando agujeros en la capa de emisión asociados a espículas superficiales del ITO; y (iii) sirve como barrera química, evitando la difusión de átomos inorgánicos (indio) del ITO en la capa de polímero EL. Al aplicar la capa *buffer* al PLED, el funcionamiento del dispositivo y su vida útil mejoran espectacularmente, pasando de 10^2 horas a más de 10^4 horas^{187,188,189}.

Los polímeros semiconductores han sido sintetizados con diferentes estructuras moleculares y un amplio intervalo de bandas prohibidas de energía. Por consiguiente, pueden obtenerse polímeros luminiscentes con colores de emisión que cubren todo el espectro visible. La funcionalización de las cadenas laterales de una misma cadena principal (por ejemplo, con grupos alcoxi o alquilo) puede utilizarse para desplazar el color de la luz emitida sobre una parte importante del espectro visible. La utilización de la síntesis para crear homopolímeros y copolímeros con diferentes estructuras moleculares es la metodología conocida como “ingeniería de bandas de energía prohibida”. En la figura de la página siguiente se muestran unos cuantos ejemplos representativos sobre la variedad de bandas de energía prohibidas y colores de emisión que pueden obtenerse con esta metodología. El uso de copolímeros es particularmente interesante: empleando copolímeros en bloque pueden crearse estructuras de pozo cuántico bien definidas.

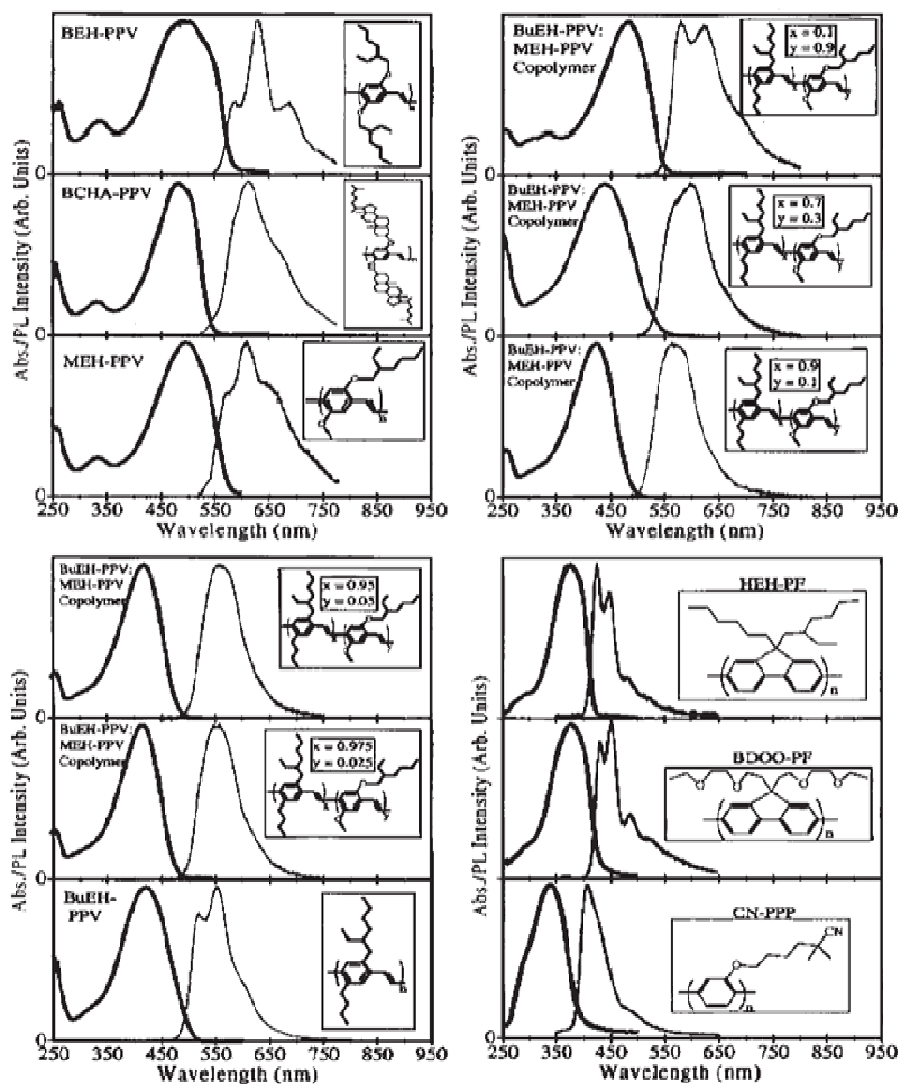
El apagamiento de la concentración (*concentration quenching*) no es un problema importante en los polímeros semiconductores. Generalmente, la eficiencia cuántica para la fotoluminiscencia procedente de películas delgadas es comparable a la de soluciones diluidas. La ausencia de un fuerte apagamiento de la concentración se debe a la deslocalización espacial de los estados excitados. Debido a que los excitones débilmente enlazados están distribuidos a lo largo de muchas unidades repetidas, el desdoblamiento Davidov que resulta de las interacciones intercadena es pequeño. Como resultado, el desorden que se presenta en las películas depositadas a partir de soluciones es lo bastante grande como para mezclar los estados “oscuro” y emisor del desdoblamiento Davidov. De este modo, es posible conseguir eficiencias cuánticas del 60-70% a partir de películas delgadas de polímeros semiconductores luminiscentes.

En la figura siguiente se muestra una fotografía de una pantalla flexible de siete segmentos fabricada a partir de polímeros semiconductores. El electrodo inferior (el ánodo) de esta pantalla flexible consta de una capa de polianilina metálica depositada por *spin-coating* sobre un sustrato de plástico flexible¹⁸⁵. Se escogió la polianilina como material para el ánodo por su flexibilidad, conductividad y transparencia a la luz visible (no hay capa de ITO en este dispositivo).



Display flexible de siete segmentos fabricado con polímeros semiconductores y metálicos

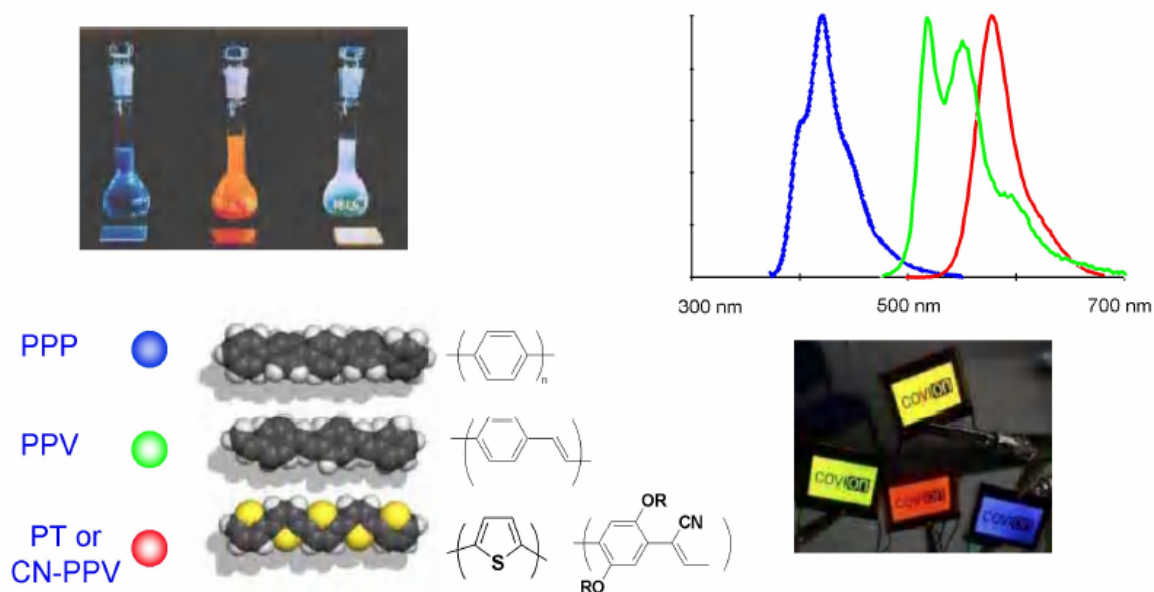
La capa de emisión de la pantalla que aparece en la figura consta de MEH-PPV (poli(2-metoxi-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno) depositado por *spin-coating* sobre la polianilina. Los electrodos superiores, que definen la pantalla de siete segmentos, se depositan mediante evaporación de calcio a través de una máscara patrón. Debido a la baja conductividad de los polímeros emisores no dopados, no es preciso reproducir el mismo diseño en el polímero o en el electrodo inferior para evitar que la corriente se propague entre píxeles vecinos.



Espectros de absorción y emisión de varios polímeros semiconductores con diferentes estructuras moleculares. Los colores de emisión cubren todo el espectro visible.

2.2.1. Polímeros electroluminiscentes: síntesis, estructura y propiedades

Desde el descubrimiento por Holmes y Friend de la electroluminiscencia en polímeros conjugados⁶, se ha producido un considerable interés industrial y académico en los polímeros electroluminiscentes para su uso como materiales activos en OLEDs^{190, 191} o láseres de polímeros¹⁹². Obviamente, para producir dispositivos viables desde un punto de vista comercial se necesitan materiales que puedan dar lugar a los colores de emisión deseados, una intensidad y eficiencia elevadas, y una buena estabilidad. El diseñar materiales que cumplan estos criterios constituye un reto para los químicos de síntesis e ingenieros, quienes deberán atender al control del color de emisión, las propiedades de aceptación y transferencia de carga (importantes para optimizar la eficiencia del dispositivo) y la estabilidad eléctrica y óptica (factores clave para determinar la vida del dispositivo). De acuerdo con estos planteamientos, se presenta a continuación una visión general de los principales métodos de preparación de polímeros electroluminiscentes, haciendo énfasis en cómo el diseño sintético puede contribuir a alcanzar los criterios de rendimiento de los dispositivos referidos. Por razones de espacio, no se realizará un *review* de todas las estructuras y métodos, pudiéndose completar la información aportada con la consulta de las referencias [190], [191] y las incluidas en la Pág. 47 de *Organic Light-Emitting Materials and Devices*. El capítulo 2 de esta monografía ofrece, actualizada a mediados de 2004, la colección de referencias a polímeros EL más completa y exhaustiva conocida, pues cubre toda la información relevante sobre sus métodos de síntesis, variantes estructurales con influencia en las propiedades EL y optoelectrónicas, estructuras y rendimientos EL de dispositivos, etc.

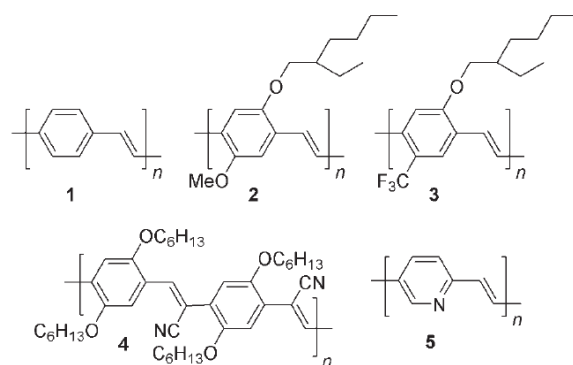


Regiones generales de emisión para algunos polímeros electro-luminiscentes

Poli arilen vinilenos

Los poli arilen vinilenos o PAVs representan el grupo más ampliamente estudiado de polímeros electroluminiscentes. El compuesto de partida, poli(*para*-fenilen vinileno (PPV, **1**)¹⁹³ es insoluble y por tanto debe ser considerado como un polímero precursor, pero derivados como el MEH-PPV (**2**)¹⁹⁴ con cadenas solubles alquil, aril, silil o alcoxi, muestran buena solubilidad en disolventes orgánicos y por tanto pueden ser rápidamente procesados con técnicas como el *spin-coating*. Mediante una elección apropiada de sustituyentes, se puede variar el color de emisión desde el verde y el rojo hasta el IR cercano (este, de especial interés en telecomunicaciones). Las propiedades de aceptación y transferencia de carga pueden ser modificadas por la incorporación de grupos que retiran electrones del anillo como en **3**, aportando grupos CN como en CN-PPV (**4**)¹⁹⁵, o sustituyendo heterociclos por bencenos como en PIB (**5**)¹⁹⁶.

Hay nueve rutas principales para la síntesis de los PAVs^{190,197}: termoconversión o ruta Wessling-Zimmerman, deposición química en fase vapor (CVD), polimerización metatésica por apertura de anillo (ROMP), policondensación de Gilch o sus modificaciones con cloro como precursor (CPR) y la no iónica, la policondensación de Knoevenagel, la polimerización de acoplamiento de Heck, la condensación Wittig-Horner y otras.



PAVs representativos

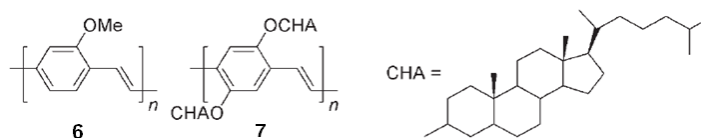
Relación estructura – propiedades en los PAVs

El color de emisión y la eficiencia de los PAVs se ven afectados principalmente por dos elementos estructurales: los efectos de los sustituyentes y el grado de conjugación a lo largo del esqueleto. Efectos intermoleculares tales como la agregación de las cadenas de polímero en estado sólido, pueden afectar tanto al espectro de emisión (la agregación generalmente produce un desplazamiento hacia el rojo) como a la eficiencia de la fotoluminiscencia (la agregación tiende a aumentar las vías de recombinación no radiativa).

Efecto de los sustituyentes sobre el color de emisión de los PPVs

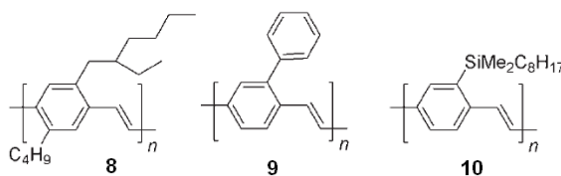
El PPV no sustituido (**1**) es un emisor en el verde-amarillento con máximos de emisión a 520 y 551 nm⁶. La unión de grupos alcoxi conduce a un desplazamiento al rojo en la emisión, tal que el derivado 2-metoxi (**6**) es un emisor amarillo ($\lambda_{\max}=550$ nm)¹⁹⁸, y un derivado 2,5-dialcoxi como MEH-PPV (**2**) exhibe emisión rojo-anaranjada ($\lambda_{\max}=603,650$ nm)¹⁹⁴.

El tamaño y la posición de los sustituyentes afecta al empaquetamiento de la cadena y subsiguientemente a la eficiencia luminiscente: cadenas laterales más pesadas reducen la eficiencia de las vías de decaimiento no radiativo debido a las interacciones intercadena y, de este modo, aumentan la eficiencia de la PL y EL¹⁹⁹. Tales interacciones pueden conducir a la formación de agregados que producen un desplazamiento hacia el rojo en la emisión en estado sólido, tal y como ha sido demostrado para MEH-PPV^{200,201}. Sustituyentes extremadamente grandes como -OCHA (7) parecen atenuar las propiedades semiconductoras del polímero, reduciendo la eficiencia EL202.



PPV alcoxi-sustituidos

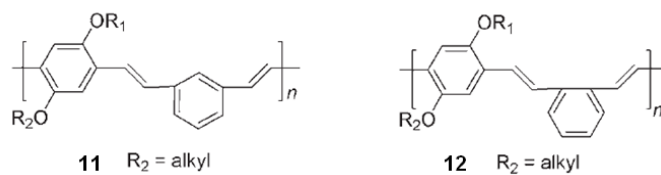
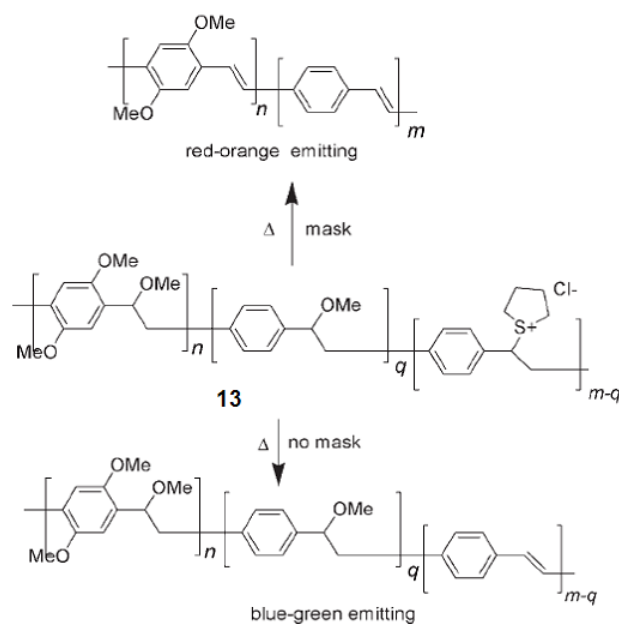
A diferencia de los grupos alcoxi, los grupos alquilo, arilo y sililo no inducen desplazamientos hacia el rojo en la emisión. De este modo, BuEH-PPV (8)²⁰², PPPV (9)²⁰³ y DMOS-PPV (10)²⁰⁴ son polímeros emisores en el verde.



PPVs alquil, aril y silil-sustituidos

Control del color de emisión a través del grado de conjugación en los PPVs

Un procedimiento útil para controlar el color de emisión de un polímero conjugado es controlar la longitud de conjugación de sus cromóforos, por introducción de unidades que alteran la conjugación, como las *meta*-fenilen en **11** y las *orto*-fenilen en **12**, que producen un desplazamiento al azul²⁰⁵. Otra forma de controlar la longitud de la conjugación es introducir deliberadamente unidades no conjugadas en la cadena polimérica. Esto se hace fácilmente por el procedimiento de síntesis de Wessling, que utiliza el reemplazamiento selectivo de alguno de los sustituyentes del precursor por grupos acetatos que no se eliminan para dar el doble enlace vinileno bajo las condiciones de conversión estándar. Este procedimiento ha sido utilizado para controlar el color de emisión del PPV y los alcoxi-PPVs, tales como el MEH-PPV. La presencia de una pequeña fracción de unidades no conjugadas aumenta la eficiencia EL debido al confinamiento excitónico, mientras que niveles altos de unidades no conjugadas reducen la eficiencia debido a un transporte de carga más pobre. El reemplazamiento parcial de grupos sulfonio con grupos metoxi también se ha mostrado útil como modo de estampar películas de copolímeros PPV/dialcoxi-PPV (véase esquema)¹³.

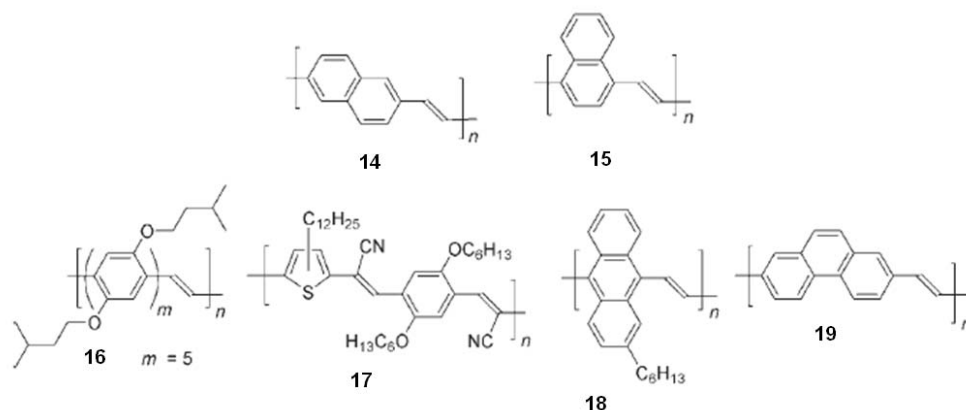
PAVs con unidades *meta* y *orto*.

PAV parcialmente metoxilado que se utiliza para preparar películas estampadas.

Cuando una película de **13** (esquema anterior) se calienta bajo una máscara, las áreas bajo la misma experimentan una completa eliminación a medida que el HCl producido resulta atrapado bajo la máscara (puesto que induce eliminación de los grupos metoxi) dando lugar a un copolímero emisor en el rojo-anaranjado, mientras que en el área no cubierta por la máscara sólo se produce una eliminación de los grupos sulfonio, que conduce a un material emisor en el verde-azulado.

Efecto del grupo arilo sobre la emisión de los PAVs

El color de emisión de los PAVs depende crucialmente de la naturaleza de la unidad arileno. Por ejemplo, el poli(pentafenileno vinileno) (**16**) es un emisor en el azul ($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$)²⁰⁶, mientras que los heterociclos producen desplazamientos hacia el rojo. Este fenómeno resulta particularmente pronunciado en el caso de los tiofenos, tal que el polímero **17** emite activamente en el infrarrojo cercano ($\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$)²⁰⁷. El panorama con aromáticos policíclicos adyacentes varía: los polímeros 1,4-naftaleno (**15**) y 9,10-antraceno (**18**)²⁰⁸ presentan emisiones marcadamente desplazadas hacia el rojo en comparación con el PPV (**1**), mientras que los materiales 2,6-naftaleno (**14**)²⁰⁹ y 3,6-fenantreno (**19**)²¹⁰ están desplazados débilmente hacia el azul.



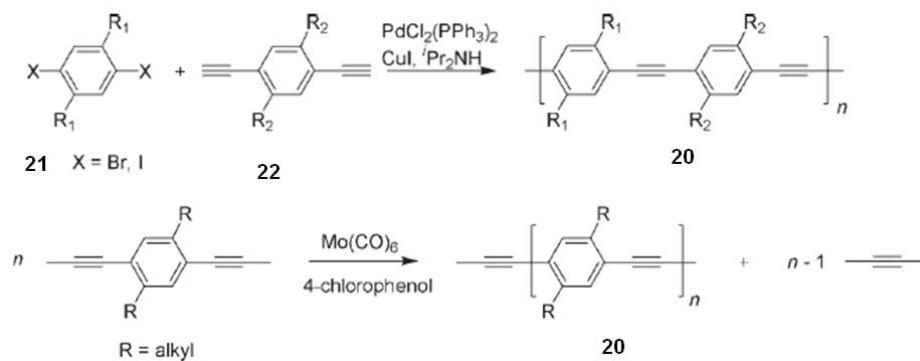
PAVs con otras unidades alternativas al benceno.

Efecto del sustituyente sobre la inyección de carga

La mayor parte de los materiales orgánicos conjugados son mejores aceptores de huecos que aceptores de electrones. Es decir, son más fácilmente oxidados que reducidos. Así, para obtener emisión EL eficiente, se requiere un cátodo con una función de trabajo baja (como el calcio), lo que conduce a problemas por ser estos materiales sensibles al aire y la humedad. El uso de capas de transporte es una solución a este problema. Otra solución es mejorar la afinidad electrónica del material incorporando heteroátomos o sustituyentes electronegativos. De este modo, derivados del PPV tales como **3**²¹¹ o **4**¹⁹⁵, portadores de grupos que retiran electrones, o **5**, que contiene heterociclos, exhiben mejores propiedadesceptoras de electrones, y, frecuentemente, eficiencias de dispositivo más altas que los PPV.

Poli arilen etinilenos

Los poli arilen etinilenos, PAEs (**20**)²¹² son más rígidos que los PAVs y muestran mayor tendencia a la agregación, lo que produce marcados desplazamientos hacia el rojo en su luminiscencia en estado sólido. Han sido menos utilizados en PLEDs que los PAVs, fundamentalmente debido a la falta de polímeros de buena calidad. Se han utilizado dos rutas para prepararlos: el acoplamiento Hagihara-Sonogashira (que involucra el poliacoplamiento de un arildiino **21** con un dihaloareno **22**) y la metátesis alquino.



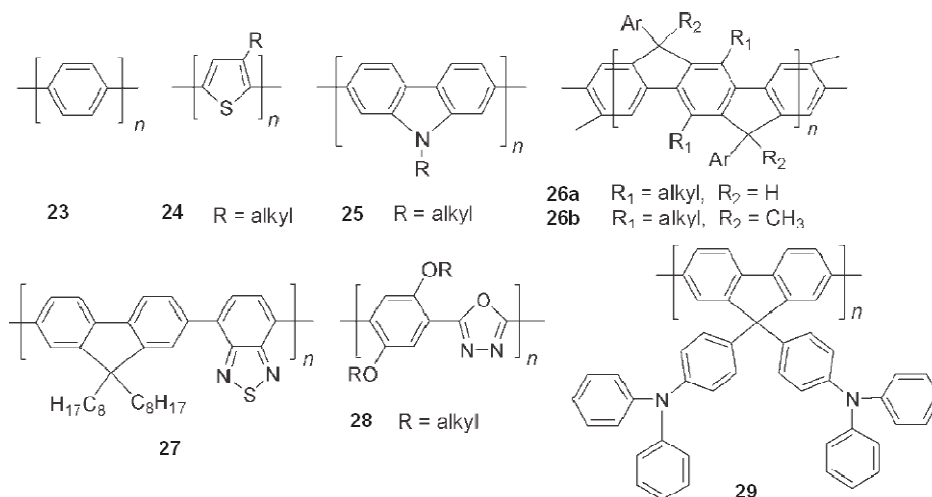
Síntesis de PAEs.

Poliarilenos: polifenilenos y politiofenos alquil sustituidos

Los poliarilenos forman el segundo grupo más estudiado de polímeros electroluminiscentes. De ellos, las clases más importantes son los **polifenilenos** (por ejemplo, el poli(*para*-fenileno) o PPP, **23**)²¹³, que son de particular importancia como materiales emisores en el azul (frente a los PPV y CN-PPV, anteriormente referidos, emisores en el verde y rojo, respectivamente); y los **poli 3-alquiltiofenos** o P3ATs (**24**)²¹⁴, que son generalmente emisores en el rojo-anaranjado. Los polímeros que contienen heterociclos con nitrógeno, por ejemplo los poli 2,7-carbazoles (**25**)²¹⁵ son de interés debido a sus mejores propiedades de transporte de carga.

En polifenilenos, la planicidad de su esqueleto puede ser controlada por medio de puentes metino como, por ejemplo, en los PPP tipo escalera (**26**)²¹⁶.

La utilización de copolímeros permite ajustar las propiedades por incorporación de unidades de *bandgap* bajo, como ocurre con el copolímero **27**, emisor en el verde, mientras el transporte de carga puede ser controlado por incorporación de unidades transportadoras de carga como, por ejemplo, osadiazoles o triarilaminas, bien dentro de la cadena principal (**28**)²¹⁷ o como cadenas laterales (**29**)²¹⁸.



Algunos poliarilenos representativos

Los politiofenos emiten luz rojo-anaranjada, consistente con su banda de energía prohibida (*bandgap*) de aproximadamente 2.4 eV. Normalmente la eficiencia de luminiscencia de los politiofenos en estado sólido es relativamente baja^{219,220}, mucho menor que la de los PPV o los PF. Una posible explicación es que se origina de su estructura en estado sólido y presenta una tendencia a fuertes interacciones intercadena (especialmente para oligómeros de bajo peso molecular). Esta característica es una ventaja de los politiofenos en algunas aplicaciones electrónicas como, por ejemplo, transistores de efecto de campo²²¹. No obstante, se convierte en una de las desventajas más críticas para su aplicación como materiales emisores en PLEDs. Mientras que la eficiencia PL de la solución (Φ_{PL}) de los poli(3-alquiltiofenos) es del 30-40%, se reduce drásticamente a un 1-4% o menos en estado sólido debido al aumento de la contribución de la recombinación no radiativa via interacciones intercadena y cruce intersistema causado por el efecto del azufre como átomo pesado²²². Los polímeros basados en tiofenos tienen acoplamientos *spin*-órbita más fuertes que los polímeros basados en fenileno debido al efecto interno del heteroátomo de azufre y por tanto los procesos de estado triplete juegan un papel más importante en su fotofísica²²³.

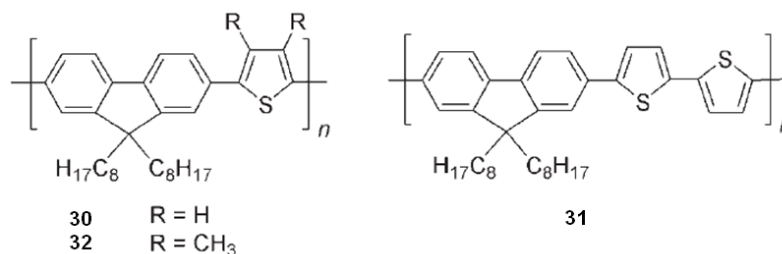
Otra característica de los politiofenos es el termocromismo²²⁴ que, aunque sea de interés teórico para comprender el efecto de las características estructurales y electrónicas de los politiofenos, es indeseable para aplicaciones de OLED, pudiendo llevar a cambios en la longitud de onda de emisión y en la eficiencia cuántica externa del dispositivo durante su funcionamiento.

Existen varios métodos de síntesis para preparar poliarilenos¹⁹⁷. Los principales son de acoplamiento de arenos pertenecientes a alguna de estas tres clases: acoplamientos oxidativos mediados por FeCl_3 ^{225,226,227}, acoplamientos reductivos mediados por $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ^{228,229} (acoplamiento de Yamamoto) y acoplamientos cruzados (*cross-couplings*) mediados por metales de transición^{230,231} (policondensación de Suzuki y otras).

Una ventaja de los poliarilenos sobre los PAVs es que estos métodos sintéticos evitan la incorporación de defectos, que son un problema importante en la síntesis de PAVs.

Relación estructura-propiedades: homo- vs. copolímeros

Como regla general en los compuestos anteriores, a medida que el arileno es más rico en electrones más desplazada está la emisión hacia el rojo. Así, los materiales fenilénicos son materiales emisores en el azul o el verde-azulado, mientras los polímeros basados en los tiofenos, altamente ricos en electrones, emiten en el rojo-anaranjado. Los copolímeros muestran emisión intermedia entre los dos homopolímeros, tal que, por ejemplo, el copolímero fluoreno-tiofeno (**30**) muestra emisión verde-azulada, mientras el copolímero bitiofeno (**31**) produce luz verde-amarillenta^{232,233}. El color de emisión de tales copolímeros puede ser modulado por la adición de sustituyentes a los anillos tiofeno: los grupos metilo en **32** producen un marcado desplazamiento hacia el azul debido a las interacciones estéricas, que inducen a la torsión entre las unidades tiofeno y fluoreno^{232,233}.



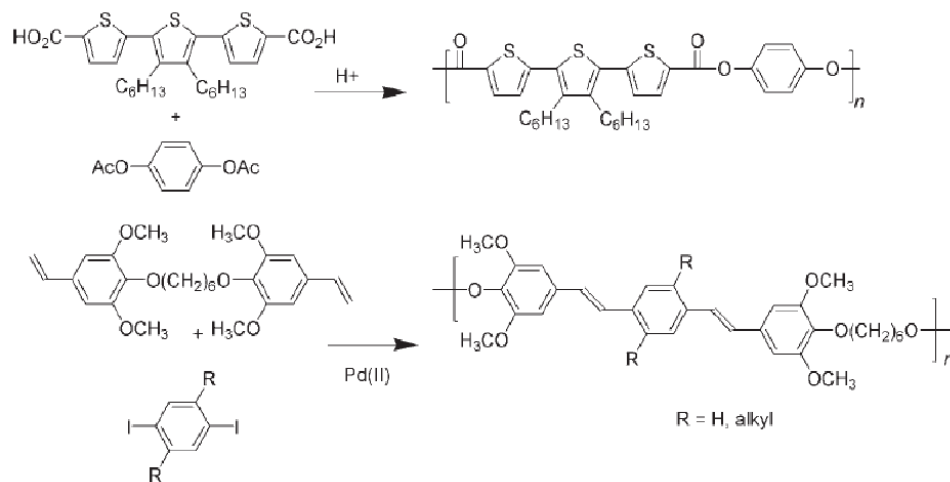
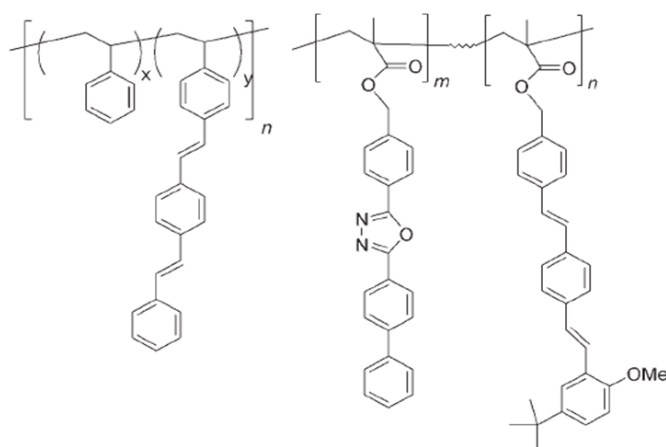
Copolímeros fluoreno-tiofeno

En otros copolímeros, la unidad de más baja energía actúa como una trampa, tal que la emisión procede sólo de ella, en vez de un estado excitado extendido a lo largo de la cadena, como en los ejemplos anteriores. Así Müllen *et al.*²³⁴ han preparado copolímeros de fluoreno conteniendo colorantes cromóforos basados en perileno en una pequeña proporción (1-5 mol%) para conseguir que la emisión proceda sólo de las unidades colorantes. Este fenómeno es debido a una combinación de la transferencia energía de Förster eficiente desde las unidades fluoreno y a un atrapamiento de carga en los colorantes. Variando la naturaleza del cromóforo, es posible ajustar el color de emisión en todo el espectro visible.

Polímeros EL con cromóforos aislados

Tanto los polímeros con cromóforos aislados en la cadena principal (polímeros con cromóforos unidos por unidades no-conjugadas como, por ejemplo, cadenas alquílicas), como los polímeros con cadenas laterales emisoras (grupos colgantes sobre cadenas no-conjugadas tales como poliestireno), pueden en principio combinar las propiedades físicas ventajosas de los polímeros (fácil procesabilidad, buenas propiedades para la formación de películas, etc.) con las propiedades ópticas deseables de los cromóforos moleculares (espectros bien definidos y altos rendimientos cuánticos fluorescentes). La segunda posibilidad también permite utilizar el gran cuerpo de conocimiento en síntesis de polímeros para fabricar materiales con propiedades físicas bien definidas como, por ejemplo, peso molecular. Una desventaja de estas propuestas es que las unidades no-conjugadas dificultan el transporte de carga, afectando de modo negativo a la eficiencia EL. La incorporación de mitades transportadoras de carga puede aliviar esta desventaja.

A continuación, en los esquemas siguientes, se describe la síntesis de ambos tipos de polímeros:

**Síntesis de polímeros con cromóforos aislados sobre la cadena principal****Polímeros con cadenas laterales emisoras**

Estabilidad de polímeros EL

Una propiedad importante, incluso crítica, para polímeros emisores de utilización en OLEDs es su estabilidad, pues ésta determina la vida media del dispositivo. El problema principal radica en la susceptibilidad de los sistemas conjugados extendidos a ser atacados por el oxígeno y/o el agua, que no puede ser excluida ni habiendo utilizado las mejores técnicas de encapsulamiento de dispositivos²³⁵. En los PAVs, los lugares más vulnerables son las mitades vinileno. Estas pudieran ser protegidas por unión directa de grupos que retiran electrones de las mismas, pero esto no es siempre posible y puede dar lugar a efectos indeseables en el color de emisión. Generalmente, el uso de unidades arileno ricas en electrones parece ser la mejor opción, tal como se ha demostrado con el PPV aril-sustituido, que es lo bastante estable como para ser utilizado comercialmente en OLEDs. Este material es además uno de los PPVs conocidos más libre de defectos, lo cual parece contribuir a prolongar su vida media. Los poliarilenos con unidades ricas en electrones, tales como los tiofenos, parecen ser susceptibles al ataque directo por oxígeno, mientras en polifenilenos puenteados tales como los polifluorenos, el problema principal reside en la oxidación de las cabezas de puente para dar cetonas emisoras que actúan como trampas y desplazan la emisión hacia el rojo²³⁶. En estos últimos, el uso de sustituyentes arilo mejora la estabilidad porque evita la formación de cabezas de puente con sustituyentes hidrógeno-residuales, más susceptibles a la oxidación que los puentes disustituidos.

2.2.2. Polímeros dopados con colorantes fosforescentes

La electroluminiscencia en polímeros π -conjugados fue observada por primera vez por Burroughes *et al.*⁶ en el año 1990 y tan solo dos años más tarde, en 1992, Gustafsson *et al.*²³⁷ desarrollaron el primer OLED flexible basado en polímeros.

Es preciso indicar que, en comparación con los materiales inorgánicos y los orgánicos de pequeña molécula, los polímeros se prestan a la fabricación fácil de pantallas (*displays*) y dispositivos de iluminación de gran superficie.

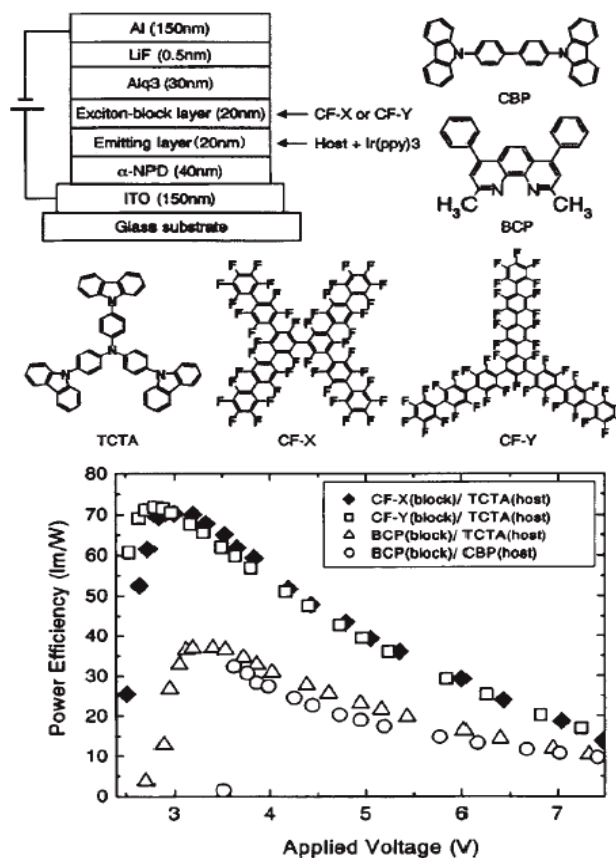
Otros parámetros cruciales para la viabilidad de la aplicación de los OLEDs basados en polímeros en los dispositivos comerciales son: bajo coste de producción, estabilidad a largo plazo, pureza del color y eficiencia de los dispositivos. Mientras que el color de un OLED está íntimamente ligado a la estructura electrónica del sistema electrónico emisor, la eficiencia del dispositivo está determinada por una complicada interacción entre varios procesos físicos. No obstante, es posible fijar algunos límites basándonos en consideraciones sencillas. En particular, si suponemos que es posible alcanzar una inyección equilibrada de cargas y que todas las cargas inyectadas se recombinan, la eficiencia cuántica externa (EQE) resulta ser, simplemente, el producto de la eficiencia cuántica radiativa (η_r) del emisor (la probabilidad de que el estado excitado formado por la recombinación de cargas emita un fotón) por la probabilidad de que los fotones generados en la emisión salgan del dispositivo (ψ_{ex}) (basándose en consideraciones de óptica de rayos, Greenham *et al.*²³⁸ predijeron que la eficiencia ψ_{ex} estaría comprendida en el rango 15-25%, dependiendo en el índice de refracción de la capa activa).

Para determinar la eficiencia cuántica radiativa se deben tener en cuenta tanto la fluorescencia como la fosforescencia. Las estadísticas cuánticas predicen que la recombinación de electrones y huecos que no guardan correlación en medios orgánicos da lugar a estados triplete con una probabilidad 3 veces mayor que a estados singlete²³⁹.

El tiempo de vida de los excitones triplete (10^{-7} a 10^{-3})^{34,240,39,241} es mucho mayor que el de los excitones singlete (10^{-10} a 10^{-9} s)^{242,243,219,244}. El estado fundamental en la gran mayoría de materiales luminiscentes es un estado singlete. Puesto que la mayor parte de los polímeros luminiscentes, como poli p-fenilenos (PPPs), polifluorenos (PFs) y poli p-fenilenvinilenos (PPVs), contienen sólo elementos de bajo número molecular, el acoplamiento *spin*-órbita es débil. Por tanto, estos compuestos muestran tasas radiativas muy pequeñas para fosforescencia desde estados triplete excitados. Por ejemplo, el tiempo de vida fosforescente de un oligómero de un PPP tipo escalera se determinó en torno a 250 ms a 77K²⁴⁵. Por consiguiente, la competencia de otros procesos no radiativos como los de aniquilación triplete-triplete o los procesos de relajación vibrónica llevan a un apagado efectivo de la fosforescencia. De hecho, la fosforescencia de una capa sólida de un PPP tipo escalera (MeLPPP) decae en un tiempo de 10-100 μ s, equivalente a una eficiencia cuántica fosforescente de tan sólo 10^{-4} [245]. La fosforescencia controlada eléctricamente de polímeros hidrocarbonados puros sólo ha sido observada a muy bajas temperaturas²⁴⁶. Aunque se ha demostrado que las impurezas metálicas²⁴⁷ o la inclusión de elementos de número atómico alto en la estructura del polímero²⁴⁸ puede dar lugar a fosforescencia controlada eléctricamente, hasta la fecha no se ha logrado construir un OLED eficiente basándose en estos enfoques. Por tanto, para la mayoría de polímeros conjugados, sólo la relajación desde el estado singlete contribuye a la emisión radiativa, fijando el límite de la eficiencia cuántica externa en aproximadamente un 5%. Resultados recientes, sin embargo, cuestionan la suposición de que las estadísticas cuánticas mencionadas anteriormente sean también acertadas para muestras de polímeros conjugados^{249,35,250,251,252}. Por otra parte, hasta donde sabemos, sólo unos pocos OLED basados en capas activas de polímeros con un solo componente han conseguido superar ese límite cuántico del 5%^{253,254}.

En el año 1998, Baldo *et al.*³⁸ mostraron que la eficiencia de los OLEDs puede ser mejorada utilizando colorantes fosforescentes. En su dispositivo, el colorante fosforescente PtEOP (platino octaetil-porfina) se utilizó como dopante en un anfitrión (*host*) de pequeña molécula en una pequeña concentración. Este dispositivo electrofosforescente emitía en el rojo con una eficiencia cuántica externa del 4%. Desde entonces, se han desarrollado y comercializado OLEDs electrofosforescentes basados en pequeña molécula con eficiencias cuánticas internas de casi el 100%, y eficiencias cuánticas externas del del 11.6%⁸⁴, 19.2%^{255,256} y 10.3%^{257,258} para la emisión en el azul, el verde y el rojo, respectivamente.

Pese a estas excelentes consecuciones en el laboratorio, el procedimiento de fabricación de estos dispositivos se ve afectado de un importante inconveniente: al constar de estructuras multicapas muy elaboradas, que incluyen varias capas de transporte y de confinamiento de excitones (ver figura para un ejemplo de dispositivo altamente eficiente emisor en el verde), requieren deposición por evaporación térmica a muy alto vacío, en un proceso que consume mucho tiempo y resulta caro para la producción en superficies amplias. Estos inconvenientes son, precisamente, los que han determinado la utilización alternativa de polímeros como anfitriones en un intento de desarrollar PHOLEDs altamente eficientes procesables desde solución. De hecho, tan sólo un año después de la aparición de los SMOLED fosforescentes, aparecieron los primeros PPLEDs (PLEDs fosforescentes) basados en polímeros fluorescentes como anfitriones y complejos orgánicos de lantánidos como dopantes³⁴. Pese a que el campo de los PPLEDs cuenta con una actividad investigadora bastante limitada en comparación con la de sus homólogos de pequeña molécula, se espera que también puedan conducir a eficiencias cuánticas internas próximas al 100%.



Estructura del dispositivo electrofosforescente utilizado por Ikai *et al.* Se muestran además las estructuras químicas del CBP, BCP, TCTA, CF-X y CF-Y. La eficiencia energética de los OLEDs electrofosforescentes se muestra en el gráfico inferior.

El desarrollo de los conocimientos recogidos sobre PHOLEDs basados en polímeros será abordado en los seis epígrafes siguientes, relativos a (1) propiedades ópticas y electrónicas de los colorantes fosforescentes más utilizados; (2) mecanismos de excitación de estos colorantes en polímeros anfitriones, (3) optimización de dispositivos basados en el polivinilcarbazol (PVK) como *host*; (4) ejemplos seleccionados de dispositivos con polímeros conjugados anfitriones o que hacen uso de polímeros totalmente funcionalizados; y (6) unas pequeñas conclusiones y perspectivas sobre la situación actual de los OLEDs basados en polímeros dopados con colorantes fosforescentes.

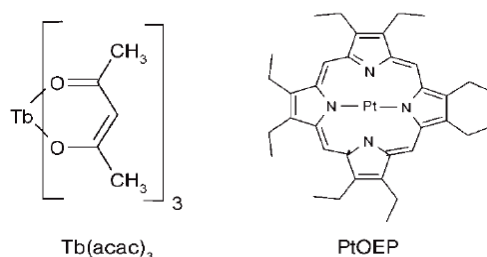
Colorantes fosforescentes

En los colorantes fosforescentes, el acoplamiento *spin*-órbita fuerte da lugar a un eficiente cruce intersistema de los estados singlete excitados al colector triplete, y además mezcla los estados singlete y triplete, eliminando la naturaleza *spin*-prohibida (*spin-forbidden*) de la transición radiativa del estado triplete al estado fundamental. Se han probado varios tipos de colorantes fosforescentes en OLEDs. Nos centraremos en tres tipos de complejos, los más ampliamente estudiados.

El primer colorante utilizado en un OLED electrofosforescente fue el complejo de terbio $\text{Tb}(\text{acetilacetato})_3$ ($\text{Tb}(\text{acac})_3$)²⁵⁹. Actualmente, los OLEDs basados en complejos de lantánidos tales como terbio o europio son muy interesantes para aplicaciones en pantallas debido a que emiten luz con una anchura de línea espectral

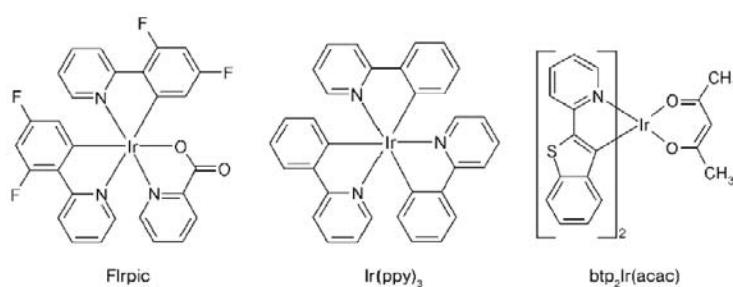
muy baja. Estas líneas de emisión estrecha son debidas a transiciones f-f localizados sobre el ión metálico central. Las desventajas de estos complejos son, sin embargo, que el ajuste de color vía modificación química del ligando no es posible y que la duración de la vida radiativa de la fosforescencia es bastante larga.

Otro de los colorantes utilizados tempranamente en PHOLEDs fue el platino octaetilporfina (PtOEP) emisor en el rojo, introducido, como se ha dicho anteriormente, por Baldo *et al.*^{260,261}. La absorción de este compuesto consta de una banda Soret a 390 nm y una banda Q (500-540 nm), mientras que los picos de emisión se sitúan en torno a 650 nm. La eficiencia cuántica de la luminiscencia medida para el colorante en una solución de tolueno/DMF desoxigenada, a temperatura ambiente, es del 50%²⁶⁰. La emisión está en gran medida basada en el ligando y posee una vida media relativamente larga (83 μ s en tolueno/DMF y 37 μ s en Alq₃²⁶⁰). El estado triplete del PtOEP se produce a 1.9 eV, similar al del Alq₃²⁶¹. Los niveles HOMO y LUMO se encuentran a 5.3 y 2.8 eV, respectivamente. Aunque se espera, por tanto, que el PtOEP constituya una trampa de portadores en muchos anfitriones de pequeña molécula y polímeros, desafortunadamente y hasta la fecha, la vida media radiativa larga del PtOEP ha venido limitando el rendimiento de los OLEDs, sobre todo para corrientes de funcionamiento altas.



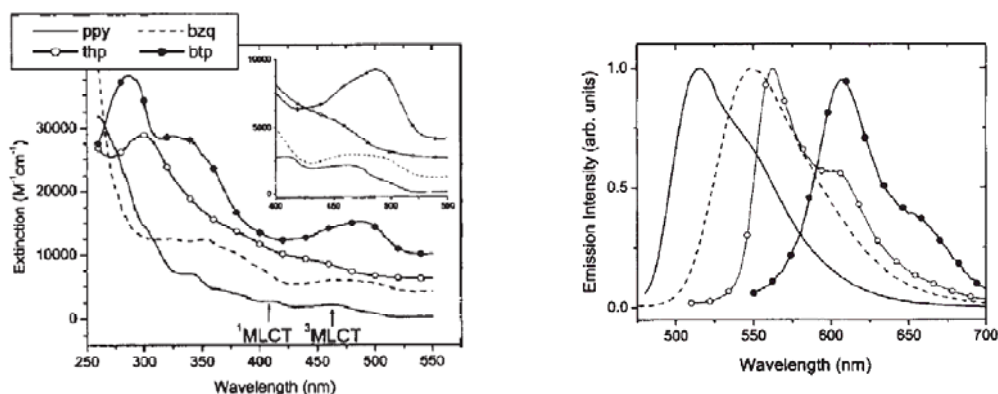
Estructura química del Tb(acac)₃ y del PtOEP

En la última década, los emisores fosforescentes más utilizados han sido los complejos de iridio:



Estructuras de complejos de iridio con emisiones en el azul, verde y rojo

Los espectros de absorción de los complejos (ppy)₂Ir(acac) y btp₂Ir(acac) (emisores en el verde y en el rojo, respectivamente) se muestran en la figura siguiente, junto con los de otros complejos con longitudes de onda de emisión intermedias²⁶².

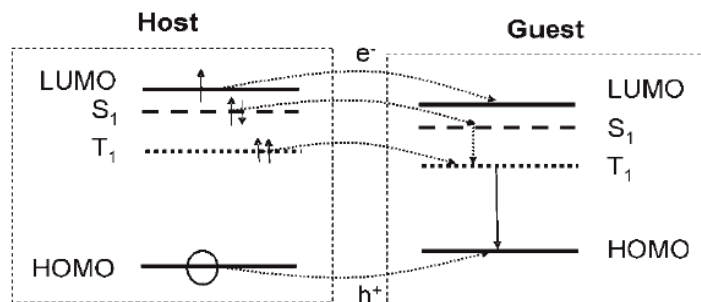


Propiedades de absorción y luminiscencia de varios colorantes Ir(acac). *Izquierda*: espectros de absorción para colorantes con distintos ligandos. *Derecha*: los correspondientes espectros de fotoluminiscencia.

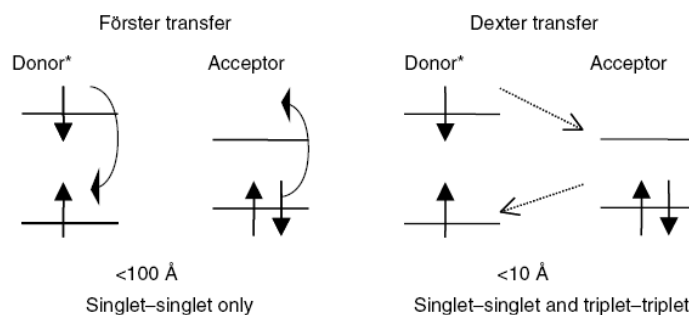
Un desplazamiento al azul en la emisión desde el estado triplete excitado se observa cuando se adicionan átomos de flúor a las posiciones 4,6 del ligando 2-fenilpiridina, como en el bis(2-(4,6-difluorofenil)piridil-N,C)iridio(acetilacetato) (FIr(acac))⁷⁶.

Procesos de transferencia en polímeros dopados con colorantes fosforescentes

Toda vez que la eficiencia de capas puras de la mayoría de los colorantes fosforescentes resulta muy baja (debido a un apagamiento severo de la concentración²⁶³) parece más idóneo considerar la mezcla de un colorante fosforescente de bajo peso molecular con una matriz apropiada. La transferencia de excitación hacia el huésped (*guest*) se produce a través de tres procesos: la transferencia de Förster de excitones singlete generados en la matriz hacia el huésped; la transferencia de Dexter tanto de excitones singlete como triplete generados en el *host* hacia el dopante; y la generación directa de excitones singlete y triplete en el huésped. En este último caso, el anfitrión funciona sólo como matriz de transporte de carga, mientras que en los dos primeros los excitones son generados primero en el *host* y después transferidos al dopante. La transferencia de Förster requiere un solapamiento significativo del espectro de emisión de la matriz y del espectro de absorción del huésped. Al tener la mayoría de los colorantes fosforescentes utilizados en OLED su absorción más marcada en la región de longitudes de onda del azul/azul oscuro, se deben utilizar materiales con *bandgap* ancho para asegurar la transferencia de energía eficiente en dispositivos electrofosforescentes. La transferencia de Dexter eficiente, por el contrario, sólo requiere que las energías de los excitones (singlete y triplete) del *host* coincidan con las energías de los excitones del huésped. Finalmente, el dopante electrofosforescente puede funcionar por sí mismo como una trampa de portadores y lugar de recombinación si hay un *offset* significativo entre las posiciones HOMO (o LUMO) del anfitrión y el huésped.



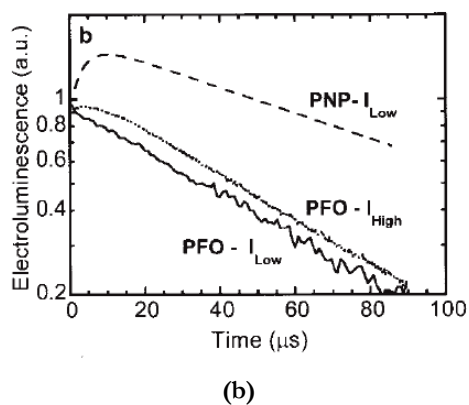
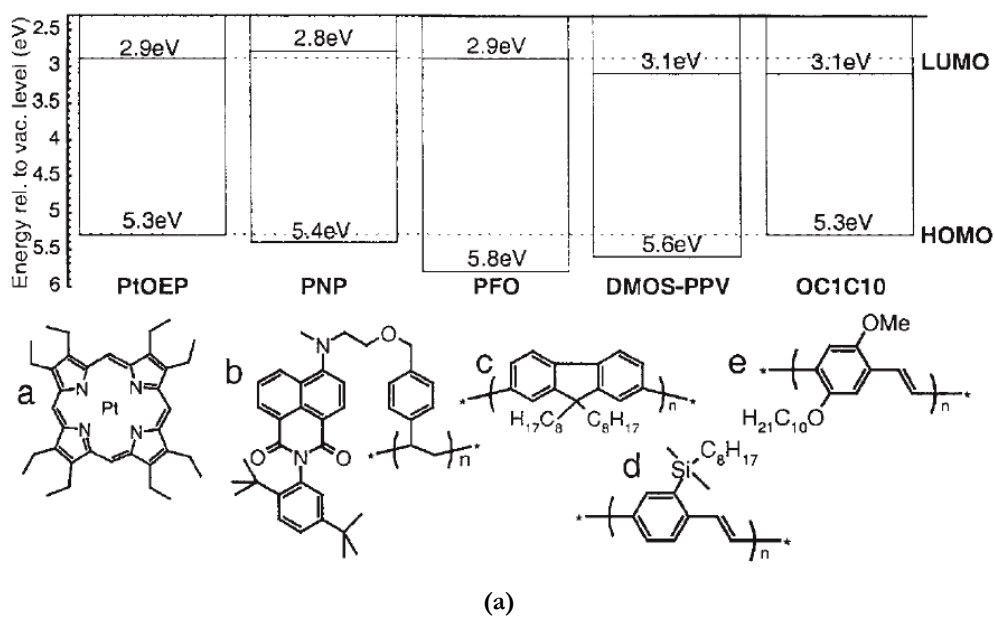
Esquema ilustrando los distintos procesos de transferencia desde el *host* al huésped: transferencia de electrones (huecos) desde el LUMO (HOMO) del *host* al LUMO (HOMO) del huésped, transferencia de energía de tipo Förster entre estados singlete y transferencia de energía tipo Dexter desde el *host* al estado triplete del huésped. La naturaleza del estado excitónico se ha simplificado para mayor claridad.



Comparación entre los procesos de transferencia de energía de Förster y de Dexter

Independientemente del proceso que conduzca a la excitación del colorante, el confinamiento del excitón triplete en el colorante sólo resulta garantizado si la energía T_1-S_0 del huésped es menor que la del anfitrión. Esto limita la elección de materiales poliméricos anfitriones, dependiendo del color de emisión del colorante. En este punto, se ha de recordar que la separación singlete-triplete (*splitting*) en polímeros conjugados es bastante significativa.

Cleave *et al.*²⁶⁴ han estudiado con detalle los procesos de transferencia entre varios anfitriones poliméricos y el PtOEP (figura siguiente). En esta figura se muestran las estructuras químicas de los compuestos, así como sus posiciones HOMO y LUMO. Cuatro situaciones diferentes son mostradas: si el *offset* de los niveles HOMO (y LUMO) de anfitrión y huésped es pequeño, el atrapamiento de portadores no es significativo y la transferencia de energía domina la excitación del huésped. Este es el caso de la mezcla de PtOEP y PNP. Como se ve en la parte inferior de la figura siguiente, la electroluminiscencia transitoria de la mezcla PNP:PtOEP exhibe un crecimiento inicial marcado, atribuido a la migración de los excitones triplete formados en el PNP anfitrión hacia el colorante fosforescente. Por otra parte, si existe un *offset* de energía grande entre los niveles HOMO (y LUMO), el atrapamiento de los portadores de carga se ve favorecido y la recombinación directa de cargas en el colorante es el proceso dominante (como en el caso de PFO dopado con PtOEP). Si ambos niveles HOMO (y LUMO) presentan un desplazamiento (*offset*) en la misma dirección, como en la mezcla de DMOS-PPV, los estados excitados de anfitrión y huésped son inestables debido a transferencia de carga. Finalmente, se ha observado transferencia de energía triplete del huésped al anfitrión para el OC1C10-PPV dopado con PtOEP.



(a) Niveles HOMO y LUMO para los polímeros y PtOEP estudiados en [264].

(b) Electroluminiscencia transitoria de mezclas de PtOEP con PFO o PNP, posterior a la excitación con un pulso eléctrico de varios cientos de ns de duración.

Dispositivos fosforescentes con PVK como anfitrión

El polivinilcarbazol (PVK) es un polímero anfitrión muy apropiado para colorantes fosforescentes. El estado T_1 del PVK se sitúa en torno a 2.3 eV²⁶⁵, lo que lo hace sobre todo apropiado para albergar colorantes que emiten en el verde y el rojo (aunque también se han conseguido dispositivos que emiten en el azul y el blanco). Las posiciones HOMO y LUMO están en 5.8 eV y 2.2 eV, respectivamente. Por tanto, la mayor parte de los colorantes se comportan como trampas de carga en el PVK. La emisión a temperatura ambiente del PVK es desde un excímero, con una eficiencia cuántica relativamente baja de aproximadamente un 9% (para PVK mezclado con PBD en una proporción 1:0.4)²⁶⁶. Por consiguiente, se puede lograr fácilmente buena pureza en el color. A día de hoy, se han probado gran número de especies emisoras en una matriz de PVK.

Para la emisión en el verde, los dispositivos más utilizados han sido los de estructura PEDOT:PSS/PVK:PBD:IrL₃/CsF/Al (donde L es ppy, DPF, o mppy). La eficiencia mejora al introducir en la matriz TPD, o también al añadir una capa de confinamiento de huecos de TPBI y una capa de transporte de electrones de Alq₃. En julio de 2007 Novaled comercializaba PHOLEDs basados en Ir(ppy)₃ con vidas de dispositivo de más de 200.000 horas para voltajes de operación de tan sólo 2.6 V. Pocos meses más tarde, en septiembre de 2007, Oled-T ponía en el mercado su E225a, con eficiencias preconizadas de 40 cd/A a 1000 cd/m².

Para la emisión en el rojo, un dispositivo aconsejable es el de estructura PEDOT/PVK:PBD: piq₂Ir(acac)/CsF/Al, donde piq₂Ir(acac) es (1-(fenil)isoquinolina)₂ Ir(acetilacetato). Dispositivos alternativos utilizan bis[(4-ter-butilfenil)-1,3,4-oxadiazolil]fenileno (OXD-7). Desde marzo de 2008, Novaled viene utilizando un emisor fosforescente en el rojo desarrollado por Ciba, con vida superior a 50.000 horas a 1000 cd/m², que alcanza eficiencias de 8.1 lm/W para voltajes de funcionamiento de 3.3 V. También en marzo de este año, el equipo de Bihai Tong, de la Sun Yat-Sen University (China), presentaba otro emisor en el rojo: un compuesto de iridio con 3 ligandos derivados de fenilftalazina, sencillo de fabricar, altamente soluble, susceptible de deposición mediante *spray* y con una eficiencia interna de casi un 100%²⁶⁷.

Para la emisión en el azul, un buen dispositivo ha sido el de estructura ITO/PEDOT:PSS/PVK:OXD-7:Firpic(12% en peso)/Ca/Al²⁶⁸.

Finalmente, de especial interés son los dispositivos de electrofosforescencia blanca que utilizan una matriz de PVK:OXD-7 dopada con Firpic y btp₂Ir(acac) a concentraciones del 11.8% y 0.2% en peso, respectivamente²⁶⁸. Estos dispositivos alcanzan eficiencias cuánticas externas del 4.9%, PCE de 2.6 lm/W y coordenadas CIE (0.33,0.36), próximas al punto blanco (0.33,0.33). Una reciente propuesta en este área ha sido realizada en el Congreso de la Materials Research Society de Noviembre de 2006 por Z. Kin *et al.*, quienes han combinado Firpic con el complejo de europio tris(dibenzoilmetano)-mono(4,7-dimetilfenantrolina) europio(III) como dopantes sobre una matriz de PVK.

PHOLEDs con otros polímeros anfitriones

Hasta la fecha el PVK es el *host* ideal para colorantes emisores en el verde. A pesar del gran número de polímeros anfitriones disponibles, sólo un número reducido de ellos han sido aplicados con éxito en conjunción con colorantes fosforescentes verdes. Un ejemplo es el poli(2-(6-ciano-6-metil)-heptiloxi-1,4-fenileno) (CN-PPP)²⁶⁹. El nivel HOMO de los PPPs alcoxi sustituidos se sitúa en torno a 5.7 eV²⁷⁰, ligeramente mayor (o al menos comparable) con el del PVK. Dispositivos basados en CNPPP dopado con Ir(ppy)₃ butil-sustituido a un 2% muestran eficiencias cuánticas de un 4% para luminosidades de 100 cd/m². También pueden utilizarse como polímeros anfitriones el F-TBB (1,3,5-tris(4'-fluorobifenil-4-yl)benzeno) o el TCTA (4,4',4''-tris(N-carbazolil)-trifenilamina). Desafortunadamente, los polifluorenos no son adecuados para albergar Ir(ppy)₃, debido a su pequeña energía triplete (2.1–2.3 eV)^{241,271}.

Otro es el caso cuando se pretende la emisión en el rojo: en el Congreso MRS de Noviembre de 2006, J. Huang *et al.* de Universidad de California han referido la alta eficiencia conseguida utilizando como capa de emisión una matriz de polifluorenos dopada con Ir(piq)₃, y como capa de inyección de electrones/confinamiento de huecos Cs₂CO₃. En relación con Ir(piq)₃ como dopante, también S. Reineke y colaboradores (de Dresde), han publicado en el mismo congreso otro dispositivo utilizando como *host* N,N'-di(naftalen-2-il)-N,N'-difenil-benzidina.

Un polímero anfitrión adicional, con una energía de estado triplete menor que la del PVK y también adecuado para colorantes emisores en el rojo, es el MeLPPP tipo escalera^{272,273}. Los dopantes más utilizados han sido PtOEP, PtOX y btp₂Ir(acac).

Para la emisión en el azul, el grupo de trabajo de la Universidad de Yamagata (T. Motoyama *et al.*) ha dado a conocer en el Congreso de la MRS de Noviembre de 2006 un dispositivo altamente eficiente (EQE del 17%) basado en carbazoles con la siguiente estructura: vidrio/ITO/tetrafenil-bencidina conteniendo poli (arilen eter sulfona) dopado con tris(4-bromofenil)aminiohexafluoro-antimoniato/2,2'-Bis[3''-(N,N'-ditolilamino) fenil]bifenil/2,2'-bis[4''-(N-carbazol)fenil] bifenil dopado con bis[(5-ciano-2-fluorofenil)-piridinato-N,C2'] (dipivaloilnato) iridio(III)/ 3-(4-bifenil)-4-fenil-5-(4-tert-butilfenil)-1,2,4-triazol/LiF/Al.

Finalmente, para la emisión en el blanco (WOLEDs), E. Williams y otros investigadores de la Universidad del Estado de Arizona, han presentado en el citado congreso de la RMS un dispositivo con potencial para la iluminación en estado sólido basado en polímeros anfitrión carbazolil-piridina dopados con (4',6'-difluorofenilpiridinato-N,C2') platino(II) (2,4-pentanodionato-O,O').

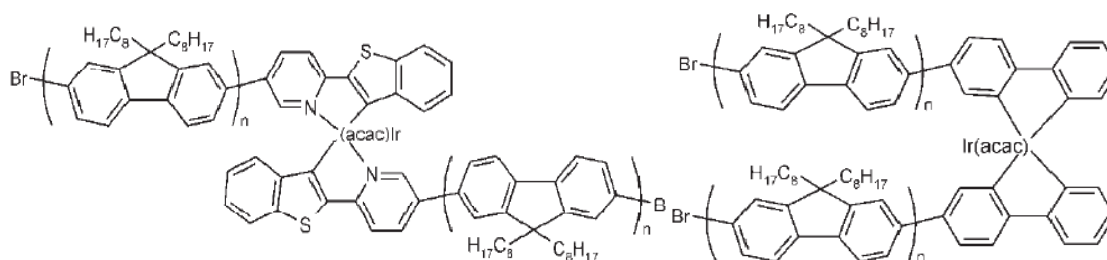
Polímeros completamente funcionalizados

Este epígrafe es relativo a series de copolímeros basados en un esqueleto no conjugado, ramificado, en cuyas cadenas laterales están insertados complejos metálicos emisores.

Tokito *et al.*²⁷⁴ han estudiado el efecto de la inclusión de carbazol y complejos de iridio emisores en las cadenas laterales de varios copolímeros y han encontrado que, pese a sus estructuras químicas sencillas, los compuestos resultantes exhiben eficiencias cuánticas bastante altas (3%, 9% y 5% para la emisión en el azul, en el verde y en el rojo, respectivamente) cuando se disponen en estructuras monocapa (*single-layer*).

Holmes y colaboradores²⁷⁵ han presentado una serie de polímeros con unidades de iridio unidas covalentemente a segmentos de oligofluorenos que son procesables en solución. Resulta muy interesante que incluso los polímeros con una unidad ppy₂Ir(acac) emiten

en un verde casi puro. Por el contrario, una mezcla de $\text{ppy}_2\text{Ir}(\text{acac})$ en PFO con el mismo porcentaje molar muestra una emisión significativa desde el anfitrión. La explicación dada es que el complejo polimérico exhibe un estado triplete mezclado. Esta interpretación se sustenta en un considerable desplazamiento hacia el rojo de la fosforescencia de los complejos poliméricos en comparación con el cromóforo aislado. Desafortunadamente, la eficiencia de dispositivos hechos con estos polímeros ha sido muy baja. Las eficiencias más altas han sido obtenidas con polímeros que contenían el colorante emisor en el rojo $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$, puesto que la retrotransferencia excitónica hacia los segmentos oligofluoreno sería endotérmica.



Estructura química de polímeros procesables en solución con unidades iridio unidas covalentemente a segmentos de oligofluorenos.

S. Eder y colaboradores, de la Universidad Tecnológica de Graz, por copolimerización de derivados del $\text{bis}(\chi^2(\text{C}_2, \text{N})\text{-2-fenilpiridina})(\chi^2(\text{N}, \text{O})\text{-8-quinolinolato})\text{iridio(III)}$, han preparado copolímeros de iridio-fluoreno de cadena principal. La novedad de estos compuestos presentados en el Congreso MRS 2006 radica en el aprovechamiento de las ventajosas propiedades de emisión en el azul de los polifluorenos, la emisión residual en el verde de las mitades fluorenona y la fosforescencia roja del complejo de iridio(III), para obtener emisión estable en el blanco con coordenadas CIE (0.302, 0.348) y un buen CRI. No obstante, las consecuciones más recientes y exitosas son las publicadas por OSRAM como resultado del proyecto OPAL del BMBF (Ministerio de Educación e Investigación alemán): en diciembre de 2007, un WOLED 70% transparente de 90 cm^2 de superficie con una eficiencia luminosa de 20 lm/W a 1000 cd/m^2 y unas coordenadas CIE (0.396, 0.404); y en marzo de 2008, un OLED blanco con eficiencia de 46 lm/W , coordenadas CIE (0.46, 0.42) y 5000 horas de vida a 1000 cd/m^2 .

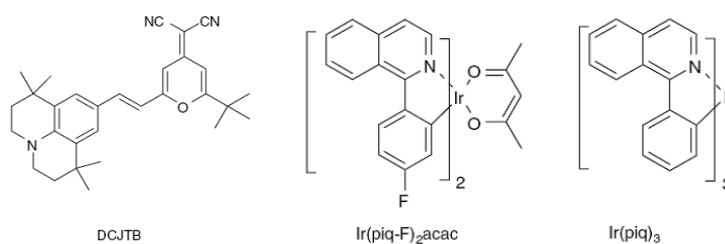
Finalmente, dentro de los sistemas fosforescentes emisores unidos a un esqueleto polimérico no conjugado, uno de los diseños más novedosos consiste en la utilización de poliestireno como matriz polimérica no conjugada y, como cadenas laterales a este esqueleto –unidas covalentemente y con diferentes longitudes espaciadoras– moléculas transportadoras de huecos, transportadoras de electrones y fosforescentes (con emisiones en el rojo, verde y azul). S. Janietz y col., de Postdam, han referido uno de estos compuestos (Congreso MRS, 2006) utilizando complejos de iridio, tert-butilfenil-5-bifenil-1,3,4-oxadiazol (TBPO) como transportador de electrones y trifenilamina como transportador de huecos. Estos componentes han sido funcionalizados con grupos estireno mediante síntesis orgánica multietapa. Se ha sido escogido una polimerización a través de radicales en THF/DMF y con AIBN (azobisisobutironitrilo) como iniciador. Los terpolímeros han sido sintetizados con pesos moleculares suficientemente altos para adquirir propiedades de formación de películas.

2.2.3. Materiales y estructuras de dispositivo optimizadas para los tres colores primarios (Resumen de las secciones 2.1 y 2.2)

Color rojo

Entre los emisores fluorescentes en el rojo destaca el que utiliza el dopante **DCJTB** (4-(dicianometileno)-2-tert-butil-6-(1,1,7,7-tetrametiljulolidil-9-enil)-4H-pirano)²⁷⁶ en **Alq₃** como anfitrión. Con un dispositivo con configuración ITO/CFx/NPB(120nm)/40%Alq₃:60%rubreno:2%DCJTB (30 nm)/Alq₃(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm) se logra emisión con buenas coordenadas CIE (0.646, 0.351), eficiencia EL de 4.4 cd/A, eficiencia de potencia de 2.09 lm/W a 20 mA/cm² y 6.8 V. Los dispositivos presentan vidas de 33800 horas a 100 cd/m² [277].

Los PHOLEDs más eficientes en el rojo son los que utilizan **carbazol** como anfitrión e **Ir(piq-F)₂acac** como huésped (configuración ITO/NPB(40 nm)/CBP:6%Ir (piq-F)₂acac (30 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag). Con este sistema se alcanzan eficiencias de potencia de 4.73 lm/W y de luminiscencia de 13.7 cd/A, una eficiencia cuántica externa de 6.7% a 20 mA/cm² y coordenadas CIE (0.61, 0.36)²⁷⁸. Otra posibilidad es usar **Ir(piq)₃** como dopante para alcanzar una eficiencia de 8.0 lm/W a 100 cd/m² [257].



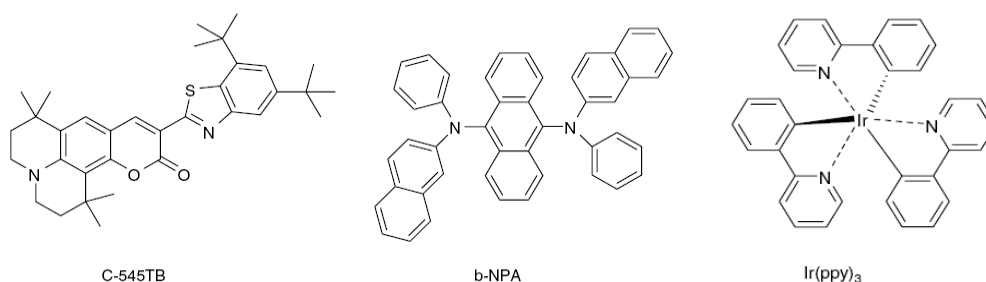
Color verde

Como dopante fluorescente destaca el compuesto de cumarina de Kodak 9-(5,7-di-tert-butil-benzotiazol-2-il)-1,1,6,6-tetrametil-2,3,5,6-tetrahidro-1H,4H-11-oxa-3a-aza benzo[de]antracen-10-ona (**545TB**), en un anfitrión de **Alq₃**. Dispositivos con configuración ITO/CHF₃plasma/NPD(75 nm)/Alq₃:1%C-545TB(38 nm)/Alq₃(38 nm)/Mg:Ag(10:1)(200 nm) logran emisión de 2600 cd/m² en el verde, con coordenadas CIE (0.30, 0.64), eficiencia de luminiscencia de 12.0 cd/A, eficiencia de potencia de 3.5 lm/W para una densidad de corriente de 20 mA/cm² [279].

Otro OLED emisor en el verde fluorescente con brillo y eficiencia altos, sin tratarse de un sistema anfitrión-huésped, es el 9,10-bis(2-naftilfenilamino)antraceno (**β-NPA**). En dispositivos con configuración ITO/m-MTDATA(920 nm)/β-NPA(40 nm)/TPBI(50 nm)/Mg:Ag se obtiene una emisión en el verde con coordenadas CIE (0.33, 0.63), FWHM: 52 nm, eficiencia cuántica externa de 3.68%, eficiencia de corriente de 14.79 cd/A, eficiencia de potencia de 7.76 lm/W, y luminosidad máxima de 64991 cd/m².

En dispositivos PHOLED la opción más recomendable es utilizar como dopante iridio-tris-2-fenilpiridina (**Ir(ppy)₃**) en un anfitrión tipo **carbazol**. Dispositivos de configuración ITO/MeO-TPD:2%F4-TCNQ(100 nm)/TAD(10nm)/TCTA:8%Ir(ppy)₃(10 nm)/TAZ:8% Ir(ppy)₃(10 nm)/BCP(10 nm)=BCP:Cs(50 nm)/Al(100 nm) presentan emisión con coordenadas CIE (0.30, 0.63), eficiencia de potencia de 77

lm/W, y eficiencia cuántica externa del 19.3% a 100 cd/m² para un voltaje de operación de 2.65 V.

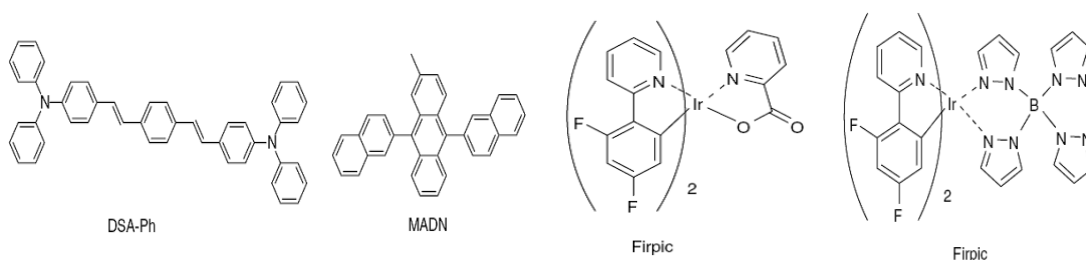


Color azul

Uno de los grandes retos en el campo de los OLED es la consecución de la emisión en el azul por materiales emisores con buenas coordenadas CIE (0.10, <0.10), vidas de dispositivo largas (>10000 horas) y alta eficiencia eléctrica (>5 cd/A). Entre los materiales con características más próximas a estas propiedades-diana destacamos:

Para emisores fluorescentes en el azul celeste, el basado en 2-metil-9,10-di(2-naftil)antraceno, **MADN**, dopado con **estirilamina**¹¹³, con configuración ITO/CFX/NPD(70 nm)/MADN(40 nm):3%DSA-Ph/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm). Con este sistema se ha logrado alcanzar una moderada monocromaticidad (0.16, 0.32), eficiencia EL de 9.7 cd/A y 5.5 lm/W a 20 mA/cm² a 5.7 V. Su vida media alcanza las 45000 horas. No obstante, parece haber sido superado por otro diseño de sus investigadores quienes, en la conferencia SID2005, han presentado, tras una modificación de la estructura del dopante y la introducción de una capa adicional de material co-anfitrión (NPD:CuPc), un OLED con emisión azul muy intensa (0.14, 0.13), eficiencia EL de 5.4 cd/A, eficiencia cuántica a de 5.1% a 20 mA/cm² a 6.8 V, y vida media de 9700 horas²⁸⁰

En lo que respecta a los PHOLED, está por conseguir el nivel alcanzado con sus homólogos fluorescentes, por la dificultad de encontrar un material con energía de estado triplete suficientemente alta para obtener emisión profunda en el azul. Además, sigue siendo un reto la consecución de un material anfitrión en que pueda introducirse como dopante sin que se produzca apagamiento del estado emisor, puesto que se necesita una energía de estado triplete aún mayor que la del emisor. La investigación actual en esta área ha adoptado como material de partida el **Firpic** como dopante en una matriz de **carbazol**⁸¹, aún cuando adolece de una cromaticidad azul bastante pobre (0.17, 0.34) y tiempos de vida cortos.



2.3. Alternativas a los sistemas anteriores

2.3.1. OLEDs basados en dendrímeros

Los materiales orgánicos electroluminiscentes se clasifican generalmente en dos tipos, de pequeña molécula⁵ o poliméricos⁶. Mientras que las pequeñas moléculas como el aluminio tris(8-hidroxiquinolina) (Alq₃) tradicionalmente se depositan por evaporación bajo condiciones de vacío, los materiales poliméricos de alto peso molecular pueden ser procesados bajo condiciones ambientales a partir de soluciones y pueden incluso ser impresos mediante técnicas de chorro de tinta (*ink-jet*). Gran parte de la investigación en la electroluminiscencia (EL) orgánica durante los últimos 15 años se ha centrado en materiales de bajo peso molecular o bien de peso molecular extremadamente alto²⁸¹. Un intermedio entre ambas clases de materiales son las estructuras dendríticas, especies químicas macromoleculares con forma de fractal (una geometría ramificada exponencial en vez de una lineal iterativa) que contienen subunidades auto-similares. Estos materiales pueden combinar las ventajas de una y otra tipologías extremas de OLEDs: alto peso molecular, capacidad de procesado en solución, capacidad de funcionalidad y ajuste con propiedades estructurales monodispersas bien definidas²⁸².

Los sistemas dendríticos y en particular los dendrímeros conjugados han atraído recientemente la atención tanto de los químicos orgánicos dedicados a síntesis^{283,284,285,286,287}, como de los fotofísicos, por su interés común en diseñar modelos sintéticos de compuestos biológicos que sirvan para explicar procesos biofísicos^{288,289,290}. Geométricamente, los dendrímeros son sistemas de crecimiento exponencial de dimensión infinita²⁹⁰. En contraposición, hay sólo un único camino de conexión a través de la estructura entre dos puntos de la retícula (es decir, unidades de la molécula), haciendo que la conectividad o el camino de una excitación sea unidimensional. Esto da lugar a las propiedades ópticas inusuales de estas macromoléculas como la canalización geométrica de la energía²⁹¹. Las moléculas dendríticas han sido sintetizadas y estudiadas por su similitud con complejos biológicos²⁹² captadores de luz, existiendo un amplio soporte teórico y experimental sobre estas antenas artificiales captadoras de energía^{293,294,295,296,297}. En estos complejos, las excitaciones se generan de forma óptica en la periférica de la molécula y se transfieren hacia la región central de la molécula a través de *exciton-hopping* incoherente (vía el mecanismo de Förster) o vía acoplamiento dipolo-dipolo coherente fuerte, dando lugar a un cierto grado de confinamiento de los excitones. Se han observado efectos excitónicos debidos a este fuerte grado de localización junto a coherencias fuertes y desdoblamientos excitónicos tipo Davidov^{298,299,300}. Se han realizado investigaciones sobre acoplamientos intercromofóricos intramoleculares tanto en el dominio del tiempo^{301,302,303} como en el dominio de la frecuencia, llegando hasta el nivel de moléculas captadoras de luz individuales³⁰⁴.

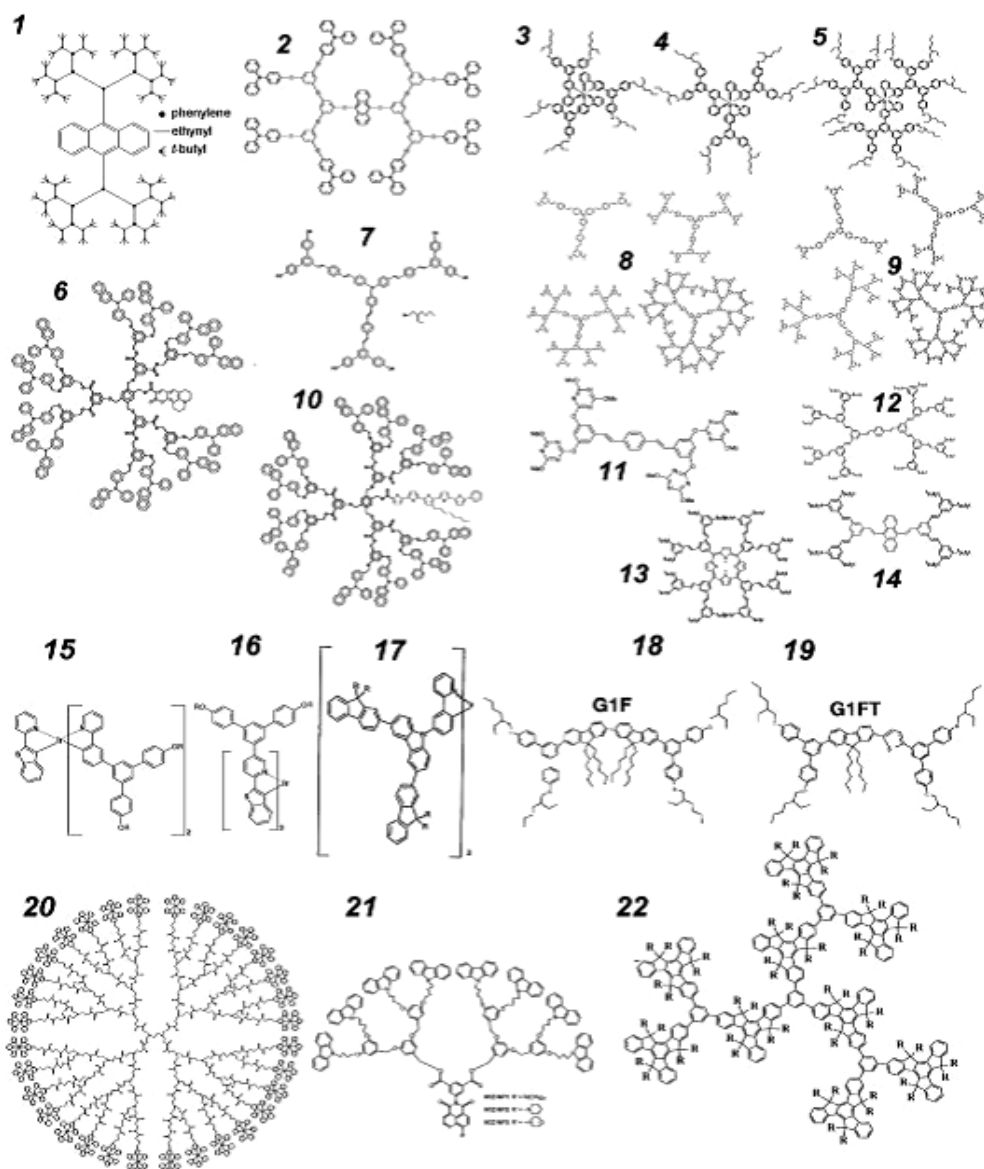
Además de las similitudes con los complejos captadores de luz, los dendrímeros también pueden ser utilizados como materiales emisores^{305,306,307,308}. El confinamiento de excitones en el centro del dendrímero permite que la región de emisión pueda ser modificada de forma independiente respecto a la arquitectura dendrítica, que puede ajustarse para que proporcione las interacciones deseadas con el entorno (como moléculas vecinas o disolvente)^{287,293,306}. Las excitaciones emisoras pueden por consiguiente ser protegidas del entorno a través de la periferia del dendrímero^{309,310}. Esto puede reducir perturbaciones parásitas tales como efectos de solvatación en la fase condensada o el apagado de la electroluminiscencia (*quenching*) mediante interacción con

el entorno o cromóforos vecinos en la película sólida^{311,312,313}. Los dendrímeros o *starburst* comenzaron a proponerse como capas de emisión o transporte para OLEDs a mediados de los años 90^{314,315} y reúnen una serie de propiedades electrónicas y de procesamiento ventajosas: poseen un peso molecular bien definido y pueden por tanto ser sintetizados con una gran pureza de forma reproducible; en la mayor parte de los casos pueden ser procesados en solución y, en contraste con los polímeros conjugados (que presentan pesos moleculares potencialmente muy altos y viscosidad), pueden ser adaptados perfectamente para la impresión por chorro de tinta de estructuras OLED, como se había demostrado previamente para materiales basados en polímeros³¹⁶. Además, se ha demostrado que el color de emisión de la región del núcleo (*core*) puede ajustarse en todo el espectro visible independientemente de la arquitectura dendrítica³⁰⁶. Esto proporciona una nueva herramienta para controlar el color de emisión de los OLED. Una capacidad de ajuste tan sencilla no es alcanzable ni con pequeñas moléculas ni con polímeros, en los que en particular las sustituciones para controlar la facilidad de procesamiento normalmente también conllevan una alteración de las propiedades fotofísicas. Un ejemplo bien conocido es la comparación entre el precursor poli fenileno vinileno (PPV) con su variante soluble MEH-PPV. Mientras que el primero es insoluble y emite en el verde, la sustitución de las cadenas laterales para lograr la solubilidad lleva a un considerable desplazamiento hacia el rojo de la transición electrónica en el segundo. La capacidad de procesamiento y las propiedades electrónicas están por tanto íntimamente ligadas.

Un aliciente más de los dendrímeros de cara a aplicaciones EL es la posibilidad de asignar diferentes propiedades funcionales a los distintos componentes individuales de la estructura macromolecular. Por ejemplo, es posible acoplar mitades con propiedades de transporte de huecos a la región del núcleo (*core*) y propiedades de transporte de electrones a las dendritas, o incluso integrar funcionalidades de transporte bipolar en una molécula por medio de la dendritización asimétrica^{317,318}. Muchos de los aspectos fundamentales asociados a la estructura física y a la arquitectura de los dendrímeros pueden ser tenidos en cuenta para satisfacer los requerimientos de materiales EL sofisticados. El interés inicial en los dendrímeros se centraba en su uso como unidades de transporte y de apantallamiento, como sistemas inteligentes para el transporte de medicamentos^{319,320}, donde la macromolécula o incluso el ensamble dendrítico supramolecular actúa como una celda para un reactivo concreto que puede ser liberado bajo un estímulo externo³²¹. De forma similar, los cromóforos pueden ser integrados dentro de la celda dendrítica, lo que conlleva una reducción considerable del apagamiento y de las interacciones con disolventes³¹⁰. La estructura altamente no-lineal de los dendrímeros también se presta a aplicaciones de captación de luz y construcción de canalizaciones excitónicas para facilitar el ajuste del color en dispositivos EL.

El beneficio de los dendrímeros puede considerarse triple. En primer lugar, estos materiales proporcionan un sistema material único para el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores orgánicos en un entorno bien definido, permitiendo por tanto el desarrollo de elaboradas relaciones estructura-propiedades, que son de particular relevancia en semiconductores orgánicos³¹³. Estas a su vez pueden proporcionar valiosa información sobre la influencia de la morfología y el empaquetamiento intermolecular en, por ejemplo, la movilidad de los portadores de carga e interacciones intermoleculares³²². Los dendrímeros también proporcionan un entorno apropiado para el estudio de sistemas semiconductores orgánicos mixtos (*blend systems*) con un mínimo de separación de fase para grupos superficiales^{318,323}. En segundo lugar, los dendrímeros ofrecen expectativas para la construcción de la siguiente

generación de dispositivos orgánicos utilizando técnicas de ensamblaje supramoleculares. Con la electrónica de macromoléculas orgánicas aproximándose a la madurez, el aprovechamiento de las técnicas de auto-ensamblaje para combinar las funcionalidades químicas con las funcionalidades del dispositivo está convirtiéndose en un aspecto de creciente importancia en el diseño de materiales y dispositivos (como un ejemplo de la aplicación de la ingeniería a escala molecular en dispositivos, véase [324]). En tercer lugar, y lo más importante, la demostración de la excepcionalmente eficiente electrofosforescencia de los dendrímeros conteniendo complejos de metales de transición indica que estos sistemas materiales se encuentran entre los más prometedores complejos EL orgánicos procesables en solución. La facilidad de procesamiento unida a la flexibilidad y diversidad en la síntesis, así como el control de la funcionalidad superficial de la macromolécula, implica que los dendrímeros electroluminiscentes constituyen una alternativa real a los semiconductores orgánicos de pequeña molécula y de polímeros³²⁵.

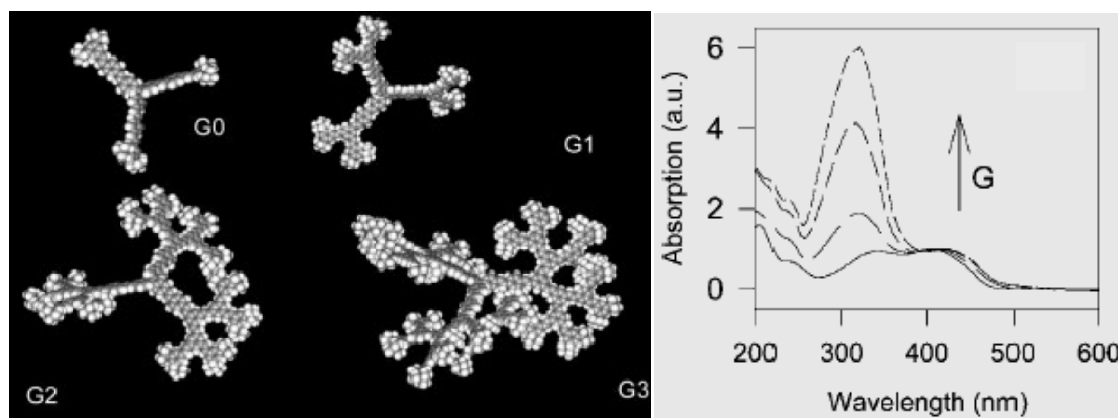


Ejemplos de dendrímeros electroluminiscentes estudiados hasta la fecha.

1: fenilacetileno de cuarta generación de *core* antracénico [308]; **2:** dendrímero de core antracénico de segunda generación con funcionalización superficial trifenilamina [308]; dendrímero de primera generación de *core* fac-tris(2-fenilpiridil) Ir(III) con dendritas bifenilo en posiciones para (**3**) y meta (**4**) [325, 326, 327, 328, 329, 330]; **5:** dendrímero de segunda generación centrado en iridio [327-331]; **6:** dendrímero de cumarina centrado en poli(bencil-etil) con terminaciones naftil difenilamina [317, 332]; **7:** dendrímero centrado en tris(distirilbencenil)amina de primera generación con dendritas bifenilo meta-enlazadas terminadas en grupos superficiales alcoxi [333]; **8:** cuatro generaciones de un dendrímero centrado en tris(distirilbencenil)amina con dendritas estilbeno en sustitución meta terminadas por grupos superficiales tbutilo [311, 322, 334, 335]; **9:** cuatro generaciones de un dendrímero estilbeno de core 1,3,5-tris(distirilbencenil)-benceno [336, 337]; **10:** lumóforo pentatieno unido a brazos poli(bencil-etilo) terminados en grupos naftil difenilamina [318, 338]; **11:** dendrímero triazínico de primera generación con un núcleo distirilbenceno [10]; dendrímeros basados en estilbeno [339, 340] con cores de distirilbenceno (**12**, segunda generación), porfirina (**13**, generación) y platino porfirina [323] y antraceno (**14**, primera generación); **15:** dendrímero asimétrico de primera generación dendritizado con dos ligandos 2-fenilpiridilo y un benzotienilpiridilo y grupos superficiales etilhexilo [341, 342]; **16:** dendrímero benzotienilpiridilo simétrico centrado en iridio [341]; **17:** dendrímero fluoreno de primera generación centrado en iridio, con enlazamiento del fluoreno a un grupo carbazol de las dendritas [343]; **18:** dendrímero bis-fluoreno de primera generación con dendritas bifenilo [344, 345, 346]; **19:** dendrímero fluoreno-tiofeno de primera generación con dendritas bifenilo [345]; **20:** dendrímero poliamidoamina de tercera generación conteniendo cromóforos rutenio bipyridina en la superficie del dendrímero [347]; **21:** (a); (b) dendrímero de tercera generación de core naftalimida con dendritas poliarileter tipo Fréchet y grupos periféricos carbazol; [348]; **22:** dendrímero dihidro-diindenofluoreno (truxeno) de primera generación [349].

Propiedades electrónicas

El acierto de utilizar dendrímeros respecto a los sistemas mixtos radica en que el problema está mucho mejor definido en el primer caso, en tanto en cuanto sólo existe una molécula involucrada en la investigación y no hay peligro de separación de fases.



Izquierda: representación de cuatro generaciones del dendrímero nitrógeno-centrado distirilbenceno con dendritas estilbeno.

Derecha: espectros de absorción de películas de estos dendrímeros.

En los compuestos mostrados en la figura, las dendritas actúan tanto como canalizaciones excitónicas como localizadores de carga y energía de excitación en estado sólido.

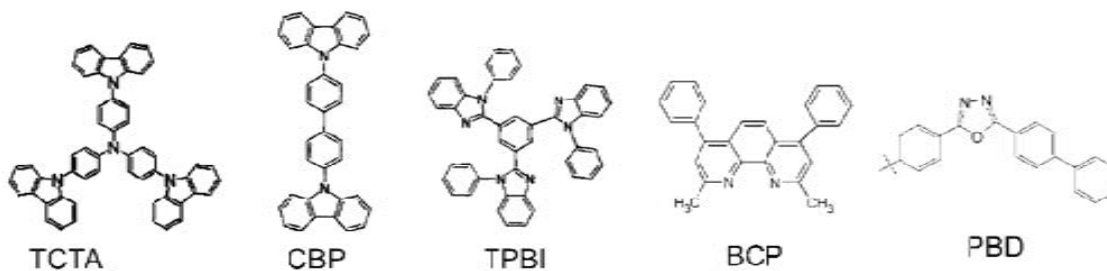
Dispositivos basados en dendrímeros

Los primeros OLEDs basados en dendrímeros presentados por Wang *et al.*³⁰⁸ basados en **1** y **2**, eran bastante rudimentarios en sus características de dispositivo. Las eficiencias no pudieron ser determinadas pero se suponen bastante bajas, los voltajes de operación eran altos y la estabilidad del dispositivo era limitada. La EL y la PL mostraban un pronunciado desplazamiento hacia el rojo con respecto al espectro de la solución, indicando que el efecto de aislamiento localizado (*site-isolation*) no se alcanzó de forma satisfactoria en el estado sólido, pese a que la canalización excitónica anticipada hacia el centro (*core*) de la estructura ocurría en la fase condensada. Las eficiencias de dispositivos posteriores desarrollados por Halim *et al.* utilizando el material (**12**) siguieron siendo relativamente bajas (<0.1%) y los voltajes altos²⁸⁶, pese a que el efecto de aislamiento localizado fue demostrado de forma concluyente en las estructuras (**12-14**)³⁰⁶. De mayor importancia es el descubrimiento de que materiales que de otro modo presentan malas propiedades para ser procesados a partir de soluciones, como el distirilbenceno, que constituye un trímero fenileno-vinileno, podían ser depositados en películas de alta calidad con sólo mínimos efectos de agregación. Debido al continuo interés en semiconductores orgánicos emisores en el azul, esta muestra de que se pueden emplear elementos conjugados bastante cortos para conseguir emisión en el azul es significativa. El aislamiento localizado y la pureza de color en el estado sólido han sido demostrados desde entonces en la mayor parte de los materiales referidos. Un primer incremento sustancial en la eficiencia fue alcanzado para los dendrímeros (**8**), llegando a 10 cd/A con densidades de corriente bajas para configuraciones bicapa³²². Además de la considerable pureza de color lograda, los materiales (**8**) también permitieron un estudio detallado de la influencia de la dendritización en las propiedades fotofísicas y de transferencia de carga de las moléculas π -conjugadas mencionadas anteriormente.

La funcionalización de los grupos superficiales para ayudar al transporte de carga fue estudiada con los materiales (**11**)³⁰⁵ conteniendo unidades triazina transportadoras de electrones y en los dendrímeros **2**³⁰⁸, **6** y **10**^{317,318,332,338} que incorporaban terminaciones transportadoras de huecos de trifenilaminas y naftil difenilaminas, respectivamente. A pesar de que se observaba EL en el azul para el material **11** con una muy baja eficiencia del 0.003%, los dispositivos resultaron ser muy inestables. Eficiencias cuánticas mejoradas de hasta un 0.76% y eficiencias energéticas próximas a 1 lm/W pudieron ser alcanzadas con dispositivos que contenían (**10**) y capas de bloqueo de huecos/inyección de electrones de BCP/Alq₃³¹⁸. También se exploraron mezclas de **6** y **10**, aunque las eficiencias resultaron ser más bajas (0.2%) debido a efectos de trampas de carga³¹⁸. Eficiencias respetables de hasta un 0.5% fue conseguidas para generaciones bajas de dendrímeros de naftalimida funcionalizados con carbazol³⁴⁸. Curiosamente, la estructura de tercera generación (**21**) tiene una eficiencia y estabilidad mucho menores, y voltajes de funcionamiento mucho mayores que el material de primera generación. También han sido estudiados recientemente novedosos dendrímeros basados en truxeno (**22**)³⁴⁹. Estos materiales muestran fuerte ensanchamiento PL al pasar de solución - donde la emisión tiene lugar en el ultravioleta, a 360 nm - al estado sólido. En contraposición, la EL es en el azul-verdoso con un pico en torno a 530 nm, con eficiencias de hasta un 0.15%. Esto recuerda a los defectos cetónicos en polifluorenos^{350,351}, que son particularmente destacados en EL³⁵², lo que sugiere que la emisión en estos materiales ocurre sólo desde defectos. Es interesante que, a diferencia de la influencia que el aislamiento localizado (*site isolation*) tiene en el transporte de carga vista en los materiales (**8**), la conductividad aumenta espectacularmente con la dendritización, lo que sugiere que las dendritas en este caso tienen un papel activo en el transporte³⁴⁹.

Uno de los motivos para utilizar dendrímeros es la facilidad para crear mezclas de distintos materiales con sólo asegurar la compatibilidad de los grupos superficiales³⁵³. Esto fue investigado inicialmente utilizando los primeros dendrímeros fosforescentes basados en porfirinas de platino (**13**) mezcladas con (**8**) y (**9**)³²³. Se obtuvieron películas mixtas de alta calidad, que mostraban curiosas propiedades debidas a la emisión simultánea desde los estados *singlete* y *triplete* en las regiones roja y azul del espectro visible. Las trampas de carga en el emisor fosforescente huésped eran el proceso dominante, pero las interacciones carga-triplete o triplete-triplete también tenían una influencia importante en las características del dispositivo, dando como resultado una fuerte dependencia espectral de las condiciones de funcionamiento, como la corriente o el ciclo de trabajo. Mezclas de **6** y **10** han sido también estudiadas para lograr un equilibrio en el transporte de carga. Importantes efectos de trampas de carga fueron de nuevo observados en la mezcla, que se dedujo que reducen la efectividad de los grupos de transporte de carga superficiales³¹⁸. Más recientemente, se ha explorado la mezcla de dendrímeros con dendrímeros bifenil conteniendo fluoreno (**18** y **19**) para lograr un ajuste efectivo del color desde el azul-verdoso hasta el ultravioleta cercano, manteniéndose respetables eficiencias cuánticas y energéticas del 1% y 1.5 lm/W, respectivamente³⁴⁵. Los dendrímeros también pueden mezclarse fácilmente con compuestos de transferencia de carga, que son normalmente evaporados en los dispositivos convencionales. Esto permite una deposición directa de películas únicas con múltiples componentes a partir de solución. En la figura siguiente se muestran algunos de los compuestos de transferencia de carga más utilizados, ya sea como matrices o como dopantes. El TCTA³⁵⁴ y el CBP son conductores orgánicos bipolares, que se utilizan como matrices para albergar a los dendrímeros. La estructura dendrítica del TCTA lo hace particularmente interesante para su mezcla con dendrímeros. El PBD, el BCP y el TPBI³⁵⁵ son materiales para el transporte de electrones/confinamiento de huecos, donde la forma estrellada de la arquitectura del TPBI es de nuevo bastante favorable. Resulta curioso que, a pesar de que la capa de inyección de huecos de poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) suele colocarse sobre el ánodo de ITO en los PLEDs y de hecho, fue empleada inicialmente en las investigaciones sobre dendrímeros electrofluorescentes, hoy se considera innecesaria en la fabricación de dendrímeros electrofosforescentes.

Mejoras sustanciales en la eficiencia del dispositivo de casi dos órdenes de magnitud pueden alcanzarse mezclando el dendrímero **8** de segunda generación con PBD³⁵⁶. Mientras que una estructura sencilla bicapa con una capa de dendrímero y otra de PBD:poli(metilmacrilato) sólo conseguía una pequeña mejora en la eficiencia global, las estructuras óptimas resultaron ser las que constaban de una intercapa gradual (*graded-interlayer*). Éstas eran fabricadas depositando mediante *spin-coating* una capa de polímero dopado encima de una capa ordenada (*neat*) de dendrímero con el mismo disolvente, lo que llevaba a una disolución parcial, pero no completa³⁵⁶. Se alcanzaron luminosidades de hasta 900 cd/m². Un comportamiento similar fue buscado también en dendrímeros bifenilo con *core* distirilbenzeno de primera generación (**7**), que mostraron una eficiencia comparable y luminosidades pico de hasta 4500 cd/m², emitiendo en la parte azul-verdosa del espectro³³³. La eficiencia PL en estado sólido se mantuvo comparativamente baja en torno al 9%, lo que implícitamente limita la eficiencia EL alcanzable a menos del 1% teniendo en cuenta la fracción de generación de tripletes y la eficiencia del acoplamiento fotónico de salida no optimizada.



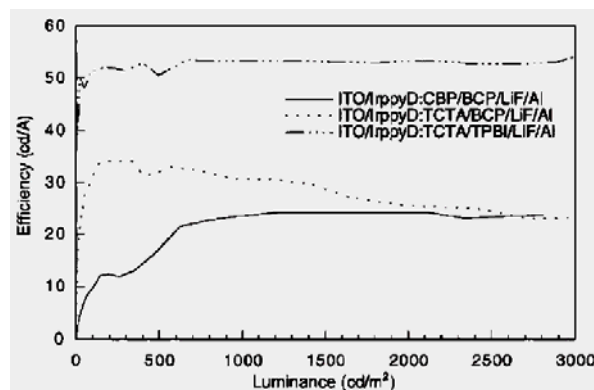
Estructuras de materiales para el transporte de electrones y huecos de uso frecuente en combinación con dendrímeros. TCTA: 4,4',4''-tris(N-carbazolil)trifenilamina; CBP: 4,4'-bis-(N-carbazolil)bifenil; TPBI: 1,3,5-tris(2-N-fenilbenzimidazolil)benceno; BCP: Batocuproína; PBD: 2-(4-bifenilil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol.

Aunque se hayan alcanzado logros importantes con dendrímeros orgánicos fluorescentes, el verdadero potencial de la tecnología de dendrímeros para los OLED se manifiesta en los complejos fosforescentes conteniendo metales. La formación de tripletes es la principal vía de pérdidas en OLEDs. Esta deficiencia puede superarse incorporando emisores de tripletes fosforescentes en la capa orgánica³⁸, lo que ha permitido la fabricación de dispositivos con una eficiencia cuántica externa de hasta un 20% y con eficiencias energéticas superiores a los 70 lm/W³⁵⁷. La tecnología de emisores fosforescentes ha tenido más éxito en los OLED de pequeña molécula, puesto que los anfitriones (*host*) poliméricos típicamente tienen tripletes situados en niveles bajos que interaccionan de forma desfavorable con el huésped fosforescente, apagando la emisión asociada a tripletes. De hecho, se están obteniendo eficiencias energéticas de hasta 24 lm/W en materiales procesados a partir de soluciones usando matrices poliméricas no conjugadas como el poli(vinil-carbazol) dopado con PCB y un complejo fosforescente de iridio³⁵⁸.

El primer dendrímero electrofosforescente fueron las porfirinas de platino (**13**). En estos materiales, el átomo metálico permite un acoplamiento *spin*-órbita fuerte, lo que conduce a un *spin-mixing* de los estados singlete y triplete y a emisión radiativa desde el nivel triplete. La eficiencia de este material mezclado en un dendrímero anfitrión fue baja, pero los dispositivos presentaban una serie de propiedades efímeras curiosas debidas a la larga vida del estado triplete, tales como un color de emisión dependiente del ciclo de trabajo³²³. Sin embargo, el tiempo de vida de los tripletes en las porfirinas de platino, que controla el grado de saturación del sitio emisor, es casi dos órdenes de magnitud mayor que el de los complejos de iridio, que es por lo que la investigación pronto pasó a centrarse en estos materiales³⁶. Un enfoque alternativo a los materiales dendríticos fosforescentes son los dendrímeros de poliamidoamina con grupos rutenio bipyridina (**20**)³⁴⁷. Estos materiales, emisores en el rojo-anaranjado, muestran una disminución en la eficiencia cuántica EL desde 0.22% para los cromóforos de generación cero hasta un 0.05% para **20**, que contiene 32 cromóforos, lo que también va asociado a una disminución de la eficiencia PL. Se piensa que estos complejos de metales de transición conducen a una considerable movilidad en el estado sólido, lo que también afecta sustancialmente a la estabilidad del dispositivo y lleva a un incremento inicial de la eficiencia con el tiempo³⁴⁷.

Las estructuras dendríticas más exitosas se basan en complejos de metales de transición³⁵⁹, como iridio y ligandos fenilpiridina³²⁵. La figura siguiente muestra las curvas de eficiencia-luminosidad para tres estructuras de dispositivo basadas en el dendrímero de primera generación **4**. La eficiencia de un dispositivo monocapa de **4** es del 0.2%³³⁰, pero puede incrementarse en casi dos órdenes de magnitud mezclando el

material en una matriz de transporte adecuada y empleando una capa adicional de transporte de electrones^{325,328}. La primera estructura caracterizada en la figura contiene una capa aplicada mediante *spin-coating* de 4 mezclado con CBP, cubierta con una capa de transporte de electrones de BCP y un cátodo de LiF/Al. La eficiencia del dispositivo emisor en el verde, superior a 20 cd/A, resulta impresionante. Sin embargo, puede ser aumentada aún más cambiando a TCTA como matriz. Con esta matriz, más dendrítica, la eficiencia alcanza los 55 cd/A y 40 lm/W para un voltaje de 4.5 V (relativamente bajo para dendrímeros) y una luminosidad de 400 cd/m².



Eficiencia vs. luminancia de dispositivos basados en 4(Ir(ppy)₃). Las capas de transporte de electrones de BCP y de TPBI, respectivamente, fueron evaporadas sobre la mezcla dendrímero:CBP/TCTA aplicada mediante *spin-coating*. Tomado de [325].

Además de las impresionantes eficiencias alcanzadas en OLEDs de dendrímeros fosforescentes, otro aspecto es también de notable interés. Mientras que la eficiencia energética decrece de forma natural al aumentar la corriente y el voltaje de funcionamiento simultáneamente, tanto la eficiencia cuántica como la eficiencia luminosa son prácticamente independientes de la corriente de funcionamiento. Esto es sorprendente, puesto que la eficiencia en todos los dispositivos orgánicos fosforescentes se vio que disminuía fuertemente con la densidad de excitación creciente³⁶⁰. La disminución de la eficiencia con la corriente de funcionamiento observada tradicionalmente se atribuye a una fuerte aniquilación triplete-triplete debido al prolongado tiempo de vida de los excitones asociados a tripletes³⁶⁰. La figura anterior muestra claramente que un cambio en la densidad de tripletes de más de un orden de magnitud no tiene influencia en la eficiencia luminosa. Esto sugiere que las interacciones entre los tripletes de vida larga puede no ser un problema que limite el rendimiento. De forma alternativa, el estado de transferencia de carga metal-ligando puede ser susceptible de disociación inducida por campo eléctrico³⁶¹. Este efecto depende de los *offsets* de los niveles energéticos respecto al medio circundante, es decir, la matriz. El rodear el triplete emisor en una estructura dendrítica con una gran banda de energía prohibida (*bandgap*) puede reducir considerablemente este efecto de disociación, pero potencialmente también puede limitar las interacciones triplete-carga y triplete-triplete, proporcionando de este modo una explicación del impresionante rendimiento del dispositivo.

A pesar de que las eficiencias más altas han sido alcanzadas para dispositivos que contienen una mezcla de materiales transportadores y emisores aplicada mediante *spin-coating*, cubierta con una capa de transporte aplicada mediante técnicas de evaporación, eficiencias muy altas de hasta un 10.4% (35 cd/A) han sido también alcanzadas para

dispositivos procesados en solución con sólo la capa de mezcla⁹⁴. Tanto el transportador de huecos CBP como el transportador de electrones TPBI pueden mezclarse con **4** para formar películas de alta calidad. En comparación con los dispositivos parcialmente fabricados por evaporación, esto lleva a un aumento del margen de operación, de forma que la máxima eficiencia energética de 12.8 lm/W para una luminosidad de 550 cd/m² no se alcanza hasta un margen de 8.1 V. No obstante, es posible mejorar esto en el futuro empleando capas de inyección adicionales. En cualquier caso, la luminosidad pico observada es cercana a 10⁴ cd/m², que debería ser suficiente para la mayoría de las aplicaciones.

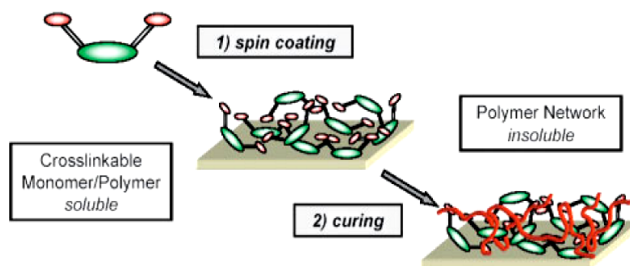
El efecto de la sustitución *meta* y *para* de las dendritas bifenilo ha sido también investigado para dendrímeros de Ir(ppy)₃^{327,331}. Para una generación dada, el enlace *para* (**3**) en vez de *meta* (**4**) de las dendritas hace que aumente la resistencia de la capa orgánica. Una disminución aún más importante de la movilidad se observa al aumentar la generación del dendrímero³³¹, comparable a la demostración inicial del control de la movilidad en los dendrímeros fluorescentes **8**³²². La mayor resistividad en este caso conduce también a un incremento de la eficiencia de los dispositivos monocapa cuando se comparan con las dendritas *meta*-enlazadas, lo cual indica un transporte de carga más equilibrado, en analogía con el caso tratado con anterioridad para **8**. La eficiencia del dispositivo puede ser aumentada sustancialmente mezclando con CBP, en cuyo caso los dendrímeros *meta*-enlazados manifiestan propiedades superiores³²⁷. En los dispositivos basados en mezcla, el dendrímero de segunda generación fue el que mostraba menor resistividad, en contraste con los dispositivos de componente único. Se piensa que la explicación es que los dendrímeros de generaciones altas tienen preferencia por la formación de películas, debido a la estructura globular y a las reducidas fuerzas de atracción intermoleculares. Sin embargo, imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica de sistemas mixtos que contienen los dendrímeros **3-5** no mostraron diferencia sistemática sino excelentes superficies amorfas con una rugosidad cuadrática media de ~2.5 nm³²⁷.

La ventaja de los complejos de los metales de transición a los efectos considerados radica en que pequeñas sustituciones en los ligandos pueden alterar considerablemente el color de emisión. La elección de dos ligandos fenilpiridil y un ligando benzotienilpiridil en **15** conduce a un color rojo-anaranjado, en lugar de a una emisión en el verde, con una eficiencia del 5.7% (4.5 lm/W)³⁴¹. La sustitución con tres ligandos benzotienilpiridil en **16** da lugar a una emisión más profunda en el rojo con una eficiencia ligeramente menor del 4.25% (1 lm/W) debido a un menor rendimiento cuántico PL. En ambos casos los dispositivos fueron fabricados mezclando el material activo con CBP y cubriendo posteriormente la película con una capa de TPBI. La sustitución de las dendritas por unidades fluoreno electrónicamente activas unidas al *core* de Ir(ppy)₃ en la estructura **17** ha sido también objeto de estudio³⁴³. Tales dispositivos también mostraron eficiencias luminosas muy altas de hasta 50 cd/m² y 30 lm/W en estructuras optimizadas compuestas de una mezcla de CBP y TPBI que contenía el dendrímero activo, cubierta por una capa de transporte de electrones de TPBI. Como en el caso de los dendrímeros de truxeno **22**, parece que las unidades fluoreno participan activamente en la transferencia de carga³⁴⁹. Como tanto los polifluorenos¹⁵ como los bifluorenos dendríticos³⁴⁴ muestran excelentes propiedades de transferencia de carga no-dispersivas, parecen ser materiales muy prometedores para su inclusión en la estructura dendrítica.

2.3.2. OLEDs basados en el entrecruzamiento

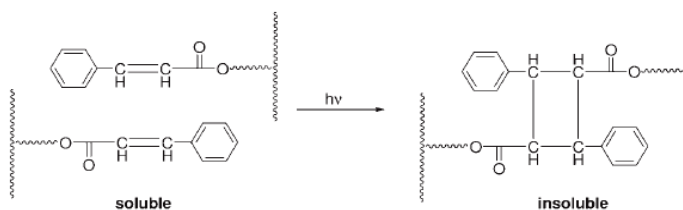
Esta sección es relativa al estudio de los materiales procesables en solución con capacidad multicapa. Entre los más prometedores figuran los estirenos, oxetanos, dienos y trifluoroviniléteres que, en su mayor parte, son transportadores de huecos.

Para la preparación de capas entrecruzadas se comienza dispersando el material en un disolvente, se aplica por *spin-coating* sobre la parte superior del sustrato y finalmente se cura, dando lugar a una red polimérica insoluble. Las estructuras multicapa se obtienen por repetición de las operaciones de deposición y curado:

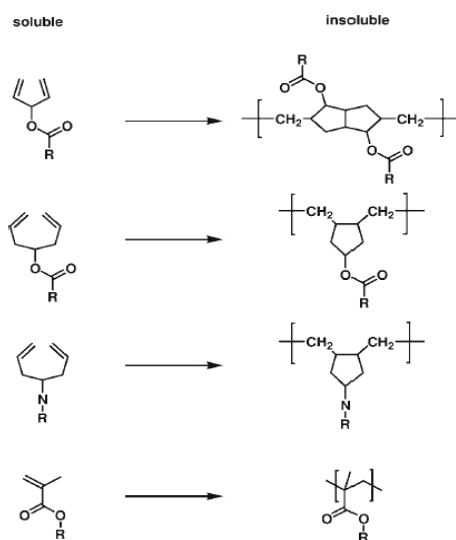


Preparación de capas entrecruzadas

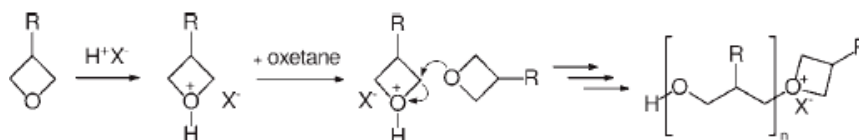
Los métodos de síntesis de capas entrecruzadas para uso en OLEDs multicapa suelen ser clasificados por el grupo reactivo utilizado en el material precursor, pudiéndose enumerar tres procedimientos principales: la cicloadición [2+2] de cinamatos³⁶²; la polimerización, a través de radicales, de acrilatos y derivados estireno^{363,364,365}; y la polimerización de apertura del anillo catiónico (CROP) de materiales funcionalizados con oxetano^{366,367}.



Cicloadición [2+2] de cinamatos



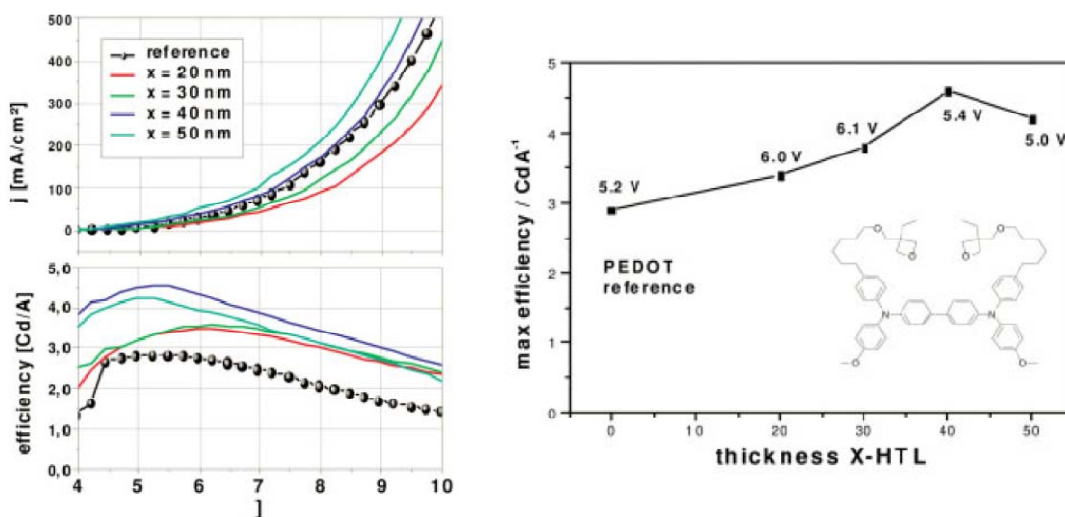
Polimerización de dienos y metacrílatos



Polimerización por apertura del anillo de oxetanos

La incorporación de estos materiales en los OLEDs mejora en 1,5 veces la eficiencia de los dispositivos en relación con aquellos otros que sólo utilizan ITO o ITO/PEDOT como ánodo. En este último caso, la intercapa, además de mejorar la inyección de huecos, funciona como una barrera que evita la migración de iones y protones desde la capa PEDOT (fenómeno al que se achaca el reducido tiempo de vida de estos dispositivos). Las capas de transporte de huecos entrelazadas (X-HTLs) pueden también ser utilizadas sin necesidad de usar el PEDOT como capa de inyección.

En el caso de PLEDs emisores en el azul, se han logrado importantes mejoras en la eficiencia y en el tiempo de vida del dispositivo introduciendo una intercapa de entrecruzamiento entre la capa *buffer* y la capa EL³⁶⁸. La deposición de la intercara se realiza en solución y, tras proceder a su entrecruzamiento a elevada temperatura, se consigue su insolubilización durante el procesado de la siguiente capa EL, formándose así una interfaz bien definida. Esta capa sirve como material para el transporte de huecos desde el ánodo a la capa EL, aislando al mismo tiempo la zona de recombinación del ánodo y eliminando el apagamiento (*quenching*) de excitones en el mismo. Haciendo uso de esta intercapa, se han conseguido PLEDs con vidas útiles de más de 70000 horas a temperatura ambiente, a una luminosidad inicial de 100 cd/m² y con eficiencias de 8.9 cd/A^{369,370}.



Rendimiento de OLEDs emisores en el azul basados en el entrecruzamiento de capas transportadoras de huecos (X-HTL) y un derivado espirobifluoreno-cofluoreno³⁷¹.

Los dispositivos tienen la estructura general ITO/X-HTL/spirobifluoreno-cofluoreno/Ca. El dispositivo de referencia es ITO/PEDOT/spirobifluoreno-cofluoreno/Ca. *Izquierda:* dependencia del voltaje de la corriente y la eficiencia. *Derecha:* Dependencia de la eficiencia máxima del espesor de las X-HTL. Los números indican el voltaje para el que se alcanza el máximo.

Los dispositivos más eficientes han sido obtenidos utilizando diseños multicapa, es decir, utilizando varias capas de transporte, emisión y confinamiento. Así, en los últimos años, la optimización de los dispositivos se ha conseguido, de modo similar a lo logrado para dispositivos de pequeña molécula, seleccionando los mejores materiales por su función en lugar de generar materiales que cumplen todas las funciones a la vez pero con un rendimiento limitado (diseño *single-layer*).

Una ventaja distintiva de este enfoque es que hace a las pequeñas moléculas procesables en solución. Debido a su tendencia a la agregación y/o cristalización, los semiconductores de bajo peso molecular tales como los TPD (que son normalmente aplicados mediante deposición en fase vapor), no son apropiados para el procesado por *spin-coating*, al tener lugar una recristalización. Sin embargo, la unidad reactiva/espaciadora actúa como un plastificador interno que previene al material de la cristalización. De este modo, al ser estos materiales amorfos y altamente viscosos, pueden ser fácilmente procesados por *spin-coating*, dando lugar a películas sorprendentemente estables, que no se desecan a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a su relativamente baja viscosidad, las películas no son capaces de soportar estrés por tratamiento térmico o corriente eléctrica durante periodos largos de tiempo. Este fenómeno cambia radicalmente con el curado de las películas, obteniendo estabilidades morfológicas superiores a las de los dispositivos de pequeña molécula e incluso poliméricos.

2.3.3. OLEDs híbridos con nanocristales semiconductores

Las ventajas del rápido desarrollo de la tecnología de los OLEDs pueden ser combinadas con las atractivas propiedades de los nanocristales semiconductores (NCs). Las propiedades ópticas de esta clase de lumóforos están determinadas por el efecto de confinamiento cuántico y tanto su color de emisión como su afinidad electrónica pueden ser controladas con precisión no sólo por la elección del material, sino también por el tamaño, dentro de rutas sintéticas sencillas. Un NC semiconductor típico consta de un núcleo inorgánico que es comparable o más pequeño en tamaño que el diámetro del excitón de Bohr del correspondiente material no dividido (figura de la página siguiente, apartado *a*), rodeado (pasivado) por una capa orgánica de ligando (apartados *b-d* de la figura). La realización de la síntesis en diversos disolventes proporciona diferentes NCs II-IV y III-V con tamaño variable, que conducen a espectros de emisión estrechos (FWHM=25-30 nm) ajustables desde el UV hasta el infrarrojo cercano. Su pasivación superficial conduce a la mejora de la estabilidad química y a la consecución de altos rendimientos cuánticos en fotoluminiscencia (PL). Estos últimos son superiores al 50% para los llamados NCs de capas sobre núcleo (*core-shell*) como CdSe/ZnS o CdSe/CdS, donde los semiconductores de *bandgap* grande (ZnS o CdS) crecen epitaxialmente sobre el material del *core* (CdSe) y los márgenes de las bandas del material del *core* se sitúan dentro del *bandgap* del material exterior (apartado *e*). La superficie química variable de los NCs es responsable de la facilidad de procesado en distintos disolventes y de su incorporación en diferentes matrices orgánicas. Por otra parte, las propiedades de conducción de las películas formadas sólo por NCs son pobres, y es difícil conseguir un contacto eléctrico a NCs individuales debido a su pequeño tamaño. Una excepción de este comportamiento puede observarse, sin embargo, en la demostración de los efectos de bloqueo de Coulomb en transistores basados sólo en electrones que incorporan NCs de CdSe.

Actualmente, existe suficiente acuerdo en admitir que las particularidades de los NCs los hacen materiales atractivos para la fabricación de LEDs híbridos orgánicos/NC con color de emisión altamente saturado, una característica importante para el desarrollo de pantallas planas de gran superficie a todo color. La idea básica que subyace tras los OLEDs basados en NCs es la de alcanzar un ajuste total del color en un único material anfitrión. A pesar de que las moléculas orgánicas cubren todo el espectro visible en términos de longitudes de onda de emisión, el cambio de material requerido para ajustar el color de la emisión puede suponer un cambio radical en las propiedades de transporte de carga y en las características del dispositivo. La ventaja de estos dispositivos híbridos surge de la posibilidad de generar EL espectralmente pura a partir de NCs semiconductores: la EL es ajustable cambiando el tamaño físico sin necesidad de cambiar el producto químico.

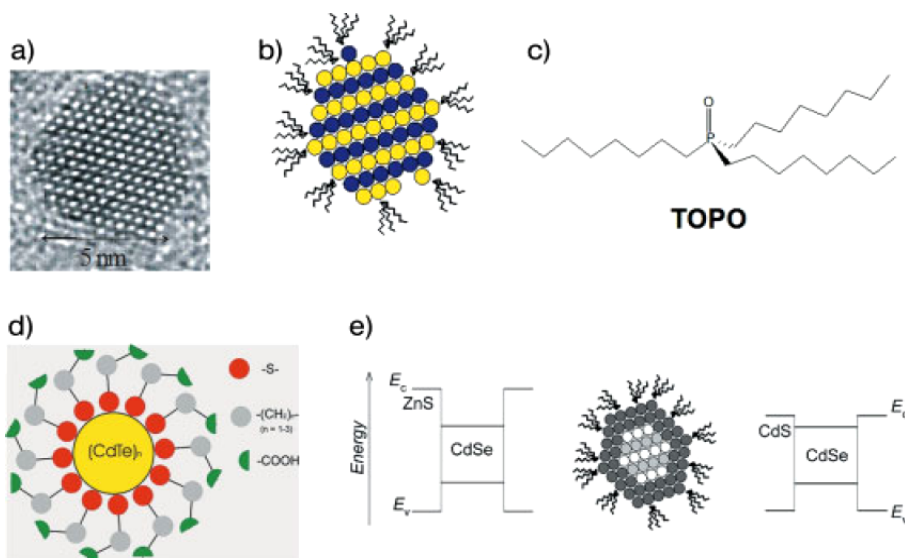
Un objetivo clave de la investigación en OLEDs es, por consiguiente, separar la optimización de las propiedades transporte de carga y de emisión, lo que puede lograrse con ciertos dispositivos híbridos. Mientras que los semiconductores orgánicos son típicamente materiales de transporte de huecos, los sólidos NC muestran generalmente un comportamiento tipo *n* acusado, es decir, conducen preferentemente electrones, lo que hace que ambos tipos de materiales constituyan una elección lógica como pareja. La electroluminiscencia en NC fue observada por primera vez hace quince años y desde entonces ha recibido gran atención (el artículo original sobre LEDs híbridos orgánicos/inorgánicos ha recibido casi un millar de citas). Resulta curioso que los esfuerzos posteriores para emplear y perfeccionar esta tecnología hayan sido pocos,

lejanos y no guarden relación alguna con el aluvión de aportaciones realizadas en el campo de los OLEDs *sólo orgánicos*. Existen, por tanto, muchas posibilidades de investigación en este campo y suficiente potencial para diseñar novedosas estructuras de nanodispositivos.

A nuestro criterio, el mejor modo de obtener una adecuada perspectiva sobre los LEDs híbridos orgánicos/NC consiste en describir separadamente los que trabajan en las regiones espectrales del visible e infrarrojo próximo. Para los que trabajan en la región visible también interesa tratar por separado los compuestos procesados en disolventes orgánicos de los procesados en agua. El componente orgánico de los LEDs híbridos puede ser un polímero conjugado (el caso más común) como el PPV o poli(*p*-fenilvinileno), un polímero no conjugado, como el PVK (polivinilcarbazol) o un material orgánico de pequeña molécula como el Alq₃ (aluminio-tris-(8-hidroxi-quinoleína)).



Fotoluminiscencia dependiente del tamaño para NCs de CdTe sintetizados en agua (rango de tamaños de 2 a 5 nm; las partículas más pequeñas emiten en el verde, las mayores en el rojo; los rendimientos cuánticos son de hasta un 40%).



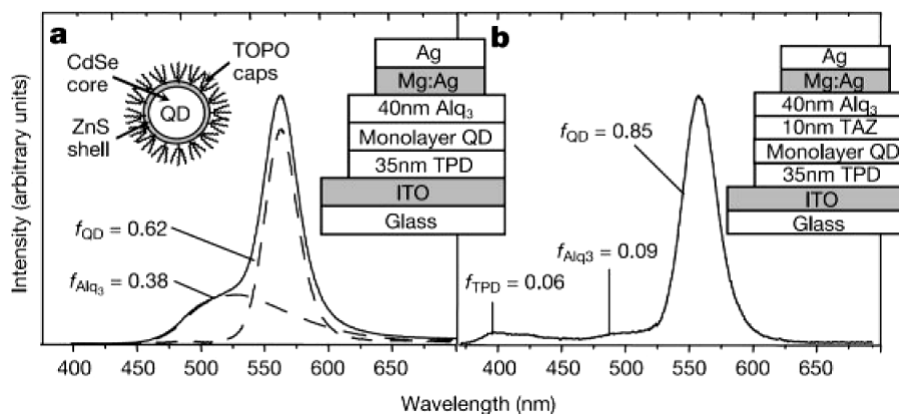
(a) Imagen de alta resolución obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de un NC de CdSe, en la que se puede observar el *core* de cristal semiconductor. (b) Representación esquemática de un NC formado por un *core* semiconductor recubierto por moléculas del ligando óxido de trimetilfosfina, TOPO. (c) Molécula de óxido de trimetilfosfina (TOPO) utilizada como ligando en la síntesis organometálica de NCs de CdSe. (d) Representación esquemática de un NC de CdTe soluble en agua recubierto por moléculas de ácido mercaptúrico de cadena corta. (e) Representación esquemática de un NC *core/shell* y de las estructuras de bandas para los materiales típicos CdSe/ZnS y CdSe/CdS.

Dispositivos en el visible procesados en disolventes orgánicos

Los primeros LEDs híbridos NC/polímero fueron dispositivos bicapa emisores en el verde, que constaban de una fina capa de NCs de CdSe depositada en un soporte conductor con la ayuda de hexanoditiol, y una capa de PPV³⁷². Dispositivos posteriores han sido tipo monocapa, donde los NCs de CdSe se encontraban distribuidos homogéneamente dentro de una capa de PVK (transportador de huecos), que adicionalmente contenía un derivado del oxadiazol (butil-PBD), un buen transportador de electrones³⁷³. Dispositivos más recientes han utilizado NCs de ZnS sintetizados *in situ* en una matriz de poli(acrilato de metilo)-poliestireno (PMA-PS), dopada con tetrafenilbencidina como transportador de huecos³⁷⁴; capas NC de CdSe/ZnS depositadas por *spin-coating* sobre un sustrato de ITO recubierto de PEDOT:PSS³⁷⁵; o ITO/PEDOT:PSS/PVK:NCs de ZnS dopados con Mn/Al³⁷⁶.

Un enfoque distinto presentado por dos grupos del MIT^{377,378} consiste en una estructura tricapa, en el que una monocapa de NCs de CdSe/ZnS (*core/shell*) se coloca entre dos películas orgánicas. En estos dispositivos, la función de luminiscencia de los NCs se aísla de su participación en la conducción de carga, de modo que las películas orgánicas transportan los portadores de carga hasta la vecindad de la monocapa de NCs, desde la que se origina la EL de banda estrecha. Esto difiere de todos los conceptos anteriores, en los que NCs tenían la doble función de transportar los electrones y servir como capa de emisión.

Un diseño interesante, que merece la pena destacar, es el de separación de fases utilizando la autosegregación de NCs rematados con TOPO de las moléculas aromáticas del material transportador de huecos N,N'-difetil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD) (depositados por *spin-coating* desde su mezcla en cloroformo sobre el sustrato de ITO), que conduce a la formación de una monocapa de NCs sobre una película de TPD de 35 nm de espesor. Para la fabricación del dispositivo final, se depositan a continuación, por evaporación térmica, capas de 3-(4-bifenil)-4-fenil-5-tert-butilfenil-1,2,4-triazol (TAZ), Alq₃ y un electrodo de Mg/Al. La función del TAZ es bloquear los huecos y confinar los excitones, dando lugar a una banda de emisión más estrecha con contribuciones más bajas de la EL del TPD y del Alq₃, en comparación con dispositivos análogos sin el TAZ (figura inferior). La eficiencia cuántica externa del dispositivo es aproximadamente un 50% más alta con el TAZ. A 125 mA/cm², la luminosidad del dispositivo tricapa es de 2000 cd/m² (es decir, 16 cd/A), unas 25 veces superior a cualquiera de los LEDs híbridos anteriores³⁷⁹.



Estructuras y espectros EL para dos dispositivos tricapa (con y sin capa de TAZ).

Dispositivos en el visible procesados en soluciones acuosas

Los NCs sintetizados en soluciones acuosas pueden ser diferentemente cargados, llevándolos a un pH específico merced a los grupos funcionales libres de las moléculas ligando (principalmente $-\text{COOH}$ o $-\text{NH}_2$ en el caso de tioácidos y tioaminas). Esto permite el procesado de los NCs siguiendo el enfoque de ensamble capa por capa³⁸⁰. Esta técnica, basada en la adsorción alternativa de especies cargadas opuestas, fue originalmente desarrollada para pares de polielectrolitos cargados positiva y negativamente, bien aislantes³⁸¹ o conductores³⁸², y fue posteriormente extendida para el ensamble de NCs enlazados por polímeros. La metodología es muy general y produce películas de alta calidad sobre grandes superficies de forma prácticamente independiente del sustrato o los materiales de los NCs, y con control de espesores y composiciones.

El primer LED híbrido basado en NCs hecho por ensamble capa por capa se recoge en [383]. Fue construido a partir de 20 dobles capas alternadas de un precursor del PPV (pre-PPV) y NCs de CdSe rematados con ácido tioláctico, seguido de una conversión térmica del pre-PPV a PPV. El dispositivo emitía luz blanca procedente principalmente de la recombinación en los NCs, que actúan como trampas de carga, con un voltaje de funcionamiento de 3.5-5 V y una eficiencia cuántica externa del 0.0015%. En un artículo posterior del mismo grupo³⁸⁴ se comparaban los dispositivos monocapa basados en NCs de CdSe utilizando polímeros conductores (PPV) o no conductores (poli(clorhidrato de alilamina) o PAH) y se demostraba la posibilidad de construir LEDs bicapa estructurados verticalmente de NCs de CdSe/PAH - PPV/PAH. Estos dispositivos mostraban una emisión predominante bien desde el PPV (preferentemente transportador de huecos) o bien desde los NCs de CdSe (preferentemente transportadores de electrones), dependiendo de la polaridad del campo aplicado y de la posición efectiva de la zona de recombinación. Se vio que el tiempo de vida de la emisión del PPV en el dispositivo bicapa aumentaba considerablemente, lo que puede deberse al consumo de las trazas de oxígeno por los NCs de CdSe. Es interesante destacar el hecho de que el CdSe puede fijar oxígeno por enlaces no saturados (*dangling bonds*) en su superficie puede resultar beneficioso en dos sentidos. Primero, los NCs pueden ayudar a reducir el nivel de oxígeno en semiconductores orgánicos, perjudicial para el funcionamiento, y segundo, el oxígeno molecular puede conducir a una mejora considerable en la eficiencia de la fluorescencia de los NCs debido a una neutralización más eficiente tras cualquier acontecimiento de carga fotoquímica indeseado³⁸⁵.

Se ha obtenido EL de diferentes colores (desde el verde hasta el rojo) a partir de LEDs híbridos construidos a partir de capas alternadas de NCs de CdTe (con una distribución bimodal de tamaños y terminaciones en ácido tioglicólico) y policloruro de dialildimetilamonio (PDDA)³⁸⁶. Las emisiones se han producido para densidades de corriente de 10 mA/cm² y voltajes de operación excepcionalmente bajos de 2.5-3.5 V (es decir, justo superiores al *bandgap* de los NCs de CdTe) y resultan dependientes del espesor de la película (lo que es indicativo de una inyección de corriente dependiente del campo). El transporte de carga en estos dispositivos puede ser considerado como un transporte a saltos (*hopping*) entre NCs, que actúan como material transportador de electrones controlado por un campo eléctrico externo. Alternativamente al PDDA, se ha utilizado PPV como matriz³⁸⁷. NCs de CdTe también han sido incorporados a películas preformadas de polianilina electroquímicamente polimerizada mediante empapado (*soaking*)³⁸⁸. Otra posibilidad es la deposición electroquímica de polipirroles desde solución acuosa dentro de los poros de películas de NCs de CdTe obtenidas mediante *drop-cast*³⁸⁹. Ambas configuraciones conducen a emisión para voltajes umbral de 2.5-3 V.

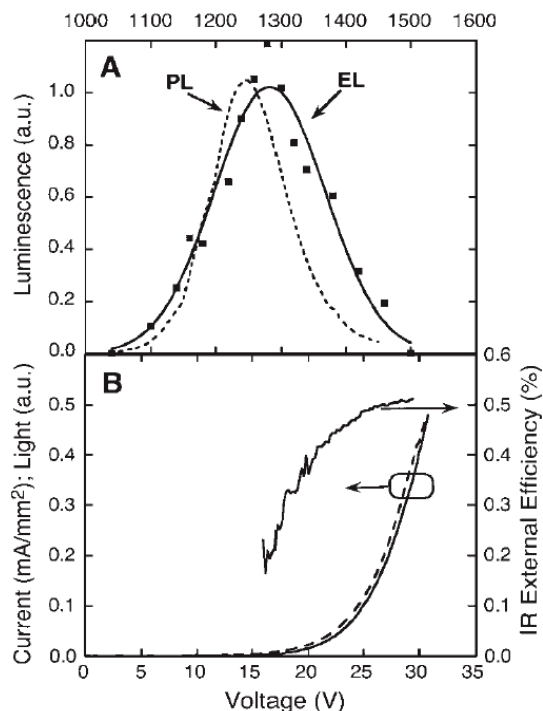
Dispositivos en el infrarrojo

Debido a las limitadas opciones para la elección de polímeros y colorantes orgánicos que emitan en el rango de las ventanas de telecomunicaciones (1.3 y 1.55 μm), el uso de NCs emisores en el infrarrojo cercano (NIR) en LEDs híbridos proporciona una posibilidad de aplicación particularmente atractiva. El primer artículo sobre estos dispositivos apareció en el año 2002 y presentaba dispositivos con una sola capa mixta³⁹⁰. Se trataba de materiales compuestos de NCs de InAs/ZnSe (*core/shell*) y un polímero conductor – bien poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV) o poli[9,9-dehexilfluorenil-2,7-diil-co-/1,4-{benzo-[2,1',3]tiadiazol}] (F6BT)- depositados mediante *spin-coating* a partir de soluciones de tolueno. Los dispositivos mostraban una emisión ancha en el rango de 1.3 μm , atribuida al espectro heterogéneamente ensanchado del conjunto de NCs de diferentes tamaños, con un voltaje de funcionamiento umbral bastante alto (15 V) y una eficiencia cuántica externa considerable de casi un 0.5% para voltajes de operación elevados. El voltaje de encendido aumentaba al aumentar la fracción en volumen de NCs en el polímero, lo que es consistente con el *atrapamiento* de carga en los NCs y por tanto el transporte limitado por atrapamiento en la mezcla. El apagamiento de tanto la PL como la EL en la matriz de polímero anfitrión, sin embargo, también indica un posible papel de transferencia de energía del polímero anfitrión a los NCs.

En un informe posterior, se muestra que los espectros EL de dispositivos monocapa basados en la mezcla de NCs de PbS con MEH-PPV o poli(2-(6-ciano-6'-metilheptiloxi)-1,4-fenileno) (CN-PPP) son potencialmente ajustables en todo el rango de 1000 a 1600 nm³⁹¹. La intensidad de la EL de los NCs de PbS rematados con octilamina (8 átomos de carbono en la cadena) fue mucho más alta que la aquellos rematados con ácido oleico (18 átomos de carbono en la cadena), lo que se explica por la supresión de bien la transferencia de energía de Förster o bien la transferencia directa de portadores del polímero a los NCs en el caso de ligandos más largos.

Dispositivos monocapa basados en la mezcla de un poli(*para*-fenileno) de tipo escalera metil sustituido (MeLPPP) y NCs de HgTe sintetizados en agua y transferidos a tolueno, cuya longitud de onda de emisión es ajustable desde 900 nm a 2000 nm cambiando el tamaño de los NCs, han sido fabricados por *spin-coating* a partir de soluciones de tolueno, empleando electrodos de ITO y Al³⁹². Muestran tanto emisión verde-azulada desde el MeLPPP como emisión en el infrarrojo cercano desde los NCs de HgTe, esta última a partir de un voltaje de 10 V y con una eficiencia cuántica del dispositivo sin optimizar del 0.001%.

Partiendo de los avances en LEDs híbridos basados en NCs con tres capas que trabajan en el visible, se han presentado OLEDs en el infrarrojo cercano con una capa de NCs de PbSe entre dos películas orgánicas³⁹³. La fabricación es análoga a la de los LEDs basados en CdSe/ZnS para el rango visible, utilizando el proceso de auto-segregación de los NCs de PbSe (rematados con ácido oleico) de las moléculas orgánicas transportadoras de huecos de TPD o 4,4-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino]bifenil (*a*-NPD) en cloroformo. La capa de transporte de electrones de Alq₃ y/o batocuproina fue depositada mediante evaporación térmica. El espectro EL en el infrarrojo cercano es ajustable entre 1.33 y 1.56 μm , cambiando el tamaño de los NCs de PbSe entre 4 y 5 nm, con un FWHM menor de 160 nm. La eficiencia cuántica externa, del 0.001%, se ve limitada tanto por la reducida eficiencia cuántica PL de los NCs de PbSe con empaquetamiento compacto en estado sólido como por la superposición no optimizada de espectros de los componentes orgánicos y NCs emisores en el NIR.



(A) Espectro PL de los NCs de InAs/ZnS en solución (línea punteada) y el espectro EL del LED híbrido de NCs de InAs/ZnS con MEH-PPV (línea sólida y cuadrados). (B) Corriente (línea punteada), luz (línea sólida) y eficiencia cuántica externa (línea sólida, eje derecho) del LED híbrido en función del voltaje aplicado.

Consideraciones finales

La investigación en LEDs híbridos orgánicos/NCs semiconductores ha logrado un considerable desarrollo en la última década, con mejoras de más de dos órdenes de magnitud en la eficiencia cuántica externa y proporcionando emisión de color altamente saturado. A pesar de que las eficiencias de estos dispositivos son aún un orden de magnitud menores que los de sus homólogos totalmente orgánicos, hay una serie de ventajas potenciales asociadas a los dispositivos basados en NCs, que de seguro serán el campo de futuras investigaciones. Está disponible una variedad de configuraciones de dispositivos, incluyendo la prometedora arquitectura *sandwich* con una monocapa única de NCs que actúan exclusivamente como emisores. Se esperan mejoras de estos dispositivos, sobre todo en la optimización de la inyección de carga y del transporte. Nuevos conceptos están siendo explorados, como la arquitectura *current-in-plane* con una configuración lateral de los electrodos basada en el *electronic-tunneling* a través de una capa de metal mesoscópica con NCs semiconductores embebidos³⁹⁴. Los LEDs híbridos que emiten en el NIR pueden resultar muy competitivos frente a los LEDs totalmente orgánicos, que son difíciles de fabricar en el infrarrojo. La combinación de la posibilidad de ajustar las propiedades espectrales en función del tamaño de la partícula con un fácil procesamiento y las beneficiosas propiedades de transporte de carga asociadas a la parte orgánica han demostrado ya lo provechoso que puede resultar esta asociación de las ciencias de materiales orgánica e inorgánica. Una vía de investigación particularmente prometedora es el amplio espectro de funcionalidades alcanzables mediante un ajuste de los ligandos de la superficie de los NCs. Un enfoque elegante para lograrlo es el encerrar los NCs en complejas estructuras dendríticas, orgánicas, con forma estrellada; o incluso sintetizar los NCs directamente en nanoreactores dendríticos^{395,396,397,398,399}. Puesto que los

dendrímeros por sí solos son materiales muy prometedores para aplicaciones de pantallas, el alto grado de control de la procesabilidad que puede alcanzarse con la funcionalización con dendrímeros de NCs semiconductores promete que tanto el posicionamiento vertical como lateral de los NCs en los OLEDs puede mejorar dramáticamente. La impresión con microcontactos (*microcontact printing*) de NCs funcionalizados con dendrímeros ha sido demostrada recientemente⁴⁰⁰. Puesto que esta es una tecnología clave en OLEDs, es sólo cuestión de tiempo que se desarrollen *displays* pixelados a color impresos por microcontacto basados en la tecnología híbrida orgánica/inorgánica.

Fabricación y procesamiento de los OLEDs

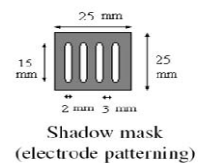
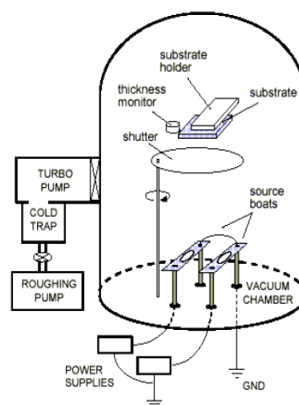
3.1. Técnicas de fabricación de OLEDs de pequeña molécula

3.1.1. Deposición en fase vapor y epitaxia de haz molecular

Los OLEDs de pequeña molécula se fabrican evaporando el material y condensando los vapores sobre la superficie dónde se quiere formar la película. La evaporación se debe realizar a alto vacío si se quiere tener control sobre la pureza del material depositado y que este no reaccione con el oxígeno del aire. Los equipos instrumentales se clasifican en: equipos de evaporación, si el vacío es del orden de 10^{-7} a 10^{-8} mmHg; y en equipos de epitaxia de haz molecular, si el vacío es de 10^{-11} a 10^{-10} mmHg.

Deposición en fase vapor

Esta técnica está basada en la formación de un vapor del material que se pretende depositar en capa delgada. Para ello, el material en forma de sólido es sometido bien sea a un proceso de calentamiento hasta la evaporación (*evaporación térmica*) o bien se “pulveriza” mediante un bombardeo intenso con partículas cargadas en forma de iones (bombardeo catódico o *'sputtering'*). En este último caso, los iones proceden de una descarga eléctrica entre dos electrodos en forma de plasma, utilizando un gas generalmente inerte (argón). También es posible bombardear la muestra con un haz de iones procedentes de una fuente externa de iones. Esta última técnica permite variar la energía y la intensidad de los iones que alcanzan la superficie del material a depositar.



Source boat: W, Mo → high melting point (ca 3000K)

Evaporador térmico a vacío

Epitaxia de haz molecular (EHM ó MBE)

Es un proceso de alto vacío que usa la evaporación para producir un haz térmico de moléculas, que se depositan en el sustrato calentado. El término epitaxia se refiere a que la estructura cristalina del material que se deposita está determinada por la estructura cristalina del sustrato, y el término haz molecular se refiere a que con las presiones tan reducidas a las que se trabaja, la deposición es molécula por molécula o átomo por átomo. Este proceso da lugar a una gran pureza. Además, como las películas se forman capa atómica a capa atómica, es posible obtener un buen control de los perfiles de dopado. Por desgracia, esta técnica sufre de velocidades de crecimiento relativamente bajas en relación con otras técnicas de deposición de películas.

Requisitos para la deposición en fase vapor de materiales orgánicos

A continuación se recogen algunos de los requisitos que las propiedades de los materiales deben satisfacer para poder ser utilizados con esta técnica:

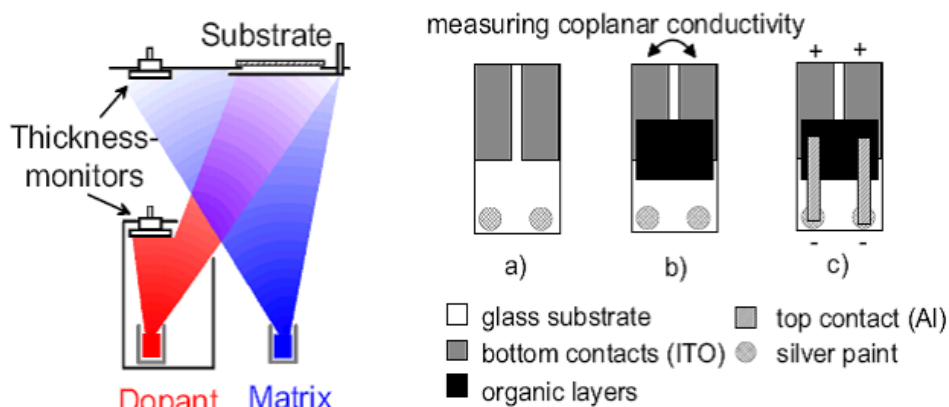
- El material orgánico debe poder evaporarse sin descomposición durante el proceso de fabricación. El rango de temperaturas usual para llevar a cabo la deposición se extiende de 150 °C a 450 °C. Otros factores son la presión de vacío, la geometría fuente a sustrato, y la tasa de deposición requerida.
- El material orgánico, una vez depositado, debe formar películas de alta calidad, libres de defectos y con espesor controlado (normalmente entre 5 y 200 nm).
- Las películas deben ser estables durante largos periodos. Algunos materiales, especialmente los de T_g baja, pueden cristalizar indeseablemente pronto^{401,147}. La cristalización resulta acelerada cuando se eleva la temperatura de la película durante el funcionamiento del dispositivo^{402,403,404}. Por consiguiente, es deseable una T_g por encima de 85 °C.

La morfología de las películas orgánicas puede ser monitorizada utilizando diferentes tipos de microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica y técnicas de perfilado superficial. Es preciso indicar que la pureza del material es de importancia crucial para lograr emisión y transporte de carga eficientes y una buena vida media del dispositivo.

3.1.2. Preparación de OLEDs en un sistema de alto vacío en cámara sencilla

El sistema consta de una cámara sencilla de alto vacío, HV, a una presión base de alrededor 2×10^{-6} mbar, creada por una combinación de bombas de paletas rotatorias y lubricación por aceite y de bombas turbo moleculares. Puede estar equipado con hasta 4 fuentes de evaporación (para materiales orgánicos o metales) y una fuente más para material dopante. Los materiales orgánicos se subliman en vacío desde crisoles de sílice fundida calentados por filamentos de wolframio. El cátodo metálico se evapora desde un filamento de wolframio. El sistema tiene que ser ventilado para cambiar muestras y material del cátodo. Las capas dopadas se preparan por *co-evaporación* (como se muestra en la figura). Las velocidades típicas de evaporación de materiales orgánicos son de 1-2 Å/s para la matriz y, dependiendo de la relación de dopado, por debajo de 1-2 Å/min para el material dopante. Las velocidades y espesores de capa se controlan por osciladores de cuarzo junto con unidades de control de Leybold-Inficon (UL 500 Dry Helium Leak Detector). Para medir las velocidades de matriz y dopante de modo independiente, se coloca un monitor de espesores a una corta distancia de la fuente de

dopantes (solo “visible” por la fuente de dopantes), y un segundo monitor cerca de la posición de la mezcla. Los factores de geometría se determinan por un ensayo de evaporación con un tercer monitor de espesores en el lugar de la muestra. Las distancias muestra-fuente se encuentran en el intervalo de 15-25 cm y son más grandes que el diámetro de la muestra (15x15 mm) para asegurar, así, que el espesor de material recubre ampliamente el área de muestra. Normalmente, se requiere un tiempo de espera superior a 15 minutos entre la evaporación de capas consecutivas.



A la izquierda: vista esquemática del método de co-evaporación para fabricar capas orgánicas dopadas. *A la derecha:* Etapas de geometría y preparación de muestras OLED tipo *sandwich*: a) sustrato con contactos estructurados (ITO) en la parte inferior, b) después de la evaporación de las capas orgánicas, c) con contactos en la parte superior (Al en este caso). El solapamiento de los contactos superiores e inferiores determina el área activa del OLED. El sustrato vítreo es montado dentro de un portador de muestra de Teflón, que en el caso del sistema UHV puede ser transferido entre cámaras diferentes.

Las densidades se calculan, según el caso, a partir de la estructura cristalina y de las masas molares, o por una medida de espesor independiente vía medidas absorción/reflexión en un espectrofotómetro (por ejemplo, un Shimadzu UV-3100). Para calcular una relación de dopado molar a partir de valores de espesores nominales medidos con los monitores de espesor de cuarzo, se supone una densidad ficticia para el dopante, concretamente la densidad de la matriz corregida por la relación de masas moleculares.

El comportamiento eléctrico y óptico de las muestras de OLEDs se determina *in-situ*. Por consiguiente, los cuatro contactos eléctricos de muestreo se conectan *in-situ*, vía pinzas de molibdeno o acero inoxidable, a una unidad de medida de fuente (Keithley SMU 236), permitiendo preparar dos muestras completas sobre un mismo sustrato. La intensidad luminosa se mide con un fotodiodo calibrado con amplificador integrado (Laser Components LCI-5UV). La calibración se realiza con una termopila de sensibilidad conocida y una lámpara halógena calibrada espectralmente. El fotodiodo puede moverse con un ajuste fino hasta situarse exactamente encima de la muestra de OLED. Debido a los dos contactos base sobre el sustrato, la conductividad planar de la primera capa orgánica sobre el sustrato conductor puede medirse durante su evaporación (ver figura anterior). Las áreas de dispositivo típicas son de 2 mm².

3.1.3. Preparación de OLEDs en un sistema de ultra alto vacío en cámara múltiple

Ventajas del sistema multicámara (cluster-tool)

Debido a las restricciones presentadas por los sistemas de preparación a alto vacío con cámara sencilla en aspectos de número de posibles fuentes de operación y necesidad de ventilar el sistema después de cada muestra preparada, se ha hecho necesario un nuevo y más extenso sistema de vacío. El que va a ser descrito ha sido construido por BESTEC GmbH, Berlín, Alemania.

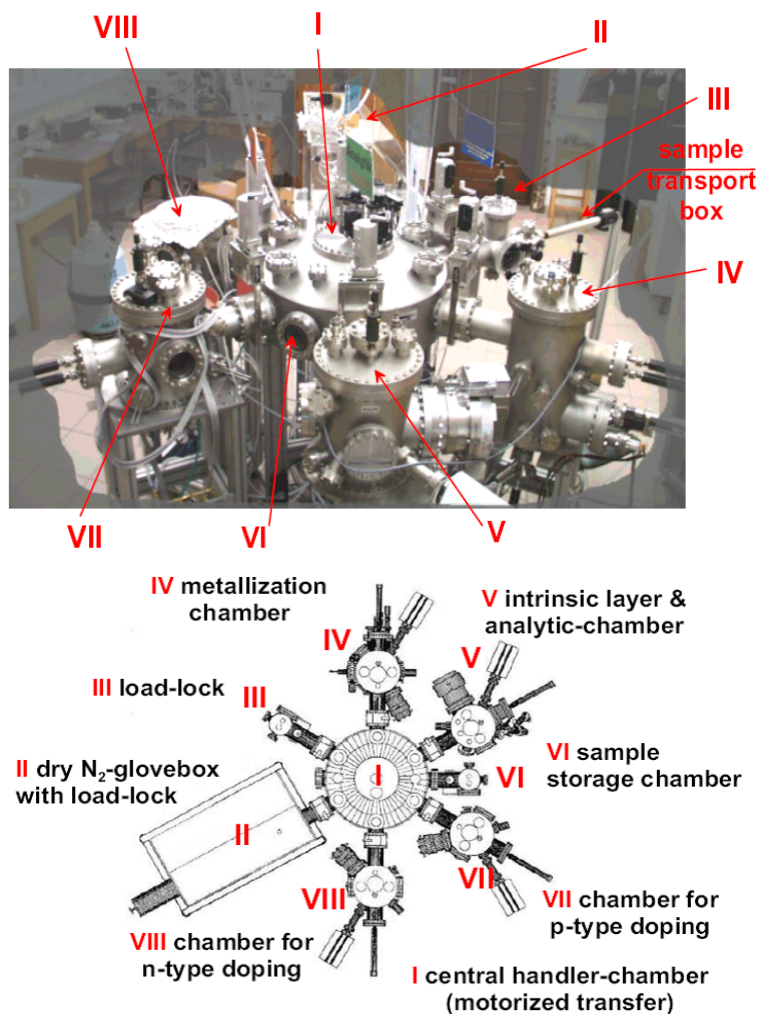
Las ventajas de este sistema de ultra alto vacío en cámara múltiple son las siguientes:

- La principal ventaja radica en la posibilidad de preparar capas *p*-dopadas, *n*-dopadas y de metalización en diferentes cámaras sin romper el vacío. Esto previene que se mezclen los dopantes, lo que pudiera reducir drásticamente la eficiencia y hacer imposible la reproducibilidad de los experimentos. Adicionalmente, pueden conseguirse estructuras más complejas.
- Debido a la posibilidad de transferir el portador de muestra (fabricado en teflón o cerámica) dentro de los *load-locks* (pequeñas cámaras de vacío que pueden ser ventiladas y re-evacuadas rápidamente), las cámaras de evaporación sólo necesitan ser ventiladas en caso de rellenado de las fuentes con materia prima). Esta prestación abre la posibilidad de desgaseificar todas las fuentes (y de este modo purificar el material orgánico) un tiempo suficientemente largo antes de fabricar la primera capa orgánica. Adicionalmente, la muestra puede ser transferida en nitrógeno seco al interior de una *glove box*, pudiendo ser allí encapsulada para conseguir un dispositivo estable al aire (con lo que éste podría trabajar en aire durante un largo tiempo o ser investigado por otras técnicas experimentales).
- Puesto que cada cámara puede trabajar independientemente, el sistema se presta a que varios usuarios lleven a cabo sus preparaciones y medidas al mismo tiempo.

Montaje del sistema multicámara

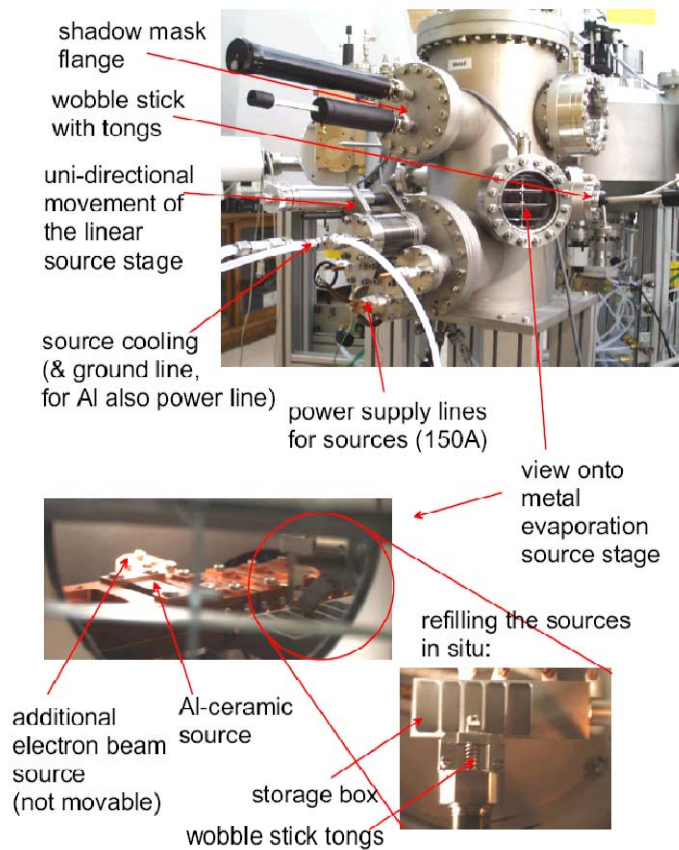
El montaje del sistema de ultra alto vacío acoplado (equipo multicámara o *cluster-tool*) aparece esquematizado en la figura siguiente.

Todas las cámaras se disponen alrededor de una cámara manipuladora central (I), responsable de la transferencia del portador de muestra desde y a todas las cámaras. La anchura de los tubos de transferencia es de 100 mm, permitiendo tamaños de muestra de 1x1 pulgadas. Las muestras se montan sobre portadores cerámicos o de teflón que tienen terminales de conexión para facilitar las conexiones eléctricas en el interior de los sistemas de vacío. Los portadores de muestra pueden ser introducidos dentro del sistema vía dos esclusas/compuertas de carga (*load locks*). Una se localiza dentro de una *glove box* en nitrógeno seco (II). La otra (III) está conectada a una caja de transporte de muestras para la transferencia de muestras a otro sistema de vacío sin romper el vacío. Las cuatro cámaras externas están dedicadas a la preparación de la muestra: una para las capas metálicas (IV), una para capas (no dopadas) intrínsecas (V), una para capas orgánicas dopadas tipo-*p* (VII) y una para capas orgánicas dopadas tipo-*n* (VIII). La cámara VI difiere de las cámaras V, VII y VIII en el diseño de las fuentes de evaporación.

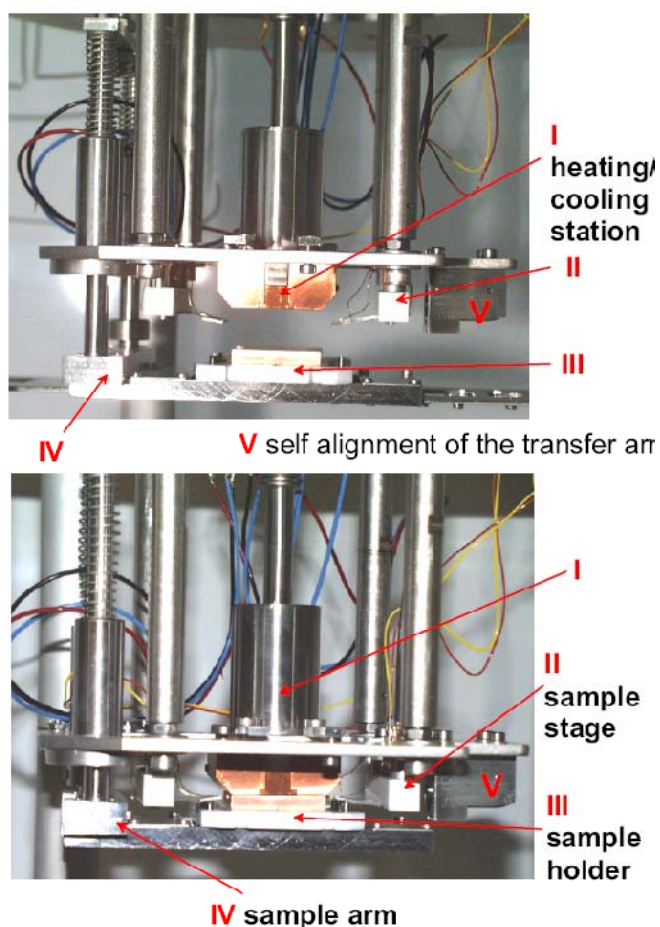


Fotografía (*arriba*) y vista esquemática (*parte inferior*) del conglomerado instrumental diseñado para la preparación de dispositivos orgánicos multicapa. Se indica la finalidad de cada cámara.

Las 6 fuentes de evaporación metálica son 4 evaporadores de cazoleta o naveta (*boat-evaporators*) de wolframio calentado eléctricamente, 1 evaporador cerámico para fundir y evaporar Al y 1 evaporador de haz electrónico. Las cazoletas pueden ser rellenas *in-situ* a partir de una caja de almacenamiento de material por medio de un manipulador. Los cuatro evaporadores orgánicos de las cámaras V, VII y VIII están colocados en tubos refrigerables de 4 cm de diámetro y pueden ser cambiados y rellenos fácilmente, rompiendo el vacío de sólo una cámara. En las cámaras IV, V, VII y VIII, el portador de muestra puede ser conectado a alimentaciones eléctricas y termopares vía contactos de resorte (*spring contacts*). Adicionalmente, puede ser conectado a una estación de calentamiento/enfriamiento al objeto de permitir controlar la temperatura de la muestra entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$. También es posible conectar un espectrómetro de masas a todas las cámaras de evaporación. Además, la cámara de metalización (IV) puede estar equipada con un fotodiodo calibrado (por ejemplo, un Hamamatsu S1227-33BQ) conectado a una unidad amplificadora. Este sistema permite la toma de medidas *in-situ* de salida luminosa (*light-output*) después de la preparación de una muestra OLED. La cámara VI se utiliza como cámara de almacenamiento, pudiendo albergar hasta 8 muestras. El sistema es bombeado por una combinación de bombas de diafragma (*diaphragm backing pumps*) libres de aceite y bombas principales turbo-moleculares para conseguir una presión base de 5×10^{-9} mbar.



Vista de la cámara metálica y detalles de la fuente de evaporación metálica. El dispositivo global puede moverse para alinear el evaporador metálico bajo la platina de muestra. Las fijaciones de las 4 fuentes de evaporación (*cazoletas* de tungsteno para Au, Ag, Mg, LiF u otros) están refrigeradas. En el caso del evaporador de Al (una *cazoleta* cerámica), ambos contactos de fijación están refrigerados con agua para prevenir daño térmico. Las *cazoletas* de evaporación metálica pueden ser rellenas *in situ* a partir de una caja de almacenamiento vía un manipulador de muestras (*wobble stick*).



Parte superior: Platina de muestra (*sample stage*) de la cámara de evaporación (mostrada *ex situ*) antes de que la muestra sea conectada eléctrica y térmicamente a la platina y a la estación de calentamiento/enfriamiento (calentamiento por lámparas halógenas apantalladas; enfriamiento por flujo de nitrógeno líquido a través del bloque de acero inoxidable)

Parte inferior: después de la conexión, habiéndose movido hacia arriba la platina de muestra. El portador de muestra es transferido vía un brazo manipulador (no mostrado) localizado en la cámara de manipulación, que está autoalineado en V. La conexión eléctrica se realiza mediante pinzas de muelle montadas en la platina de muestra y un terminal de conexión en el portador de muestra. La conexión térmica puede ser mejorada utilizando un compuesto eutéctico de galio-indio que optimiza el contacto térmico entre el bloque de cobre montado sobre la estación de calentamiento/enfriamiento y el bloque de cobre firmemente conectado a la muestra a calentar/enfriar. La platina de muestra también presenta máscaras ajustables para la evaporación de capas orgánicas o metálicas.

Preparación de OLEDs en el sistema multicámara

Básicamente, el modo de preparar muestras-OLED difiere de lo visto para el sistema de alto vacío en cámara sencilla en los siguientes aspectos:

- Los sustratos ITO se calientan a 120 °C durante una noche. Después permite que se enfríen hasta aproximadamente 30 °C antes de evaporar la primera capa orgánica.
- Todas las fuentes orgánicas se mantienen a temperaturas por encima de 150 °C al menos una noche antes de fabricar la primera capa orgánica. Esto reduce el contenido de agua de los materiales orgánicos. Adicionalmente, debido al hecho de que las cámaras de evaporación son raramente ventiladas, la pureza del

material resulta aumentada por almacenamiento a vacío. Materiales emisores, como por ejemplo el Alq_3 , se almacenan en un sistema de alto vacío entre su purificación por gradiente de sublimación y la introducción del material en la *cluster-tool*.

- La presión base de las cámaras de evaporación es de entre 5×10^{-9} mbar y 1×10^{-8} mbar.
- El utilizar el nuevo diseño de portador de muestra permite trabajar con 3 muestras sobre un sustrato.
- Se utilizan fuentes de evaporación para materiales orgánicos que tienen una exactitud de temperatura mayor. Esto se consigue por utilización bien de un crisol de grafito calentado por filamentos de wolframio externos o utilizando crisoles de cuarzo con un pequeño agujero en la parte superior dentro de una lámina de wolframio calentado eléctricamente. La idoneidad de estas fuentes de alimentación resulta probada por el hecho de que materiales como el Alq_3 se evaporan sin dejar residuos en los crisoles.
- Durante la preparación de una muestra, el portador de muestra se transfiere desde la cámara VII (capas HTL dopadas tipo-*p*) a la cámara V (capas de bloqueo intrínseco) y más tarde a la cámara VIII (capas emisoras y capas de transporte de electrones dopadas tipo-*n*). Finalmente, los contactos superiores son evaporados en la cámara IV, donde también se realizan las medidas de electroluminiscencia y corriente-voltaje.



Nuevo evaporador de compuestos moleculares



Vista del equipamiento simplificado para deposición de capas orgánicas en la fabricación de OLEDs.

3.1.4. Encapsulado

Una cuestión clave para el éxito comercial de los OLEDs es la estabilidad del dispositivo tanto durante el almacenamiento como en funcionamiento. Entre las causas de degradación podemos incluir la migración de indio desde el ánodo de ITO⁴⁰⁵, la inestabilidad morfológica de los materiales orgánicos⁴⁰⁶, la acumulación de carga fija en el dispositivo⁴⁰⁷, el deterioro de los electrodos y la formación de puntos oscuros no emisores^{408,409,410}. No obstante, los principales factores que contribuyen al mal funcionamiento de los OLED son el agua y el oxígeno, si bien su efecto deletéreo puede ser minimizado por el encapsulado de los dispositivos. Este suele llevarse a cabo en condiciones de atmósfera inerte (nitrógeno o argón) dentro de una cámara de flujo laminar (*glove box*): se adhiere una lámina de vidrio o plástico al sustrato del dispositivo utilizando una resina epoxi sometida a tratamiento por UV⁴⁰⁸, complementándolo con un polvo en el interior que absorba la humedad que se difunda a través del adhesivo (CaO o BaO), y alternando capas orgánicas y orgánicas que dificulten la penetración del oxígeno y la humedad⁴¹¹. Este tipo de sellado resulta caro y no es viable para producción en masa.

Entre las últimas consecuciones importantes podemos destacar los alcanzados por el equipo del Georgia Technology Research Institute (GTTRI) liderado por Tong, que en abril de 2008, presentaban una barrera de película delgada de oxinitruro de silicio (SiON) fabricada mediante deposición asistida por iones (que utiliza iones reactivos para depositar una película de alta densidad libre de defectos sobre la superficie del OLED). Este método, además de resultar mucho más barato, es apto para la fabricación en masa.

Otro gran avance, también presentado a finales de abril de 2008, proviene del Instituto de Ingeniería y Desarrollo de Materiales (IMRE) de la A*STAR (Singapore's Agency of Science, Technology and Research). Esta nueva técnica de encapsulado mejora por un factor 1000 la eficacia de protección frente a la humedad frente a cualquiera de las tecnologías disponibles en el mercado, según el UK Centre for Process Innovation. Esta tecnología se basa en resolver el "efecto poro" taponando los defectos en las películas de óxido utilizadas como barrera usando nanopartículas. Esto reduce el número de capas barrera necesarias en la fabricación del encapsulado a sólo dos: capas de óxido y capas de sellado por nanopartículas (que desempeñan una doble función: sellar los defectos y reaccionar de forma activa con el oxígeno y la humedad, reteniéndolos de forma muy efectiva y logrando satisfacer los requisitos más exigentes para dispositivos orgánicos de sustrato flexible con tasas de transmisión de vapor inferiores a 10^{-6} g/m²/día).

3.2. Técnicas de fabricación de OLEDs de polímero: revestimiento por rotación, Langmuir-Blodgett y técnicas basadas en impresión

3.2.1. Revestimiento por rotación (*spin coating*)

Consiste en hacer gotear la solución sobre el sustrato y someter a una rotación controlada para conseguir un revestimiento fino y homogéneo de aquella sobre el sustrato.

Concentration

Evaporation rate $e = C \cdot \sqrt{\omega}$

$$h_f = c_0 \cdot \left(\frac{e}{2 \cdot (1 - c_0) \cdot K} \right)^{\frac{1}{3}}$$

η : viscosity

$$K = \frac{\rho \cdot \omega^2}{3\eta}$$

ρ : fluid density

ω : rotation rate

Etapas del proceso de revestimiento por rotación y fórmula de cálculo

3.2.2. Técnica de Langmuir-Blodgett

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) permite depositar, sobre soportes sólidos, películas ultrafinas de hasta una molécula de espesor. Mediante esta técnica pueden transferirse compuestos que previamente puedan ser retenidos en la interfase aire-agua. Además, pueden transferirse secuencialmente sobre el mismo soporte películas de diferente naturaleza.

Instrumentación:



Balanza de Langmuir modelo 661, para la deposición de películas ultrafinas, del fabricante Nima.

3.2.3. Tecnologías de fabricación basadas en impresión

Estas técnicas de fabricación ofrecen una productividad sustancialmente mayor que las técnicas basadas en deposición en estado vapor: permiten velocidades 1000 veces mayores y generalmente requieren inversiones en equipamiento mucho menores y mano de obra menos especializada, con la consiguiente reducción de costes. La contrapartida es una menor resolución y pureza del material, que no resultan de excesiva importancia para muchas aplicaciones electrónicas.

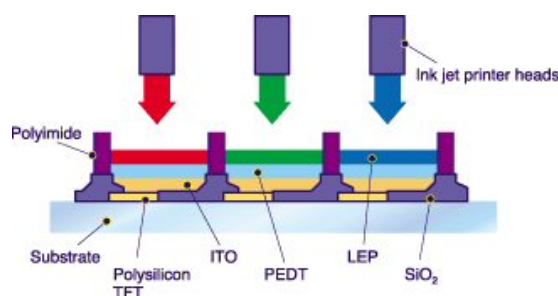
En los siguientes apartados se analizan varias tecnologías basadas en impresión: inyección de tinta (*ink-jet*)^{412,413}, serigrafiado (*screen printing*)^{414,415}, impresión *offset*, flexografía y huecograbado. La impresión por inyección de tinta y el serigrafiado utilizan superficies con permeabilidad selectiva donde la tinta de impresión o, en nuestro caso, la solución de polímero a depositar, pasa a través de aperturas en una superficie, un cabezal de impresión o una pantalla. La impresión por flexografía y huecograbado utilizan la topografía de la superficie de forma que el fluido impresor permanezca en la parte más alta o en la más baja. En la impresión por *offset* el mecanismo utilizado se basa en un cambio de las condiciones superficiales, por ejemplo de las fases hidrofóbica e hidrofílica.

Impresión por chorro de tinta (ink jet printing)

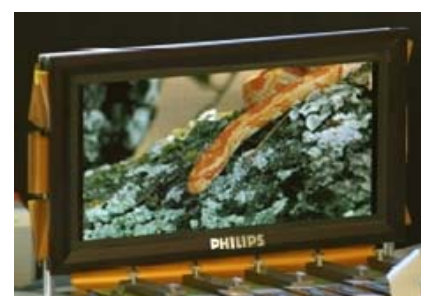
Se basa en la impresión de los materiales orgánicos como si fuesen puntos de tinta en un papel, o sea, depositando pequeñas gotas de líquido en posiciones bien definidas. Constituye, pues, una opción atractiva para dispositivos como pantallas a todo color, en los que los píxeles tienen que estar perfectamente alineados. En estos dispositivos, la luz RGB se genera a partir de diferentes materiales que emiten los componentes rojo, verde y azul apropiados. La clase de materiales que se adapta mejor a este propósito son los polifluorenos por sus especificaciones de color y características de viscosidad.

Se trata de una tecnología que puede ser utilizada en condiciones atmosféricas, por lo que a su alta calidad se añade el bajo coste de fabricación. Para lograr la alta precisión requerida, se han desarrollado procesos que determinan las cantidades exactas de polímero líquido que debe liberar la impresora en cada posición, además de garantizar la correcta impresión independientemente del tipo y grosor de sustrato y el tipo de polímero empleado.

Este sistema de impresión no ofrece ventajas con respecto al grabado o la impresión *offset* en términos de velocidad o resolución, pero es significativamente más fácil de aplicar, por lo que viene siendo utilizado por algunas de las compañías más importantes, como Seiko, Epson, Philips, DuPont, Mitsubishi, Universal Display o Toshiba.



Esquema del sistema de impresión por chorro de tinta

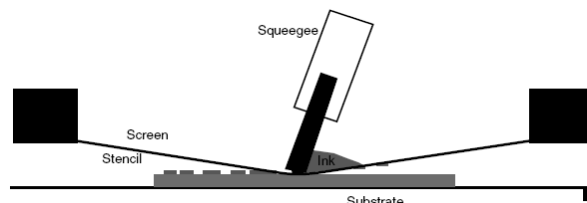


Resultado (prototipo de Philips)

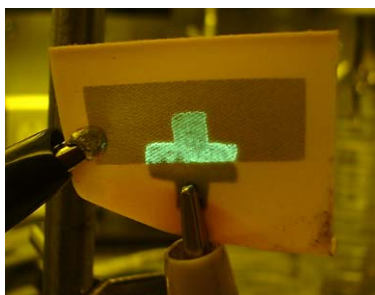
Serigrafiado (screen printing)

Se refiere al sistema de impresión de película gruesa derivado de la antigua técnica del estarcido que utiliza como matriz un marco con una malla abierta en ciertas zonas, que es la imagen a imprimir, y cerrada en otras. Consiste en la deposición de películas, conteniendo reactivos orgánicos, en condiciones suaves, sobre sustratos plásticos o de otra naturaleza. Es una técnica que no requiere sistemas de vacío y que permite la aplicación a cualquier superficie, plana o curva, flexible o rígida, lisa o rugosa (incluidos textiles) de tintas basadas en polímeros de baja temperatura de curado. Es idónea para polímeros de alta viscosidad.

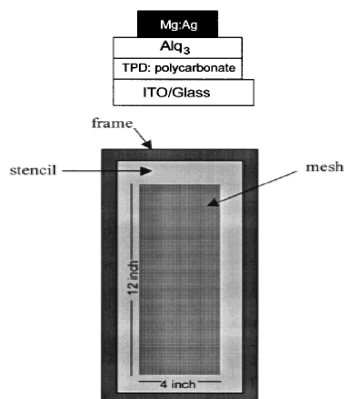
Esta técnica, aunque no ofrece ni la resolución de la impresión por inyección de tinta ni la velocidad de las técnicas *roll-to-roll*, es la más barata. Ha sido utilizada ampliamente en la industria de circuitos impresos para resoluciones hasta de 50 μm , aunque para OLEDs se ve limitada en la práctica a resoluciones de 100 μm debido a los efectos de borde y de alineamiento.



Esquema de fabricación por serigrafiado



OLED de espesor nano depositado sobre un textil vía serigrafado (G. E. Jabbour, Optical Sciences Center, University of Arizona)



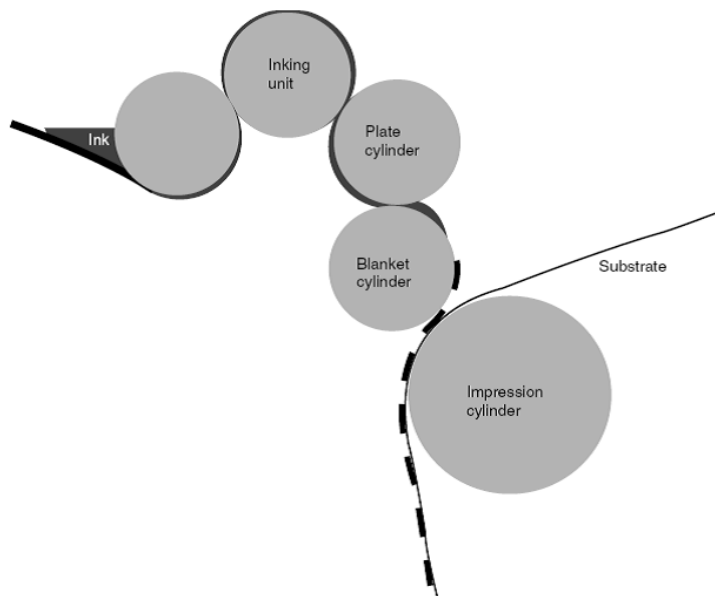
Dispositivo ITO/polycarbonato:TPD/Alq/Mg:Ag fabricado por *screen printing*

Procesos de impresión en continuo (roll-to-roll o RTR): impresión offset, flexografía y huecograbado

Incluye un conjunto de técnicas que utilizan rodillos para depositar el compuesto de interés según variantes basadas bien en modificaciones químicas, como la impresión *offset*, o en modificaciones de la topología, como en la flexografía o el huecograbado. En algunos casos, es ventajoso combinar estos métodos.

La impresión *offset* consiste en aplicar el compuesto en cuestión sobre una plancha metálica, compuesta generalmente de una aleación de aluminio. La plancha toma el compuesto en base a cambios en la funcionalidad física o química de la superficie de los cilindros (cambios en hidrofobicidad, oleofobicidad o carga superficial); el diseño se trasfiere por presión a una mantilla de caucho, para pasarlo, finalmente, al soporte por presión. Esta técnica puede resultar cuestionada para su aplicación en OLEDs porque estos son muy sensibles a la presencia tanto de cargas residuales como de agua.

La flexografía se caracteriza por el modo en que el cliché recibe la tinta o la película: un rodillo giratorio de caucho la recoge y la transfiere por contacto a otro cilindro, llamado *anilox*. El *anilox*, por medio de unos alvéolos o huecos de tamaño microscópico, formados generalmente por abrasión de un rayo láser en un rodillo de cerámica con cubierta de cromo, transfiere una ligera capa, regular y uniforme, de compuesto a la forma impresora, grabado o cliché. Posteriormente, el cliché lo transferirá al soporte a imprimir. El huecograbado se diferencia de la flexografía en que los componentes del cilindro de impresión están hacia abajo en vez de hacia arriba y las imágenes son transferidas al soporte a partir de una superficie cuyas depresiones contienen la tinta o el material de interés. Estas dos técnicas resultan atractivas porque eliminan los problemas asociados a obstrucciones del cabezal de impresión o de la pantalla, al mismo tiempo que no requieren modificaciones químicas superficiales.



Esquema de fabricación *roll-to-roll*

3.3. Fabricación de pantallas

3.3.1. Sistemas de direccionamiento: matrices activas (AMOLED) y pasivas (PMOLED)

La capacidad de procesar un polímero electroluminiscente desde una solución permite la introducción de métodos sencillos y potencialmente baratos para fabricar pantallas o *displays* pixelados. Los *displays* pixelados se dividen en dos categorías atendiendo al modo en que los píxeles individuales son encendidos y apagados: pantallas de matriz activa y pantallas de matriz pasiva.

Las pantallas de matriz activa tienen un circuito de conmutación basado en un TFT (Transistor de Película Fina) embebido en el área de cada píxel individual. Aunque los planos posteriores (*backplanes*) necesarios para pantallas basadas en polímeros emisores son similares a los desarrollados para las pantallas de cristal líquido (LCD), los circuitos TFT deben ser capaces de conmutar corrientes mucho mayores que las requeridas para los LCD. Para pantallas de matriz activa, el polímero electroluminiscente y el cátodo se depositan directamente sobre el plano posterior de TFT premanufacturado (el ánodo para el LED del píxel se construye sobre el circuito TFT). En esta tecnología, el circuito TFT mantiene los píxeles a un brillo constante y la imagen se refresca a tasas de video (por ejemplo, 60 Hz).

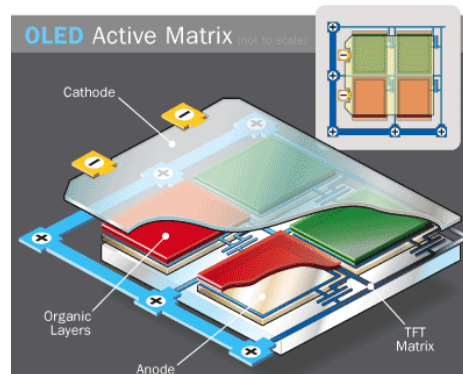
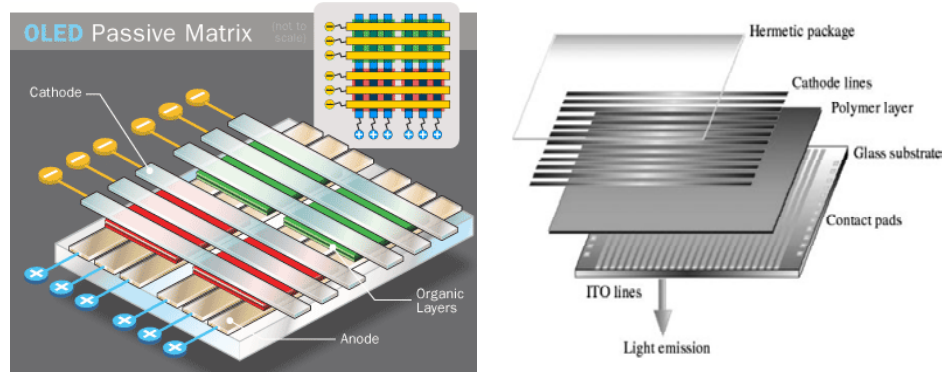


Diagrama de la estructura de una pantalla de matriz activa

Las pantallas de matriz pasiva utilizan electrodos estampados (*patterned*) en forma de columnas y filas, como se muestra en la figura. En este caso, sólo el píxel definido por la intersección de una columna específica del ánodo y una fila específica del cátodo, que están activadas simultáneamente, dará luz. La imagen se genera escaneando las columnas y filas con circuitos *driver* apropiados. Debido al bajo ciclo de trabajo, cada píxel individual es pulsado a una alta luminosidad cuando está encendido, y el observador promedia la intensidad. Por ejemplo, con un *display* de 64 columnas, el ciclo de trabajo es de $1/64$. Por tanto, para obtener una luminosidad media de 200 cd/m^2 , los píxeles deben ser pulsados a un brillo de 12800 cd/m^2 .

Para pantallas monocromas, una película uniforme de polímero semiconductor (como se muestra en la parte derecha de la figura siguiente) es depositada por *spin-coating* desde una solución. Para pantallas a todo color, tanto de matriz activa como de matriz pasiva, los píxeles individuales rojos, verdes y azules deben estamparse y direccionarse de forma individual.



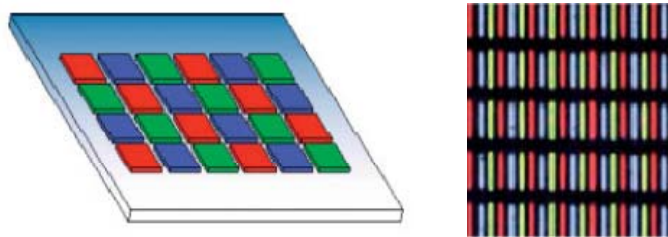
Diagramas de la estructura de una pantalla de matriz pasiva

Los líquidos coloreados de la figura siguiente son ejemplos de distintos polímeros semiconductores en solución. Estas soluciones pueden verse como “tintas” desde un punto de vista funcional, y pueden ser aplicadas a los sustratos utilizando los métodos de impresión modernos.



Ejemplos de distintos polímeros semiconductores en solución

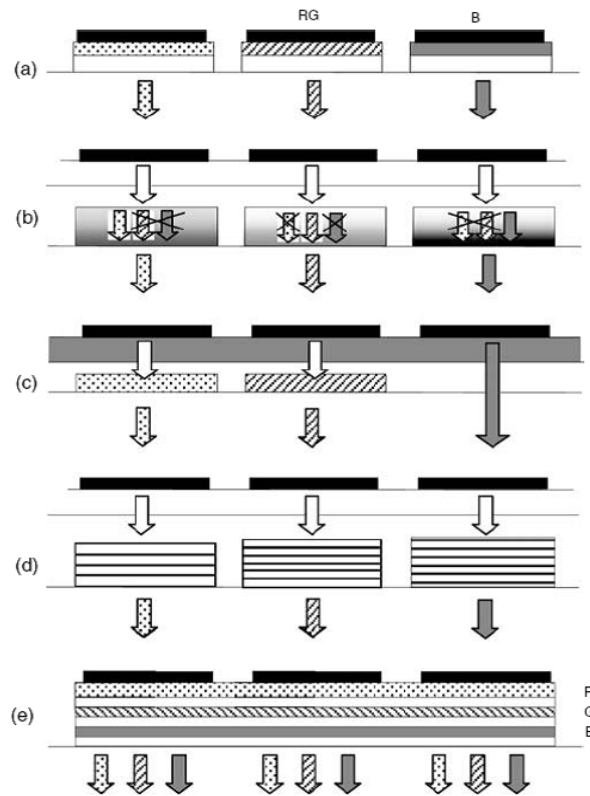
La impresión con chorro de tinta parece ser una opción óptima para depositar los píxeles rojos, verdes y azules de una pantalla a color. La figura siguiente ilustra esta idea.



Izquierda: Esquema de una pantalla fabricada con técnicas de impresión.

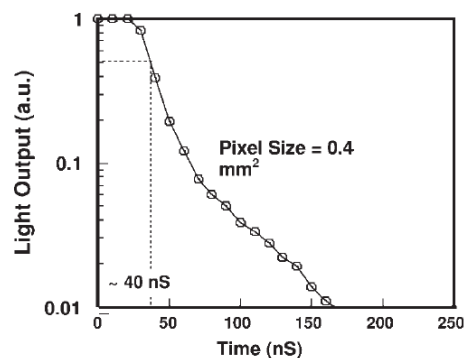
Derecha: Fotografía de un dispositivo primitivo fabricado con la técnica de impresión por chorro de tinta (los defectos son evidentes).

No obstante, se han explorado varias opciones alternativas a la utilización de subpíxeles de los tres colores adosados en el mismo sustrato (opción *a*, la más eficiente en términos de energía), que se recogen de forma esquemática en la figura siguiente (opciones *b-e*):



Métodos de diseño de píxeles para fabricar pantallas RGB: (a) Subpíxeles RGB adosados sobre el mismo sustrato; (b) Filtrado selectivo de luz blanca posterior, procedente de WOLED, para producir emisiones RGB (utilizado en LCDs convencionales); (c) Utilización de un emisor OLED azul y colorantes PL para lograr conversión hacia longitudes de onda más largas; (d) Utilización de microcavidades para ajustar la longitud de onda de pico a partir de un emisor OLED de amplio espectro; (e) Tecnología *Stacked OLEDs* (Sección 4.2.3)

En aplicaciones de pantallas, se requiere una conmutación rápida (tasas de video) de los píxeles. El tiempo de vida intrínseco de la electroluminiscencia es el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia, es decir, menos de un nanosegundo. Para un *display* pixelado, el tiempo de conmutación está limitado sólo por la constante RC del dispositivo (típicamente del orden de $10\text{-}10^2$ ns⁴¹⁶, frente a los 10 ms del LCD más rápido disponible en el mercado). Para píxeles pequeños en una pantalla a color, C es lo bastante pequeño para que los dispositivos conmuten en ese régimen de nanosegundos. Esta conmutación rápida se muestra en la figura siguiente para un único píxel.



Demostración de conmutación rápida para un píxel de un *display* basado en PLED. En este caso el LED fue fabricado con una configuración de tira para minimizar la capacidad de entrada.

La posibilidad de utilizar sustratos flexibles para fabricar pantallas totalmente flexibles (FOLED) es particularmente interesante. La limitación en este caso viene dada por la permeabilidad de la mayor parte de los plásticos al oxígeno y al vapor de agua. Esta permeabilidad permite que el oxígeno y el vapor de agua ambientales penetren en el dispositivo, acelerando su degradación. El vapor de agua es especialmente peligroso para el funcionamiento del dispositivo puesto que reacciona con el cátodo. El desarrollo de la tecnología de fabricación de sustratos plásticos para lograr un sellado hermético es de crítica importancia para la evolución de este campo. La flexibilidad de los sustratos no sólo ofrece ventajas al usuario sino también y principalmente al fabricante, resultando esencial para procesos de fabricación en continuo o *roll-to-roll*. De hecho, en marzo de 2008, GE Global Research y el U.S. Commerce Department's National Institute of Standards and Technology (NIST) anunciaban los primeros dispositivos OLED con propósitos de iluminación fabricados *roll-to-roll* de modo similar a la impresión de periódicos, dando un gran paso hacia la fabricación a bajo coste. Este procedimiento se puede extender también a otros dispositivos optoelectrónicos orgánicos (células fotovoltaicas, sensores, etc.)

La figura siguiente presenta una foto de una pantalla o *display* de matriz activa a color.



Display de matriz activa a color basado en polímeros mostrando una imagen de vídeo

3.3.2. Técnicas de patterning

En esta sección se presenta una visión general de las técnicas de deposición utilizadas para conseguir pantallas RGB y RGBW.

En la actualidad, las máscaras de sombra (*shadow masks*) metálicas delgadas con características en el rango 50-100 μm (tamaño de píxel) constituyen el método más usual para realizar el *patterning* de los colores primarios en la fabricación de OLEDs de pequeña molécula. Puesto que los materiales son depositados en fase gaseosa, esta tecnología permite apilar múltiples capas. Se han realizado pantallas a color de hasta 40 pulgadas, pese a lo cual sigue habiendo problemas relativos a la escalabilidad del método para áreas grandes. Además, el material se acumula sobre la máscara con el uso continuado de la misma, reduciéndose la resolución y la precisión de la deposición. Por consiguiente, las máscaras tienen que limpiarse o reemplazarse con bastante frecuencia. Para evitar estos problemas, en aplicaciones de gran superficie, enfoques que no requieren un *patterning* individual de los OLEDs, como el método de conversión de color (CCM) similar al de la tecnología LCD, están siendo desarrollados.

La tecnología LITI (*Laser Induced Thermal Imaging*)^{417,418}, también conocida como impresión seca o impresión térmica, puede ser una importante alternativa. En dicha técnica, los materiales emisores de luz se depositan primero en una lámina donora flexible, cubierta con una capa de conversión luz a calor (LTHC, *Light-to-heat-conversion*). La lámina donora se coloca a continuación en contacto con la superficie receptora. Al calentar localmente utilizando un potente pulso láser incidente sobre la capa LTHC, el donor es liberado y se transfiere al sustrato deseado. Finalmente, el donor utilizado se despegua y se desecha. El tamaño más pequeño vendría determinado por el tamaño de punto del láser, y se han alcanzado resoluciones de unos pocos micrómetros⁴¹⁸. Obviamente, en esta técnica las propiedades de adherencia entre las distintas capas son de primordial importancia. Para lograr un *patterning* apropiado, el peso molecular no debe exceder un cierto límite (aprox. 20000 g/mol), lo que básicamente excluye los materiales poliméricos emisores de luz disponibles comercialmente más utilizados. Puesto que es un proceso seco, la transferencia LITI no se ve afectada por las propiedades de solubilidad de la capa de transferencia, es decir, tiene capacidad multicapa. Finalmente, esta tecnología es escalable para superficies grandes y tiene capacidad *roll-to-roll*.



Proceso de impresión LITI (adaptado de Blanchet *et al.* [418]).

Para la fabricación química vía húmeda de dispositivos RGB(W), los esfuerzos en investigación se centran actualmente en la adaptación de las bien implantadas técnicas de impresión. La tecnología de chorro de tinta (*ink-jet*) está considerada como la más prometedora, por ser capaz de poner pequeñas cantidades de solución (*droplets* o gotitas) con gran precisión y reproducibilidad. De hecho, sólo con un ajuste preciso de parámetros como el tamaño de gota, la formulación del disolvente y la velocidad de goteo, puede alcanzarse la deseada película delgada de alta calidad.

Sin embargo, pese a que esta técnica tiene la ventaja de una fabricación sencilla, y a que han sido presentadas pantallas de gran superficie en ferias internacionales, aún no ha demostrado su madurez para fabricación en masa y sobre sustratos de formato grande. El principal obstáculo para esta tecnología reside en la necesidad de acondicionar previamente las propiedades humectantes del sustrato definiendo micropozos.

Finalmente, otro método de *patterning* es la fotolitografía convencional, utilizando materiales que se vuelven insolubles bajo iluminación (fotorresinas negativas). Debido a su simplicidad (comparada con la fabricación de circuitos integrados), un proceso de fotolitografía podría ser preferible frente a las técnicas de impresión mencionadas anteriormente: la resolución lateral puede ser mucho mejor (unos pocos micrómetros en vez de varias decenas de micrómetros), y el revestimiento de sustratos grandes sería más rápido. No se requiere acondicionar previamente el sustrato. Si se hace uso de una estrategia de entrecruzamiento (*crosslinking*), la deposición de múltiples capas también es posible. La combinación de semiconductores orgánicos y de la tecnología de fotorresinas podría presentar ventajas adicionales, no exhibidas por cada uno de ellos por separado. Estos materiales tendrán una importante influencia en el desarrollo de futuros dispositivos OLED y arquitecturas.

Todos los materiales discutidos en la Sección 2.3.2, aptos para ser curados fotoquímicamente, pueden ser utilizados en este proceso. El único requisito reside en la necesidad de buenas propiedades para la formación de películas, pero otros aspectos como el peso molecular (máscaras de sombra y LITI), la estabilidad térmica (máscaras de sombra) y/o las propiedades de adhesión (LITI) no serían limitantes. La única preocupación en este caso corresponde a que el curado (*curing*) no debe afectar a las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales, lo que ha sido demostrado en principio por varias condiciones (ver Sección 2.3.2).

La mayor parte de los artículos sobre semiconductores orgánicos con entrecruzamiento se centran en la insolubilidad y en la capacidad multicapa. Sólo en unos pocos se trata la resolución litográfica^{419,420}. La resolución espacial del fotoproceso, independientemente de la química involucrada, está determinada por la precisión con la que se puede llevar la imagen del diagrama a la película. La resolución más alta se obtiene, por consiguiente, estructurando el chorro electrónico (*e-beam*)⁴²¹. La segunda limitación depende de si hay o no una reacción de terminación en la polimerización:

- En cicloadiciones [2+2], como por ejemplo en derivados del ácido cinámico, la reacción ocurre estrictamente en las áreas iluminadas.
- Por el contrario, en la polimerización radicalaria (como en acrilatos y estirenos), la cadena puede crecer más allá del área iluminada, pero la terminación de la cadena debida a recombinación y/o transferencia radicalaria limitará este fenómeno de forma bastante eficiente.
- En el caso de polimerizaciones iónicas (como CROP de oxetanos), en las condiciones utilizadas para la fabricación de OLEDs (atmósfera de gas inerte) no hay etapa de terminación explícita: completada la polimerización, los finales de cadena terminan cargados positivamente, conduciendo a una resolución litográfica reducida (con nebulización de la imagen).

En la figura siguiente se recogen los resultados de OLEDs multicolor obtenidos por deposición del sustrato entero, iluminación por *patterning*, desarrollo (eliminación de polímero en áreas no iluminadas) y finalmente curado.



Fotografías de dispositivos multicolor procesados en solución: (a) Dispositivo RGB obtenido por litografía común. (b) Dispositivo bicolor obtenido por litografía de chorro electrónico.

Una ruta alternativa para procesar OLEDs a todo color es utilizar un procedimiento similar a la fabricación de semiconductores normales. En este proceso las capas activas son recubiertas con una fotorresina, y después grabadas.

Otro enfoque, más exótico, es la fotoilustración (*photopatterning*) reductora⁴²², en la que se utiliza una sola capa de un anfitrión emisor en el azul y moléculas huésped emisoras en el verde y rojo. La transferencia de energía entre el anfitrión y los dopantes es vehiculada por un proceso fotoiniciado reductor en presencia de hidracina en fase vapor. El color es “seleccionado” por el tiempo de exposición a la hidracina. Finalmente, varios intentos han sido llevados a cabo para realizar el *patterning* de OLEDs utilizando impresión microcontacto (μ CT) o moldeo por microinyección en capilares (MIMIC)⁴²³. Pese a su excelente resolución, de hasta 500 nm⁴²⁴, este proceso no ha tenido éxito técnico debido a las dificultades asociadas al uso repetido de un sello.

Nivel de implantación en el mercado de las tecnologías OLED y expectativas de futuro

4.1. Situación de los OLED en el mercado

La situación actual del mercado de los OLEDs es crítica, en tanto se trata de un mercado al borde de varias profundas transformaciones. En el nivel tecnológico, se están proponiendo nuevas arquitecturas y materiales, incluyendo materiales de pequeña molécula procesables en solución; y a nivel de aplicación, las pantallas OLED presentan calidades de imagen y tiempos de vida adecuados para dar el paso a aplicaciones más amplias que las actuales (pantallas de teléfono móvil o reproductores MP3). Se espera que, en un plazo de 5 años, los OLED sean la tecnología dominante para pequeñas pantallas. De hecho, los excelentes tiempos de respuesta y el bajo consumo de los OLED hacen que sean la solución óptima para todo tipo de dispositivos portátiles que requieran aplicaciones de vídeo.

Algunos fabricantes están explorando la aplicación de los OLEDs al mercado de televisores, aprovechando la alta calidad de imagen y el potencial para fabricar pantallas flexibles de grandes dimensiones, aparte de otras ventajas como bajo peso y consumo de energía reducido.

Otras compañías están explorando las posibilidades de los OLED como tecnología de iluminación de estado sólido. En este caso, el incentivo reside en la potencialmente alta eficiencia energética y la posibilidad de recurrir a técnicas de impresión que abaraten el proceso de fabricación. Por ello, esta línea de I+D está recibiendo considerable financiación por parte de los gobiernos.

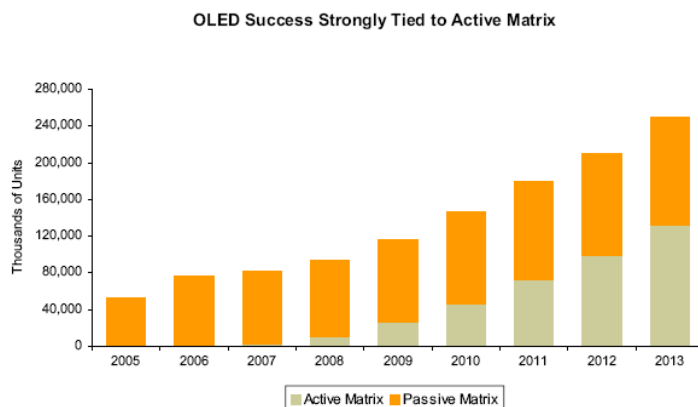
Pantallas OLED

AMOLED vs. PMOLED

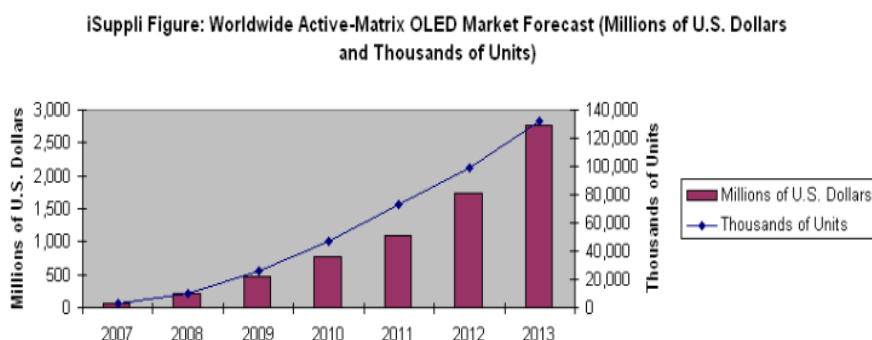
Las pantallas OLED están consiguiendo un importante crecimiento en el mercado, que ya supera el medio billón de dólares. No obstante, para poder mantener la curva de crecimiento actual, la clave reside en la transición de matriz pasiva a matriz activa. Según la consultora Global Industry Analysts, los AMOLED podrían conseguir alcanzar más

de un 80% de la cuota del mercado de pantallas OLED para el 2010, con unos ingresos asociados superiores a los 2.7 billones de dólares.

En la siguiente gráfica también se muestra el rápido desarrollo de esta tecnología de direccionamiento, aunque las predicciones de iSupply son más conservadoras:



Comparativa sobre el futuro: AMOLED vs. PMOLED (iSupply Corp. 2008)



Predicciones para el mercado de AMOLED (iSupply Corp. Mayo 2008)

Según el último informe de Display Search, de abril de 2008, se prevé que las ventas de pantallas OLED aumentarán en más de un 69% (hasta más de 826.5 M\$) en 2008, continuarán con esta tendencia en 2009 (en un 83%) y en 2010 (en un 53%), para alcanzar los 3.1 B\$ en el año 2012, conforme los AMOLED se conviertan en la variedad dominante de OLEDs. Según declaraciones de B. Young, 2008 será un año clave para el despegue de los AMOLED, con la fabricación por parte de Samsung SDI, LG Display, Sony y CMEL de más de 17 millones de pantallas, un 380% más que en 2007. Estas pantallas están destinadas a teléfonos móviles, cámaras digitales, marcos de fotos digitales y pequeños televisores. Se pasará al mercado de las pantallas de portátiles para el 2009 y más adelante, al de las televisiones (que se analizan posteriormente con detalle)

Como se muestra en la tabla inferior (datos de Display Search, *OLED Technology Report*), las pantallas basadas en tecnología PMOLED dominaron el mercado en el año 2007, pero su producción se verá superada por la de AMOLED para el 2012:

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
AMOLED	3,513.0	16,919.4	36,987.8	65,457.0	85,930.9	118,554.8
PMOLED	72,589.3	84,313.7	88,252.1	94,864.8	101,087.9	108,563.4
Y/Y AMOLED	1071%	382%	119%	77%	31%	38%
Y/Y PMOLED	1%	16%	5%	7%	7%	7%

En la siguiente tabla se muestran los ingresos actuales y las predicciones para AMOLEDs y PMOLEDs: mientras se espera que el crecimiento de los primeros superará un CAGR (*Compound Annual Growth Rate*) del 96%, el de los segundos se verá estancado.

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
AMOLED	\$93	\$422	\$1,115	\$1,909	\$2,219	\$2,719
PMOLED	\$395	\$405	\$394	\$393	\$392	\$396
Y/Y AMOLED	517%	354%	164%	71%	16%	23%
Y/Y PMOLED	-12%	2%	-3%	0%	0%	1%

Es preciso advertir que, aunque las previsiones anteriores respecto a las tecnologías AMOLED y PMOLED están bien sustentadas, al tratarse de tecnologías en continua evolución, pueden ser alteradas por innovaciones que determinen cambios de tendencia. Un ejemplo lo constituye el último avance de Dialog Semiconductor: una nueva tecnología, SmartXtend, que permitiría que las pantallas principales de los teléfonos móviles, concretamente las de resoluciones W-QVGA y QVGA, utilicen pantallas PMOLED en lugar de LCD o AMOLED. Las pantallas PMOLED presentan precios mucho menores y ofrecerían las mismas ventajas en términos de calidad de video y rendimiento. La tecnología SmartXtend se basa en la introducción de varias técnicas de diseño innovadoras, destacando: esquema de direccionamiento multilínea, ajuste dinámico y muy preciso de corriente, y gestión de energía muy eficiente. Además, se aumenta considerablemente el tiempo de vida de la pantalla y se reducen la corriente pico y el consumo de energía en un 30% respecto al esquema de direccionamiento de matriz pasiva convencional.



N93i, de Nokia, con pantalla OLED externa de 128x36



ROKR U9, U3 y W5, de Motorola, con pantalla OLED de 1.4"



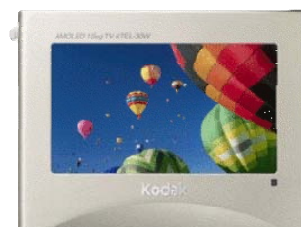
Clix GEN2 8GB, de Iriver, con pantalla AMOLED de 2.2"



SPINN, de Iriver, con pantalla AMOLED de 3.2"



EasyShare LS633, de Kodak, con pantalla OLED de 2.2"



ELiTe Vision KTEL-30W, de Kodak, con pantalla OLED de 3"

Algunos ejemplos de aplicación de pantallas OLED de pequeño tamaño

Televisores basados en tecnología OLED

En diciembre de 2007 Sony comenzaba a comercializar el XEL-1, una televisión de 11" basada en tecnología OLED. Se trata sin lugar a dudas de un paso importante, pero aún no puede ser considerada una televisión OLED verdaderamente comercial: Sony admite que están teniendo pérdidas en cada unidad. Se están produciendo tan sólo 2000 unidades mensuales, el precio es extremadamente alto para sus dimensiones (1800 \$, aproximadamente 1200 €) y la vida del producto se estima en 30000 horas (17000 según DisplaySearch). En el SID 2008, Sony ha mostrado que la eficiencia en términos de consumo de energía (un aspecto puesto en entredicho), depende del programa de televisión, confirmando en la mayor parte de los mismos (deportes, películas, documentales, música, noticias...) la superioridad del XEL-1 frente a una televisión LCD (BRAVIA 20J3000).

No obstante, Sony sigue claramente comprometida con la tecnología OLED, en la que ven el futuro de su negocio de televisores. Con el precedente de los televisores de pantalla plana, a los que Sony se incorporó tarde y no aportó innovaciones, ahora están intentando volver a ocupar una posición a la vanguardia de la tecnología, y los OLED constituyen la clave de esa estrategia empresarial: según una nota de prensa del 25 de mayo, va a invertir 210 M\$ para ampliar sus instalaciones y comenzar a producir pantallas de mayor tamaño (27"), como el prototipo mostrado en el CES 2008, a comienzos del 2009.



Televisor XEL-1, de Sony

Cuando Sony anunció su intención de comercializar televisores OLED a finales de 2007, varias compañías anunciaron también sus estrategias para pantalla de nueva generación, y prácticamente todas incluyen en sus planes pantallas OLED.

Samsung, también muy centrada en la tecnología OLED, comercializó más de 1.5 millones de pantallas el pasado año, y más de 2.5 millones de pantallas basadas en tecnología AMOLED en el primer trimestre del 2008 (un 90% del mercado, frente al 5% de LG Display, antes LG Philips LCD, con 120000 unidades). Actualmente, está produciendo pantallas de 3.5 a 7 pulgadas orientadas a PDAs y *ultra-mobile PCs*. Para 2009 comenzará la producción de pantallas de 14 a 21" para portátiles y ordenadores, y para 2010 ya ha anunciado televisores OLED de alta definición de 40 y 42". También en el 2010 comenzarán a producir FOLED, según las últimas notas de prensa de la compañía.



Televisor de 17" y prototipo de portátil de 12.1", de Samsung.

CMEL, utilizando materiales para PHOLED desarrollados por Universal Display Corporation, produce actualmente paneles de 2, 4.3 y 7.6", y ha anunciado la producción para este año de paneles de 11 y 12", y televisiones de 32" para el año 2010 (con tecnología similar a la del prototipo de 25" mostrado en el FPD 2007).

Sumitomo Chemical Company – CDT (Cambridge Display Technology), por otra parte, ha anunciado televisiones de 30" y 40" para el año 2009, basadas en polímeros. Asimismo, Toshiba, utilizando pantallas PLED de TMDisplay también tiene en sus planes lanzar televisiones de 30 pulgadas para el año que viene. Otras compañías, como Epson (que está construyendo una línea de producción para fabricar pantallas de 21"), LG y Canon también han presentado prototipos de televisiones pequeñas con tecnología OLED.

Perspectivas de la tecnología OLED en el mercado de televisiones

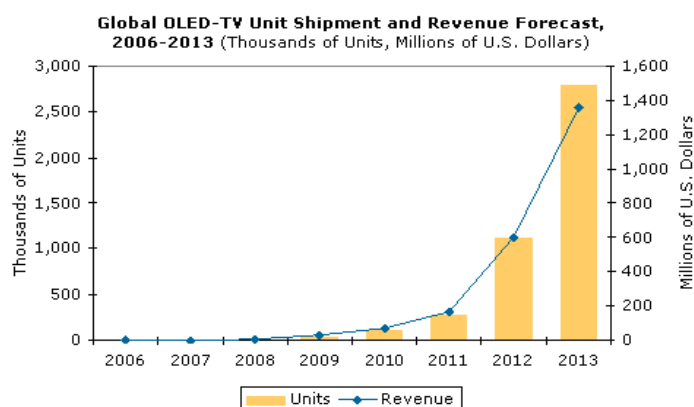
Según el último análisis llevado a cabo por iSupply después del lanzamiento del XEL-1 de Sony (en el que se destaca su gran calidad de imagen, pese al inconveniente de sus aún reducidas dimensiones), los OLED aún no se encuentran en condiciones de competencia efectiva con las tecnologías LCD (*Liquid Crystal Display*) o PDP (*Plasma Display Panel*). La pregunta que se plantea es si los OLED llegarán a ser capaces de estar a la altura de estas tecnologías. P. Semenza, vicepresidente de iSupply, ha indicado que se trata de un reto importante teniendo en cuenta las inversiones realizadas en otras tecnologías y su grado de penetración en el mercado, pero ha disipado cualquier duda acerca del rendimiento y del potencial de los OLEDs, principalmente para aplicaciones portátiles.

V. Jakhanwal, reputado analista de tecnologías para pantallas de dispositivos portátiles, ha resumido los principales problemas a los que se enfrentan los OLED en el mercado de televisiones: (1) la fabricación de pantallas AMOLED es aún un proceso ineficiente, por lo que al aumentar el tamaño de las pantallas, los rendimientos y las pérdidas de fabricación aumentan. Esto conlleva que el ámbito de aplicación por el momento está restringido a pantallas de móvil y reproductores multimedia (PMPs, *Personal Media Players*). (2) La duración de las pantallas OLED es insuficiente para productos de larga vida útil como son los televisiones. (3) Los fabricantes no pueden garantizar grandes volúmenes porque la tecnología proviene de una única fuente. (4) Los precios no son competitivos frente a los del LCD, en continuo descenso.

No obstante, Jakhanwal también hacía constar los aspectos positivos: (1) Las televisiones OLED no necesitan iluminación posterior (*backlight*), con el consiguiente ahorro en términos de energía. (2) Los televisores OLED, al no tener iluminación posterior y utilizar sólo un único sustrato de vidrio, puede ser muy delgados. (3) Los tiempos de respuesta son muy rápidos. (4) La gama de colores de los televisores OLED es mucho más rica. (5) El ángulo de visión es mucho mayor.

La razón por la que compañías como Sony, Toshiba Corp. o Panasonic Corp. están entrando ahora en el mercado de televisores es para demostrar al mercado que su tecnología ya está desarrollada, aunque la producción de los mismos pueda incluso conllevar pérdidas (como en el caso de Sony). Panasonic confirmaba en junio de 2008, en declaraciones de su vicepresidente M. Fujita, la utilización de la tecnología OLED para sustituir a la actual LCD en sus pantallas, aunque indicando que seguirán con la fabricación de televisores de tecnología de plasma.

iSuppli predice que el mercado global de televisiones OLED alcanzará los 2.8 millones de unidades para el año 2013, con una CAGR del 212.3% respecto a tan sólo 3000 unidades en 2007. En términos de ingresos, supondrán 1.4 billones de dólares en el 2013, con un CAGR del 206.8% respecto a los 2 M\$ de 2007.



Perspectivas de la tecnología OLED en el mercado de televisiones hasta 2013
(iSupply Corp., 2008)

Iluminación en estado sólido

El potencial para la iluminación general con OLEDs es enorme pero la investigación en los próximos años debe lograr dispositivos de altas prestaciones. La investigación actual se centra en la obtención de OLEDs blancos de alto brillo, alta eficiencia y estabilidad, para iluminación general. Se espera que los OLEDs suministren luz blanca de alta calidad y alto CRI (>90). El CRI (*Colour Rendering Index*) cuantifica la definición de colores en una determinada fuente de luz respecto de un cuerpo negro a la misma temperatura nominal, el cual se toma como 100. Para iluminación general se necesita un CRI de 70, al menos, y muchas aplicaciones requieren por encima de 80. Los desafíos para llegar al mercado de iluminación general consisten en elevar la eficiencia de los OLEDs de luz blanca a 50 lm/W (similar a la de los tubos fluorescentes) a la vez que reducir el coste de los dispositivos en 1-2 órdenes de magnitud. Los OLEDs podrían combinar la eficiencia de los tubos fluorescentes y la agradable calidad de color de las lámparas incandescentes, en configuración totalmente plana. Los OLEDs admiten nuevos diseños arquitectónicos, como el papel de pared luminoso, y pueden integrarse en el mobiliario, llevarse en la ropa, y emplearse de muchas formas aún por descubrir.

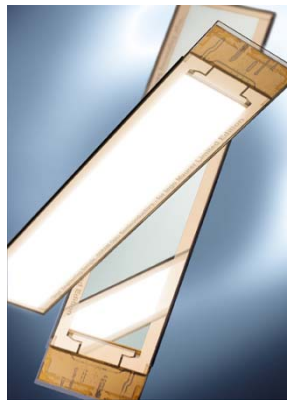
A los logros de alcanzados por OSRAM como resultado del proyecto OPAL del Ministerio de Educación e Investigación (BMBF) de Alemania, que han llevado a prototipos de 100 cm² con CRI de 80 (ya comentados en la Sección 2.2.2), hay que añadir los últimos hallazgos de Universal Display Corporation de junio de 2008: (1) un WOLED con coordenadas CIE (0.45, 0.46), eficiencia de 30 lm/W y tiempo de vida record superior a 200000 horas a 1000 cd/m². (2) Un WOLED con eficiencia record de 102 lm/W a 1000 cd/m² con CRI>70 y CCT (*Coordinated Color Temperature*) de 3900 K. En este caso la financiación tiene su origen en el DOE estadounidense, que considera que en los OLED reside la clave de iluminación de nueva generación, por su menor consumo y mayor eficiencia respecto a los tubos fluorescentes. Teniendo en cuenta que la iluminación artificial constituye un 20% del gasto total de electricidad en países avanzados, y que se estima que un 80% de la luz artificial mundial es fluorescente, la iluminación en estado sólido utilizando OLEDs conlleva claras ventajas medioambientales. Se estima que, para EEUU y a la altura de 2016, los WOLED pueden ahorrar más de 20 B\$ en costes eléctricos y más de 9 millones de Tm de emisiones de monóxido de carbono a la atmósfera.

En Europa también se están haciendo grandes esfuerzos a través de los proyectos OLLA y Fast2Light. El primero, en el que participan 24 empresas y universidades (destacando Philips, OSRAM, Siemens, Novaled y Merck), comenzó en octubre de 2004 y se centra en la investigación y desarrollo de nuevos materiales para OLEDs blancos de alta luminosidad y eficiencia. Fast2Light (que cuenta con 9 compañías, 3 institutos de investigación y 2 universidades), complementa al anterior centrándose en el desarrollo de soportes sobre los que se incorporarán los materiales desarrollados. El objetivo es lograr la fabricación de dispositivos OLED para iluminación en estado sólido utilizando técnicas *roll-to-roll*, centrándose en materiales poliméricos como emisores.

Estas proyecciones indican la posibilidad de rápidos progresos, de modo que se podrían conseguir en un plazo muy breve sistemas OLED comerciales con un CRI > 80 y una eficacia superior a 100 lm/W. Estos avances ya permiten a los dispositivos OLED competir con las lámparas fluorescentes compactas (con eficiencias de 60-90 lm/W) en el mercado general de iluminación. La vía hacia eficiencias de 150 lm/W y superiores dependerá crucialmente de la mejora de la extracción de luz y de una optimización de todos los aspectos del sistema. Según datos de NanoMarkets de marzo de 2008, el mercado de iluminación OLED puede alcanzar los 2.5 B\$ en los próximos siete años.



Primera lámpara OLED, de OSRAM, con 10 paneles OLED de 132x33 mm²



Paneles de 132x33 mm², con luminancia de 1000 cd/m²





















Prototipos de papel luminoso, de OSRAM
































Último resultado del proyecto OLLA (junio 2008): WOLED de 10x10 cm² sobre una capa HC Starck CleviosTM PH510 PEDOT, con eficiencia de 50.7 lm/W y vida media superior a 10000 horas para 1000 cd/m²

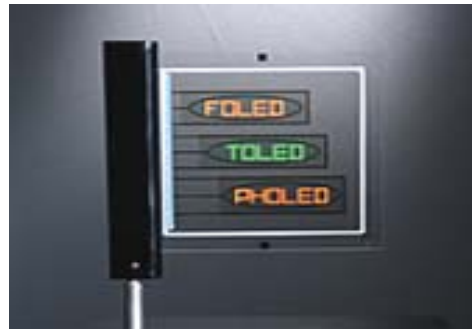
Para finalizar esta Sección, se incluyen a continuación una relación actualizada (Junio 2008) de las principales compañías involucradas en el desarrollo de la tecnología OLED.

Principales compañías por sectores

Proveedores de productos químicos específicos para la fabricación de OLEDs	Sumitomo Chemical	
	Sensient Imaging Technologies GmbH	
	Goodfellow	
	Shenyang Syndy Chemical	
	Merck-Covion	
Equipamientos para el ensayo y fabricación de OLEDs	DuPont	
	Tokki	
	SAES Getters	
	Aixtron AG	
	Applied Materials	
	Doosan DND	
	MBraun	
	OTB Displa	
	PixDro	
	Fabricantes de pantallas	AUO (AU Optronics)
Visionox		
Smartdisplays		
Orion OLED		
Chi Mei EL Corporation (CMEL)		

	Universal Technology	Display	
	TMDisplay		
	NeoView KOLON		
	eMagin		
	Hyundai LCD		
	MicroEmissive (MED)	Displays	
	RiTDisplay		
	Samsung SDI		
	Seiko Epson		
	Sony		
	TPO (Toppoly and Philips MDS)		
	Univision Technology		
	Varitronix		
	US Micro Products		
	Densitron Solutions	Display	
	OSD displays		
Compañías especializadas en iluminación en estado sólido	Konica Minolta		
	General Electric Company		
	Osram Semiconductors GmbH	Opto	
Compañías con alta inversión en I+D	Add-Vision		
	Cambridge Technology	Display	
	Dynamic Organic Light		
	Eastman Kodak		
	Luxell		
	Novaled		
	Nuelight		
	OLED-T		
	Orgatronics		
	Plextronics		
	Universal corporation	display	
Vitex Systems			

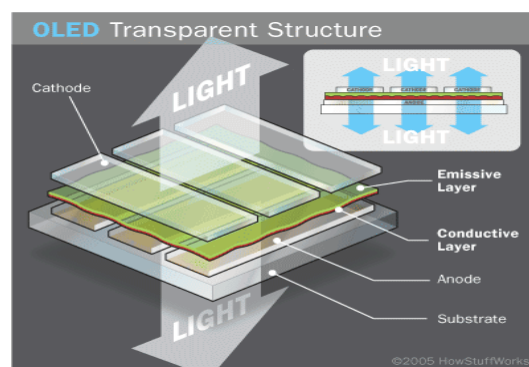
4.2. Tecnologías avanzadas (TOLED, FOLED y SOLED)



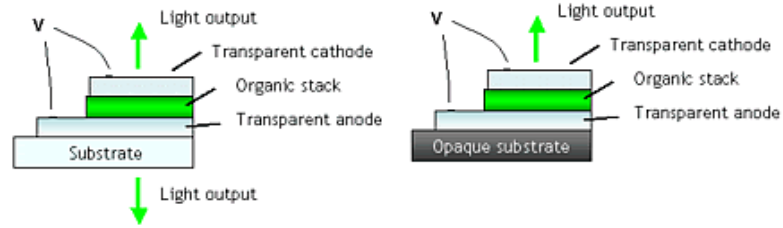
4.2.1. Tecnología TOLED: OLEDs transparentes y *top-emitting*

OLED transparentes

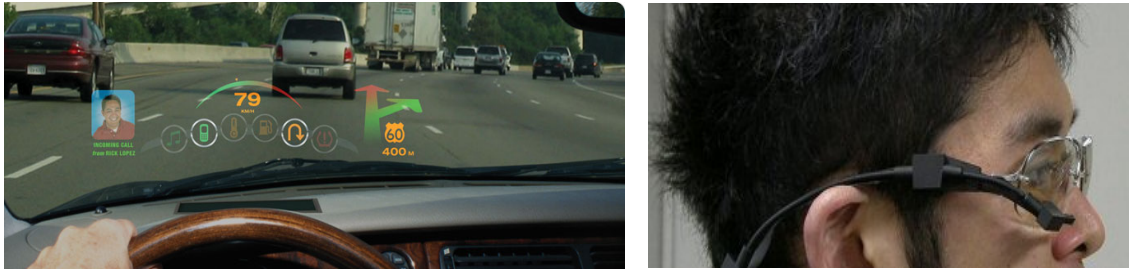
Los OLEDs transparentes utilizan la tecnología de contactos transparentes desarrollada por Universal Display para el cátodo, logrando pantallas con emisión por la cara superior, por la cara inferior o por ambas. Cuando se apagan, estos dispositivos alcanzan entre un 70% y un 85% de la transparencia del sustrato. Esta consecución resulta idónea para aplicaciones en el área de visión, tales como ventanas arquitecturales para fines de entretenimiento doméstico y teleconferencias, o cristales en la automoción (integración del sistema de navegación en el parabrisas). Los TOLEDs pueden permitir, también, el desarrollo de nuevos visores acoplados a un casco (HMDs), tanto monoculares como binoculares, para aplicaciones militares, médicas, industriales y de realidad virtual. Los HMDs LiteEye[®], que ya han comenzado a incorporar esta tecnología, propugnan como ventaja de los TOLEDs que mejoran enormemente el contraste con el entorno, haciendo mucho más fácil el poder ver las pantallas con la luz del sol.



Estructura de un OLED transparente



En comparación con los OLEDs convencionales, los TOLEDs utilizan como cátodo un compuesto transparente (electrodo superior) que permite que la luz se emita desde ambas superficies (*Izqda.*) o selectivamente desde la superficie superior utilizando un sustrato o película opaca (*Dcha.*)



Prototipos de tecnología TOLED® para parabrisas y gafas

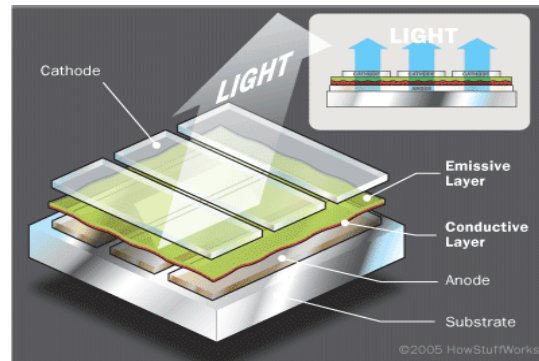


Ejemplos de aplicación de la tecnología HUD a la industria y para propósitos militares, superponiendo información a la imagen visual

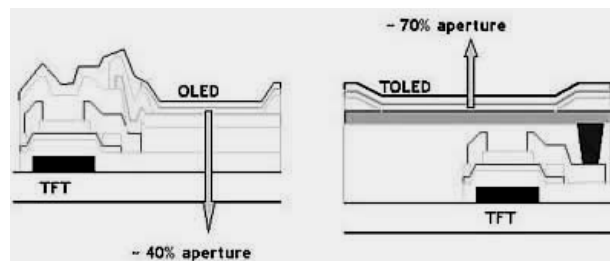
OLED de emisión superior (top-emitting)

Por utilización de la misma tecnología transparente y un sustrato opaco o reflexivo, es posible fabricar OLEDs de emisión superior para aplicaciones con direccionamiento de matriz activa en las que se requiera alta resolución. La utilización de una estructura de emisión superior permite mejorar el área activa eficaz y el consumo de potencia de la pantalla dirigiendo la luz emitida desde el plano posterior del transistor de película delgada (TFI) que conforma la pantalla en vez de a través de él (ver esquema inferior). De esta forma, además, se obtiene más provecho al espesor de la capa orgánica donde se reproducen los colores primarios (rojo, verde y azul), logrando la multi-interferencia de la luz reflectora y obteniendo una gama de colores tan amplia como la que proporciona una pantalla de tubo convencional.

Una ventaja adicional de los OLEDs de emisión superior es que pueden ser fabricados sobre superficies opacas tales como hojas metálicas u obleas de silicio, permitiendo de este modo su aplicación a sectores de mercado tan interesantes como el de las tarjetas inteligentes (*smart-cards*).



Estructura de un OLED de emisión superior o *top-emitting*



Comparación de la emisión de una pantalla de matriz activa utilizando OLEDs tradicionales frente al caso de OLEDs con tecnología *top-emitting*



Dos ejemplos de transparencia en configuraciones de matriz pasiva y activa. La fotografía de la derecha (correspondiente a un AMOLED) ha sido tomada de Samsung SDI.

4.2.2. FOLED (OLED flexibles)

OLEDs flexibles son aquellos fabricados sobre sustratos plásticos u hojas metálicas muy flexibles. Poseen muy bajo peso y son duraderos. Su utilización en dispositivos como teléfonos móviles y PDAs presenta una ventaja fundamental frente a los que utilizan pantallas LCD (fabricadas sobre sustratos rígidos): la capacidad de reducir significativamente la incidencia de roturas, una causa frecuente de reparación o devolución. Las pantallas OLED flexibles son cada vez más utilizadas en fábricas de ropa "inteligente", como las de trajes de supervivencia que incluyen, integrados, un chip de ordenador, un teléfono móvil, un receptor GPS y una pantalla OLED.

Los FOLEDs confieren propiedades altamente deseables a las pantallas:

- *Forma delgada y ultraligera*: presentan menor espesor y son mucho más ligeros que los obtenidos por cualquiera de las otras tecnologías disponibles en la actualidad

para la fabricación de pantallas, aspecto clave en teléfonos móviles, ordenadores portátiles o televisiones montadas en la pared.

- *Durabilidad:* los FOLEDs pueden ser también más duraderos -menos frágiles y más resistentes al impacto- que otras pantallas, lo que hace de esta tecnología una alternativa comercial muy interesante (la rotura de la pantalla es –como se ha dicho anteriormente- una de las principales causas de devolución de aparatos electrónicos).
- *Flexibilidad:* los FOLEDs pueden fabricarse sobre gran variedad de sustratos, bien plásticos u hojas metálicas flexibles, permitiendo pantallas que pueden doblarse, flexionarse y conformarse para ajustarse a múltiples superficies, habiendo encontrado aplicación ya en pantallas de móvil que toman la forma de la mano, reproductores portátiles de DVD con superficie curva para mejorar la experiencia del espectador, etc.
- *Fabricación barata:* la tecnología FOLED permite la fabricación de OLEDs mediante técnicas *roll-to-roll*, posibilitando la fabricación en masa a bajo coste.

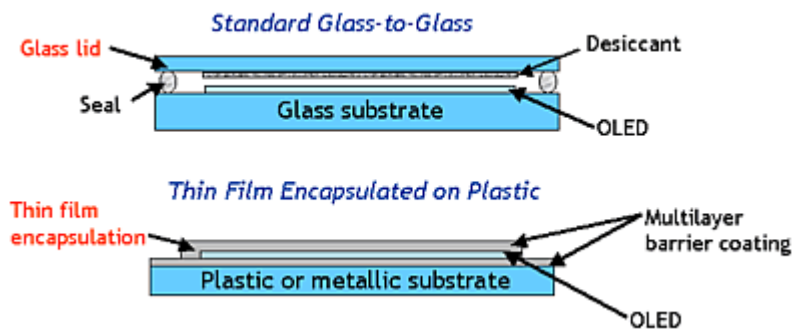
Sustratos flexibles:

A día de hoy, en OLEDs flexibles, los sustratos más apropiados son plásticos delgados como PET (polietilen tereftalato) o PEN (polietilen naftalato). Aunque estos materiales ofrecen muchas características atractivas, también imponen limitaciones respecto al procesado térmico y el rendimiento de la barrera. Se están desarrollando recubrimientos para estos sustratos, además del desarrollo de nuevos plásticos, para compensar estas limitaciones.

El más reciente uso de hojas metálicas como sustrato para los FOLED constituye un enfoque adicional, posible gracias a la tecnología TOLED. Los sustratos metálicos flexibles presentan propiedades de barrera excelentes, estabilidad de dimensiones y térmica en un rango amplio de temperaturas y bajos precios. Además, permitirían, a corto plazo, una potencial integración con la tecnología AMOLED.

Empaquetamiento y encapsulación de FOLEDs

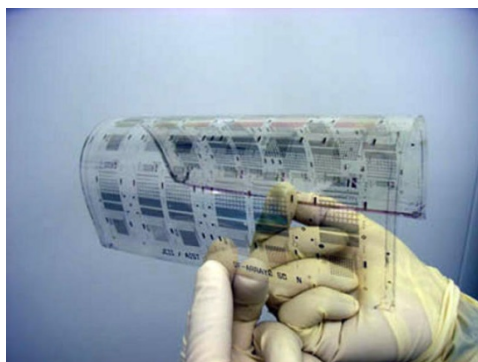
Para proteger de la degradación por agua y oxígeno a los OLEDs basados en vidrio, la solución convencional ha sido sellar con una tapa de vidrio y resina epoxi curada, que incorporaba un material absorbente del agua y el oxígeno (ver esquema inferior). Este tipo de encapsulado resulta insuficiente o problemático para los FOLED, y constituye el mayor reto a afrontar para el despegue de esta tecnología. Los prototipos recogidos de figuras posteriores, encapsulados por Vitex Systems, utilizan el sistema de encapsulado desarrollado por National Starch Corporation y Universal Display, basado en un recubrimiento monolítico multicapa posteriormente laminado.



Diferencias de encapsulado entre OLEDs basados en vidrio y FOLED

La pantalla más fina lograda hasta la fecha, correspondiente al último prototipo fabricado por Universal Display Corporation en colaboración con Kyung Hee University y financiación del CERDEC (*U.S. Army Communication Electronics Research and Development Engineering Center*), ha sido descrita en la comunicación titulada “*Highly Flexible Low Power Consumption AMOLED Displays on Ultra-Thin Stainless Steel Substrates*” presentada al simposio internacional *Society for Information Display 2008*. Consta de un dispositivo AMOLED flexible de bajo consumo con sustrato de hoja metálica ultra fina (25 μm) que combina un plano posterior de silicio amorfo (desarrollado y fabricado por el equipo del profesor J. Jang) con un OLED fosforescente de emisión superficial de Universal Display. En pruebas de flexibilidad se ha demostrado que puede enrollarse hasta lograr un diámetro de tan sólo 5 mm.

Por otra parte, Samsung y Bundesdruckerei han presentado en mayo de 2008 un nuevo modelo de pasaporte electrónico que incluye una hoja basada en tecnología FOLED de tan sólo 300 μm de espesor que permite mostrar un video del propietario. Los materiales utilizados son resistentes al calor, permitiendo que el pasaporte pueda ser laminado para evitar su manipulación.



Izquierda: FOLED de Chunghwa Picture Tubes (CPT). **Derecha:** prototipo de Google Vision

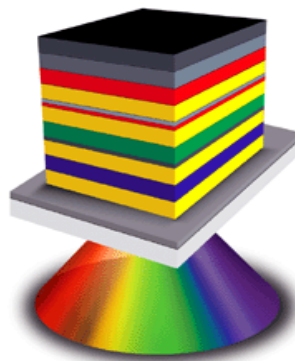


Prototipos FOLED de Universal Display Corporation

4.2.3. SOLEDs o *Stacked* OLEDs

A mediados de los 90, el Dr. Stephen R. Forrest y su equipo de la Universidad de Princeton concibió un OLED altamente innovador: el *stacked* OLED o SOLED®. Estos dispositivos utilizan una arquitectura de píxel novedosa que se basa en “apilar” subpíxeles rojos, verdes y azules unos encima de otros (en vez de disponerlos a los lados, como sucede de manera normal en los CRTs y LCDs). Esta estructura OLED integrada verticalmente permite que la intensidad, el color y la escala de grises puedan ser modulados independientemente para conseguir mejoras triplicadas en la resolución de las pantallas y un realce completo de la calidad del color. Además, se mejoran la emisión de luz total por unidad de área, la eficiencia de potencia neta y el tiempo de vida del dispositivo (puesto que cada una de las unidades apiladas se alimenta con menos de $1/n$ de la corriente necesaria para cada píxel individual, siendo n el número de unidades apiladas).

Finalmente, se está demostrando que esta tecnología constituye un enfoque muy apropiado para paneles de iluminación en estado sólido: con los SOLED puede lograrse fácilmente ajustar la luz blanca emitida de un tono más calido a uno más frío.

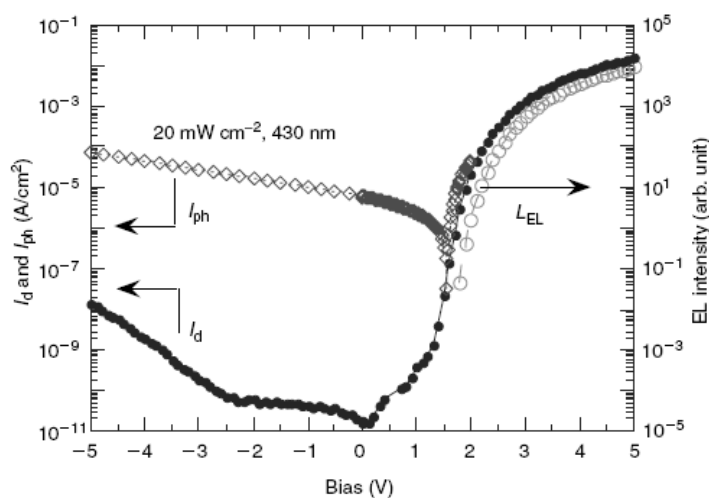


Esquema de un SOLED

4.3. Nuevas funcionalidades en dispositivos basados en polímeros

4.3.1. Doble funcionalidad de dispositivos basados en polímeros

Los dispositivos PLED suelen funcionar como emisores de luz, pero también pueden emplearse como fotodetectores⁴²⁵. Los electrodos asimétricos proporcionan un potencial de contacto (*built-in*) igual a la diferencia entre las funciones de trabajo de los electrodos. Por tanto, con polarización nula o inversa, los electrones y huecos fotogenerados son separados por el campo interno y extraídos en el electrodo respectivo. Tomando como ejemplo el dispositivo de estructura ITO/MEH-PPV/Ca, si se polariza a 2.5 V, es posible obtener emisión de luz con una luminancia de 100 cd/m² y una eficiencia de 2.5 cd/A. Si el mismo dispositivo se polariza en inversa, a -10V, se logra una fotosensitividad de 90 mA/W para 430 nm, que corresponde a un rendimiento aproximado del 20% el/ph⁴²⁵. La eficiencia de recolección de portadores para voltaje nulo resulta relativamente baja, aproximadamente 10⁻³ ph/el. La fotosensitividad muestra una dependencia del campo con la energía de activación de 10⁻² eV⁴²⁵. Este valor es consistente con la distribución de trampas medida en polímeros conjugados basados en PPV^{426,427}.



Doble funcionalidad de un dispositivo PLED de MEH-PPV: emisión de luz y fotodetección

Puesto que las películas de polímeros semiconductores puros normalmente muestran fotoconductividades bajas, es posible utilizar fotosensibilizadores que, además de aumentar la fotosensibilidad, aumenten el espectro de acción^{428,429,430}. Consideremos en este caso como polímero el MEH-PPV y como dopante, el aceptor de electrones C₆₀ y sus derivados funcionales. En mezclas de estos dos compuestos en proporción aproximadamente 1:1 en peso, la PL del MEH-PPV sufre un apagamiento de más de 4 órdenes de magnitud, mientras que la fotoluminiscencia aumenta entre 10 y 100 veces⁴³¹. La eficiencia de recolección de portadores para un voltaje de polarización nulo es de 30-50% ph/el⁴³², y la eficiencia de conversión de energía alcanza el 3% para 430 nm. Estas investigaciones han abierto nuevos campos de aplicación de los polímeros conjugados en fotodetectores, sensores de imagen, células solares y células foto-voltaicas^{432,176,433,434}.

Artículos recientes han informado de la consecución de eficiencias de conversión de energía del 5% para radiación solar AM1.5^{435,436}.

La doble funcionalidad (emisión de fotones para polarización directa y detección de fotones para polarización inversa) puede emplearse también en paneles (*displays*)⁴³⁷.

4.3.2. Celdas electroquímicas poliméricas emisoras de luz

Las LEC (*polymer light-emitting electrochemical cells*) constituyen un nuevo enfoque para la emisión de luz a partir de polímeros semiconductores^{438,439}. Laminando una mezcla de un polímero conjugado luminiscente con un electrolito de estado sólido (como el PEO:Li⁺) entre dos electrodos estables al aire, puede crearse una unión *p-i-n* dinámica bajo polarización externa. El polímero semiconductor se dopa electro-químicamente para que sea de tipo *p* en una cara y de tipo *n* en la otra. La luz se emite desde la región aislante compensada del centro. Al estar dopado, el polímero se vuelve altamente conductor y da lugar a contactos óhmicos en las interfaces polímero-electrodo. Por consiguiente, puede conseguirse de forma sencilla la inyección de portadores usando metales estables como electrodos, como por ejemplo Au o Al. La característica I-V de un PLEC es similar a la de un PLED con interfaces optimizadas.

El mecanismo de funcionamiento de los PLEC incluye los siguientes pasos:

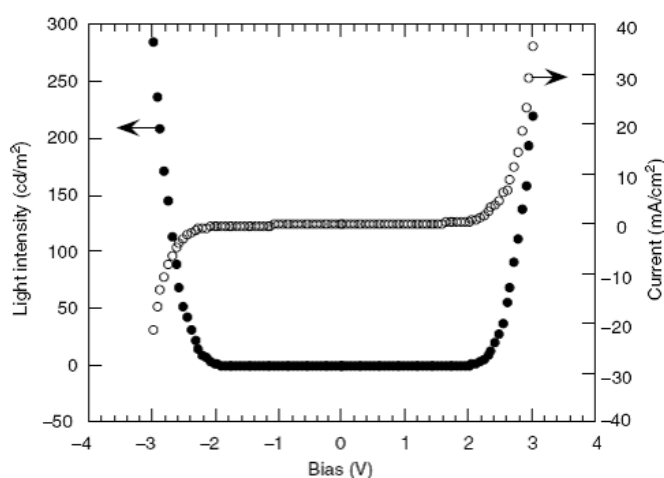
- Dopado electroquímico tipo *p* y tipo *n* en las regiones adyacentes al ánodo y al cátodo, respectivamente, para voltaje aplicado superior a la energía de *gap* π - π^* del polímero semiconductor.
- Formación, *in situ*, de una unión *p-n* dentro de la capa activa.
- Recombinación radiativa de los portadores tipo *p* y tipo *n* dentro de la unión *p-n* compensada.

Las velocidades de dopado tipo *p* y tipo *n*, y la de formación de la unión *p-n* dependen de la conductividad iónica del electrolito sólido. Debido a las características no polares de polímeros luminiscentes como el PPV, y las características polares de los electrolitos sólidos, los dos componentes dentro de la capa eléctricamente activa presentan fases separadas. Así, la velocidad del dopado electroquímico y las densidades locales de portadores tipo *p* y tipo *n* generadas electroquímicamente dependen de la difusión de los contraiones desde el electrolito al polímero semiconductor luminiscente. Por consiguiente, el tiempo de respuesta y el rendimiento característico de los dispositivos LEC depende mucho de la conductividad iónica de los electrolitos sólidos y de la morfología y microestructura del material compuesto.

Existe un modo ingenioso de aumentar la conductividad iónica dentro de la capa y, simultáneamente, controlar la morfología de la microestructura de fases separadas del material compuesto polímero electroluminiscente–electrolito sólido⁴⁴⁰: consiste en utilizar un compuesto líquido bifuncional (tipo surfactante) con un punto de ebullición elevado como aditivo para facilitar la separación de fases y, así, asegurar la máxima área superficial de interfaz entre ambas fases e, idealmente, ayudar a la formación de una red interpenetrada en el material compuesto. Si los compuestos adicionales tienen, además, una constante dieléctrica relativamente alta, también se mejora la conductividad iónica. Con este método, se ha logrado mejorar el tiempo de respuesta de los PLEC a milisegundos e incluso submilisegundos. Este rápido tiempo de respuesta permite que los PLEC puedan ser utilizados como emisores en matrices de paneles tanto con

direccionamiento AM como PM, y que puedan funcionar a tasas de video (por ejemplo 60 fotogramas por segundo).

En la figura se recogen los resultados para un LEC de estructura ITO/MEH-PPV:PEO:Li⁺ + OCA/Al. Puesto que la unión se crea *in situ*, el perfil de dopado se invierte cuando se invierte la polaridad. Consecuentemente, se observa emisión de luz con polarización en ambos sentidos. Seleccionando polímeros con bandas de energía apropiadas, se han conseguido LECs emisores en el rojo, el verde y el azul con eficiencias cuánticas externas y eficiencias luminosas cercanas e incluso mejores que las de los PLED correspondientes con parámetros optimizados^{441,442}. Debido a su sencillez de funcionamiento para controlar la inyección y equilibrio de cargas, los dispositivos monocapa LEC pueden, de hecho, ser empleados para evaluar el rendimiento intrínseco de nuevos polímeros semiconductores.



Características I - V (\circ) y L - V (\bullet) para un LEC de estructura ITO/MEH-PPV:PEO:Li⁺ + OCA/Al. La polarización en directa se define como polarización positiva respecto a JTO [438]

Es preciso admitir que el conductor iónico ha resultado crucial para la creación de uniones dinámicas en los LEC. Sin embargo, la lenta movilidad de los iones y la irreversibilidad del dopado electroquímico bajo campos de polarización muy altos han constituido los retos a superar para lograr que los LECs sean utilizados en aplicaciones prácticas. Trabajos recientes se han centrado en los siguientes aspectos:

- LEC con funcionamiento bloqueado (*frozen*) de la unión^{442,443}. Con uniones *p-i-n* bloqueadas, el dispositivo LEC muestra comportamiento unipolar (rectificador) y sin histéresis en escaneos I - V rápidos. Para hacer desaparecer la movilidad iónica existen dos posibilidades: o se aplican bajas temperaturas después de la formación de la unión o se utiliza un electrolito con conductividad iónica despreciable a temperatura ambiente. En este último enfoque, se forma la unión *p-i-n* a elevadas temperaturas, y el dispositivo se hace funcionar a temperatura ambiente.
- LEC de funcionamiento pulsado con campo medio inferior al umbral de dopado EC y anchura de pulsos inferior al tiempo de respuesta de las cargas iónicas⁴⁴⁴. Este esquema de funcionamiento permite la estabilización de la unión inducida en el LEC y su uso como emisores en pantallas de matriz pasiva.

4.3.3. PLED con cátodos estables

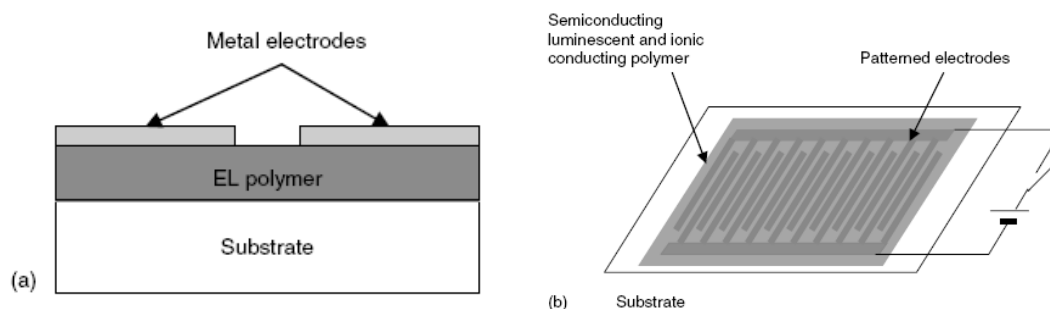
Para optimizar el funcionamiento tanto de SMOLEDs como PLEDs, es importante la elección de cátodos cuya función de trabajo esté bien ajustada a las bandas de los materiales orgánicos EL para minimizar las barreras de inyección de cargas. Aunque los cátodos fabricados con metales de función de trabajo baja son necesarios para obtener una adecuada inyección de electrones (y, así, conseguir altas eficiencias para voltajes de funcionamiento pequeños), los metales como Ca, Ba o Mg son sensibles al aire, altamente reactivos y difíciles de manipular. Para conseguir tiempos de vida y de almacenamiento largos, los dispositivos que hacen uso de este tipo de cátodos precisan de encapsulado hermético.

Para poder utilizar metales estables al aire como cátodos, es imprescindible reducir las barreras de inyección de electrones. Un procedimiento es el de Campbell *et al.*, quienes han mostrado que puede inducirse un cambio en la altura de la barrera utilizando una monocapa autoensamblada de dipolos orientados, químicamente unida al electrodo⁴⁴⁵. Otro, es el de Cao y colaboradores, quienes preconizan que determinados aditivos de tipo surfactante, como los éter sulfatos aniónicos $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3Li$, disueltos o dispersos en el polímero EL, mejoran significativamente la inyección de electrones desde metales con funciones de trabajo alta, como el Al^{49,446}. El Al del electrodo forma un complejo con el grupo óxido de etileno de la molécula surfactante tal que se consigue la orientación de los dipolos de las moléculas surfactantes en la dirección adecuada para reducir las barreras. Los compuestos de litio referidos no solo mejoran la eficiencia cuántica en dispositivos PLED monocapa, sino que mejoran el rendimiento en PLEDs y SMOLEDs bicapa con cátodos de Al. Estos dispositivos pueden ser expuestos al aire durante más de 30 horas sin sufrir una degradación significativa.

4.3.4. PLEDs y PLECs con configuración de célula superficial

Además de la estructura de *sándwich* utilizada normalmente, los OLEDs pueden fabricarse también en la configuración de célula superficial metal-polímero-metal, como se muestra en la figura^{188,447,448}. Para la fabricación de estos dispositivos se preparan primero dos electrodos simétricos sobre un sustrato con un espacio intermedio. El metal puede ser depositado en el sustrato por evaporación térmica, evaporación por haz de electrones o *sputtering*. El dibujo (*patterning*) puede conseguirse con máscaras de sombra, fotolitografía, impresión por microcontacto o serigrafado (*screen-printing*).

Puesto que las regiones con dopado *n* y dopado *p* del LEC (polarizadas) presentan una resistividad relativamente baja, los LECs con configuración de célula superficial presentan parámetros de rendimiento similares a los de LECs con configuración en *sándwich*^{438,440,449}. Sin embargo, los electrodos simétricos hacen muy difícil la inyección de portadores en los PLEDs planares. Para un PLED con esta configuración, con un espacio de 20 μm entre dos electrodos de Au, y PPV como polímero EL, se requieren temperaturas de 77 K y voltajes ≈ 500 V para observar emisión de luz⁴⁴⁷. Utilizando la fotolitografía para definir un espacio de 0.41 μm entre los electrodos, es posible conseguir emisión para una tensión de 35 V a temperatura ambiente⁴⁴⁸.



(a) PLED planar; (b) PLEC planar con configuración de células interdigitadas

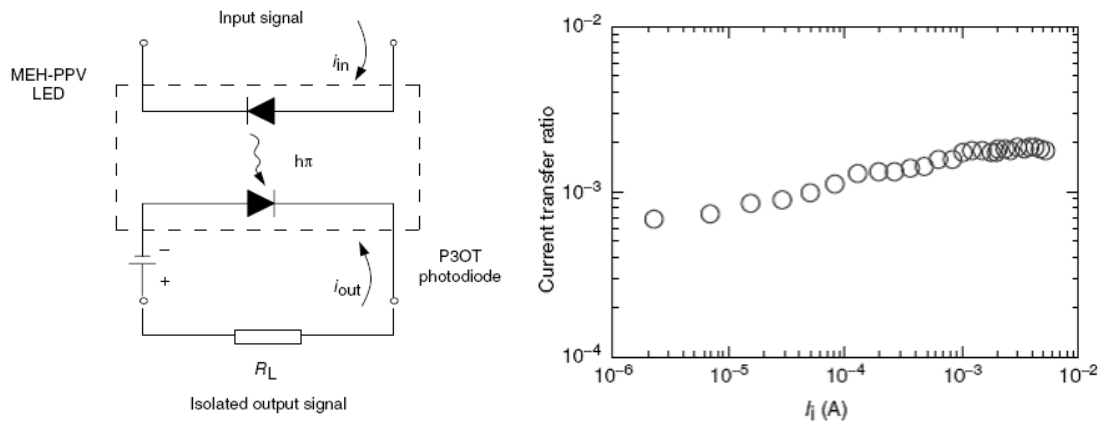
La configuración planar presenta un gran potencial por la posibilidad de hibridación con circuitos integrados sobre una oblea de Si, permitiendo nuevos enfoques para la fabricación de dispositivos electro-ópticos integrados. La combinación de PLEDs y PLECs con la tecnología del silicio depende del diseño de estructuras que permitan emisión superficial eficiente. Para sustratos no transparentes, por ejemplo Si, la configuración planar compatible con la fotolitografía estándar constituye un enfoque prometedor. Con electrodos interdigitados sobre sustratos transparentes, como vidrio o películas poliméricas, es posible observar la emisión desde ambas caras del dispositivo. Además de estas novedosas características, la configuración planar ofrece ventajas de fabricación: (1) los electrodos pueden ser preparados antes de depositar la película de polímero sobre el sustrato; (2) el rendimiento del dispositivo no se ve afectado por defectos en la película de polímero (*pinholes*); (3) el rendimiento del dispositivo es relativamente independiente del espesor de la película de polímero; y (4) los dispositivos emisores planares pueden fabricarse usando técnicas *roll-to-roll* (RTR) a temperatura ambiente, sin necesidad de equipos de vacío.

4.3.5. Optoacopladores fabricados con polímeros semiconductores

Un optoacoplador, también llamado *optoaislador* o *aislador acoplado ópticamente*, es un dispositivo de emisión y recepción de luz que funciona como un interruptor excitado mediante la luz. Presenta una corriente de entrada (I_i) y una corriente de salida (I_o) acopladas ópticamente, pero no eléctricamente. Los optoacopladores son utilizados en la industria de la automoción y en equipos de laboratorio para aplicaciones de alta tensión en las que los potenciales de dos circuitos pueden diferir en varios miles de voltios, o como medio de protección en circuitos muy sensibles. Un acoplador sencillo constaría de un LED (entrada) y un fotodiodo (salida), como se muestra en la figura.

Acoplando un PLED con una eficiencia EL externa (η_{EL}) superior a 1% ph/el con un fotodiodo polimérico con rendimiento cuántico (η_C) mayor de 20% el/ph, puede construirse un optoacoplador basado en polímeros semiconductores con una proporción de transferencia de corrientes I_o/I_i superior a 2×10^{-3} . La relación de transferencia I_o/I_i es proporcional al producto de la eficiencia EL externa del PLED por el rendimiento cuántico del fotodiodo, $A \times \eta_{EL} \times \eta_C$, donde A es una constante de acoplamiento determinada por el traslape espectral y óptico del PLED y el fotodiodo. En la figura se muestra el cociente I_o/I_i para diferentes corrientes de entrada en el caso concreto de un optoacoplador formado por un PLED de MEH-PPV y un fotodiodo de P3OT⁴⁵⁰. El cociente de transferencia es $\approx 2 \times 10^{-3}$ para un voltaje de polarización de -10 V, comparable a la I_o/I_i para optoacopladores comerciales fabricados con

semiconductores inorgánicos. En los últimos años, tanto la eficiencia de los PLEDs como la de los fotodiodos han mejorado significativamente respecto a las de los dispositivos recogidos en la figura. Utilizando dispositivos SMOLEDs o PLEDs con emisores fluorescentes (η_{EL} del orden del 5-7%) o PHOLEDs (η_{EL} del 10-15%), y fotodiodos de P3AT:PCBM o PFO-BET:PCBM (η_C del 50-100%⁴³⁶), es posible conseguir cocientes de transferencia I_o/I_i mayores de 0.1 para voltajes de fotodiodo de 0 a -2 V. Por tanto, los optoacopladores basados en polímeros semiconductores pueden ser dispositivos eléctricos con eficiencias de transferencia altas para circuitos integrados, interconectores ópticos, emisores, receptores y moduladores para aplicaciones de telecomunicaciones.



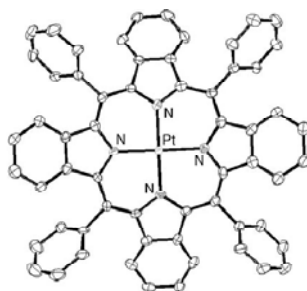
Izquierda: Diagrama del circuito de un optoacoplador basado en polímeros. **Derecha:** Razón de transferencia I_o/I_i para un voltaje de polarización de -10 V.

4.4. OLEDs en Electrónica de Telecomunicaciones

El desarrollo de la tecnología OLED ha conducido a novedosas aplicaciones que sacan partido al bajo peso y la eficiencia energética de estos dispositivos. Hasta la fecha, la investigación en este campo se ha centrado en la emisión en la región visible del espectro, para aprovechar la facilidad y bajo coste de procesamiento de estos materiales en la fabricación de pantallas a color. Actualmente, la reciente demanda de tecnología óptica para redes de acceso FTTx y el consiguiente requerimiento para estas redes de dispositivos de bajo coste para el extremo de usuario, está dando lugar a un aumento del interés por explorar las posibilidades de los OLEDs en el NIR e IR^{451,452}. Sin embargo, el desarrollo de OLED en estas regiones resulta más difícil porque las moléculas orgánicas normalmente sólo muestran actividad óptica a longitudes de onda menores de 1 μm ⁴⁵³.

Uno de los enfoques para lograr fotoestabilidad y una emisión intensa en el infrarrojo ha consistido en la utilización de OLEDs basados en nanocristales semiconductores (ya explicados en la Sección 2.3.3), pero estos dispositivos sólo resultan útiles para transmisión a corta distancia.

Un enfoque alternativo y más prometedor que el anterior consiste en recurrir a la utilización de complejos fosforescentes capaces de aprovechar tanto los excitones singlete como los triplete: como se ha indicado anteriormente, sólo un 25% de la energía de excitación lleva a estados singlete mientras el 75% restante conduce a estados triplete, por lo que resulta deseable que los centros luminiscentes sean buenos *quenchers* de tripletes. Precisamente, este requisito es cumplido por los iones de algunos metales de transición y los iones de los lantánidos. No es, pues, de extrañar que el PHOLED basado en una metaloporfirina de platino como dopante desarrollado por el grupo de Thomson *et al.*⁴⁵⁴ en 2006, lograra una EQE superior al 6% con $\lambda_{\text{max}}=765$ nm y FWHM de 31 nm. Este compuesto, por su longitud de onda, sería apto para aplicaciones de visión nocturna. Longitudes de onda similares ($\lambda_{\text{max}}=805$ nm), aunque con eficiencias muy inferiores, fueron alcanzadas por el grupo de K. Hashimoto⁴⁵⁵ empleando películas de N,N'-bis(neopentil)-3,4:9,10-perilenobis(dicarboximida) : tris(8-quinolinolato)aluminio. Asimismo, utilizando películas de CBP (4,4'-N,N'-dicarbazol-bifenil) dopado con CuPc (ftalocianina de cobre), C. H. Cheng *et al.* han conseguido emisión en 1.1 μm ⁴⁵⁶.



Pt^{II}-tetrafeniltetrabenzoporfirina [Pt(tpbp)]

Si se quieren satisfacer los requisitos de longitud de onda y eficiencia necesarios para aplicaciones de transmisión a larga distancia es preciso recurrir, en vez de a los compuestos recién referidos, a complejos que incluyen un ión central trivalente de la serie de los lantánidos, como Er³⁺ [457], Nd³⁺ [458,459] o Pr³⁺ [460], y ligandos orgánicos. Este tipo de complejos exhiben fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia

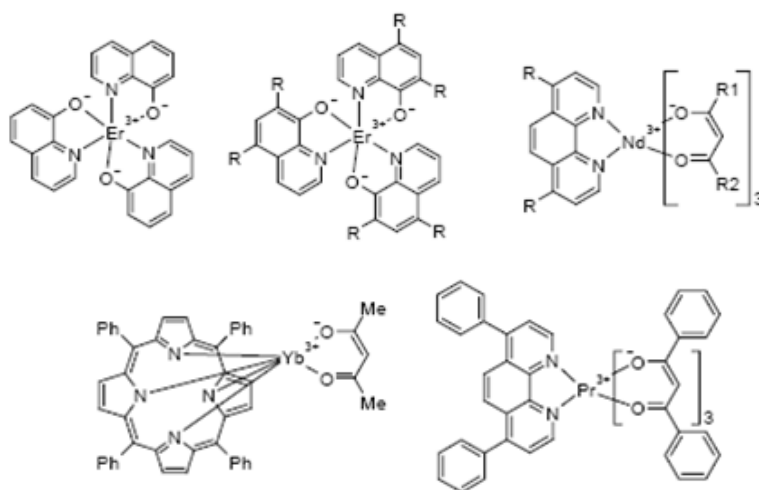
(EL) en la región de 1.0–1.6 μm , originada por las transiciones radiativas 4f-4f de los iones de los elementos de la serie de los lantánidos⁴⁶¹.

Curry *et al.* demostraron que el complejo $\text{Er}(\text{8-hidroxiquinolina})_3$, al ser excitado con un láser de Ar a 457 nm, presentaba emisión en 1.54 μm . De forma análoga, empleando $\text{Nd}(\text{8-Q})_3$ se obtiene emisión en 890 nm⁴⁵⁷.

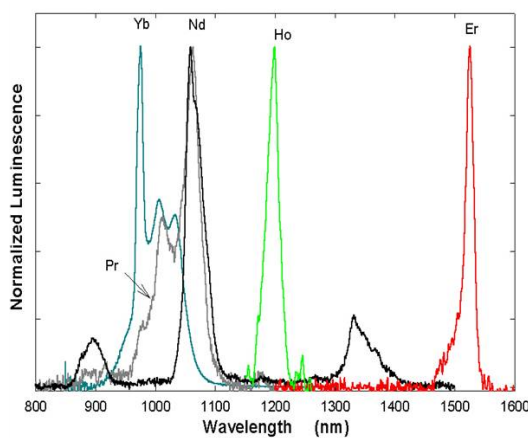
Yanagida *et al.* estudiaron la electroluminiscencia de complejos de Nd^{3+} , Yb^{3+} y Er^{3+} con β -dicetonato batofenantrolina⁴⁶⁰, logrando eficiencias cuánticas externas de $7 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-4}$, y $1 \cdot 10^{-5}$, respectivamente, aunque se propuso el uso de sensibilizadores para mejorarlas.

Harrison *et al.*⁴⁶² han logrado interesantes resultados a partir de porfirinas de Yb^{3+} y Er^{3+} (entre otros lantánidos) en 1000-1000 nm y 1500 nm, respectivamente.

Más recientemente, podemos mencionar las contribuciones de O'Riordan *et al.*⁴⁶³, con el complejo $\text{Nd}(\text{9-hidroxi-fenalen-1-ona})_3$ emisor en 1065 nm y eficiencia cuántica del 0.007%, y de Zhao *et al.* con el complejo erbio(III) 2,4-pentanodionato ($\text{Er}(\text{acac})_3$), emisor en 1520 nm.



Complejos de Ln^{3+} emisores en el infrarrojo



Espectros de emisión para varias porfirinas de Ln^{3+} (Harrison *et al.* [462])

Técnicas de caracterización de dispositivos OLED

La caracterización de los OLEDs consiste, fundamentalmente, en la caracterización del dispositivo emisor y precediendo a ésta, la caracterización de los constituyentes de la capa emisora:

- **Caracterización de constituyentes de la capa emisora.** La caracterización individual del polímero emisor, moléculas pequeñas, compuestos de coordinación u otros componentes de la capa emisora se realiza por análisis estructural y de propiedades, a través de la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, técnicas de termoanálisis/calorimetría, técnicas cromatográficas, microscopías, y caracterización electroquímica por voltametría cíclica. De especial interés tiene, ante el hallazgo de un nuevo complejo emisor, su caracterización estructural, la cual se lleva a cabo por difracción de rayos X, y su caracterización fotofísica, que se realiza por espectroscopía de absorción ultravioleta-visible y espectroscopía de fotoluminiscencia (espectros de excitación y emisión).
- **Caracterización del dispositivo emisor.** Conlleva su caracterización electroluminiscente y la medición de tiempos de vida. La caracterización electroluminiscente se concreta en la determinación del voltaje de encendido, pico electroluminiscente y eficiencia de luminancia, lo que se consigue a través de tres tipos de registros: EL *vs.* λ ; luminancia *vs.* voltaje; y densidad de corriente *vs.* voltaje. La determinación de tiempos de vida se realiza mediante la medida del decaimiento de luminosidad utilizando bien corriente en directa (DC) o excitación pulsada.

5.1. Técnicas de caracterización de los componentes de la capa emisora

5.1.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Fundamento: la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, es una técnica que mide la absorción de luz infrarroja a diferentes longitudes de onda por compuestos y materiales. Sirve para identificar componentes moleculares específicos.

En los modos ATR (reflectancia total atenuada) y DRIFT (reflectancia difusa) el método se hace más sensible a superficies con una profundidad de sonda de varios μm .

Instrumentación:



Espectrofotómetro IR de transformada de Fourier equipado con fuentes IR y de luz blanca, desdobladores de haz de KBr, Cuarzo y sustrato sólido, y detectores DTGS/KBr, DTGS/Polietileno y Silicio. Las distintas combinaciones de estos elementos permiten realizar registros en el IR lejano, medio y cercano/visible, abarcando un rango espectral de 2500 a 50 cm^{-1} .

5.1.2. Técnicas de Análisis Térmico y Calorimetría

Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

Fundamento: el análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endo- o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso.

Instrumentación:



Analizador modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e que opera en el intervalo 25 - 1100°C con una sensibilidad de 0,1 μg .

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fundamento: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso, se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso. Su principal aplicación en OLEDs es la determinación de T_g .

Instrumentación:



Calorímetro diferencial de barrido modelo Mettler Toledo DSC 821e.

Opera en el intervalo 150-500°C y está equipado con un criostato de nitrógeno líquido y opción de fibra óptica para medidas fotocalorimétricas.

5.1.3. Técnicas cromatográficas

Cromatografía de Gases (GLC)

Fundamento: la cromatografía de gases (gas-líquido) es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. La GLC utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.

Instrumentación:



Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N (equipado con columnas quirales).

Este sistema ofrece un control neumático electrónico (EPC) de cuarta generación que mantiene constantes presión y *setpoints* de flujo de registro a registro.

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Fundamento: la cromatografía líquida de alta resolución o *high performance liquid chromatography* (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica. El término *líquida* se debe a que la muestra se disuelve en un disolvente (alcohol o agua). Un detector mide los cambios de respuesta eléctrica entre el propio disolvente y la mezcla muestra-disolvente. Dependiendo de los requerimientos de aplicación, existen aparatos con detectores UV-Vis, de fluorescencia, espectrométricos de masas, etc.; y, asimismo, inyectoros automáticos y manuales, colectores de fracciones, válvulas de conmutación manual o automática, etc.

Instrumentación:



Sistema de Cromatografía Líquida - Espectrometría de Masas (LCMS-IT-TOF) de Shimadzu, que combina las capacidades y ventajas de la trampa de iones (IT) y del tiempo de vuelo (TOF), para uso con HPLC.

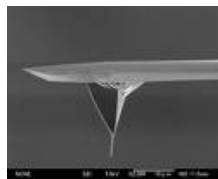
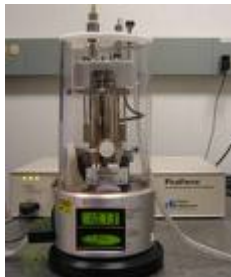
Las tecnologías usadas en el LCMS-IT-TOF permiten romper las moléculas en fragmentos sucesivamente menores, y medir las masas de esos fragmentos con suficiente exactitud para determinar las fórmulas estructurales y empíricas más probables.

5.1.4. Microscopías

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Fundamentos: El microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*) fue inventado por G. Binnig, C. Quate y C. Gerber en 1986. Es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas a nivel atómico a través de una aguja muy sensible (*cantilever*) al final de un soporte flexible que realiza un barrido sobre la superficie de la muestra. Por las fuerzas entre aguja y superficie se obtienen figuras muy detalladas de la estructura de la superficie. El grado de torsión de la aguja mide entre 10-20 nm, pero dependiendo de la topografía superficial y la aspereza de la muestra se pueden lograr resoluciones laterales de 0,1-10 nm. El movimiento exacto del *cantilever* se consigue mediante elementos piezoeléctricos, puesto que la muestra se analiza en áreas de $100 \times 100 \mu\text{m}$. La velocidad de escaneo habitual es aprox. 1 Hz, es decir, una línea escaneada en modo bidireccional/s. En una resolución habitual de 250×250 a 500×500 píxeles se necesitan aproximadamente 10 min. La AFM proporciona información sobre topografía, textura y módulo superficial a escalas de μm y nm. Además, en modo fuerza, puede sondar fuerzas intermoleculares sobre superficies tales como las de enlace de hidrógeno, van der Waals y fuerzas electrostáticas.

Instrumentación:



Microscopio de fuerza atómica y *cantilever*

Microscopía de proximidad (SPM)

Fundamento: la SPM reúne un conjunto de técnicas que no utilizan lentes ni radiación para obtener imágenes topográficas de gran resolución. Entre las técnicas más relevantes figuran la microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) y la microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM). Esta herramienta permite realizar caracterizaciones topográficas (*height profile*, análisis de rugosidad), eléctricas (AFM tunelado/conductor y potencial superficial) y magnéticas para áreas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Utilizando el modo resonancia de torsión (*TR mode*), se puede obtener información complementaria sobre el modo *tapping* para análisis e imagen superficial. Además del modo imagen es posible realizar implementación de nanolitografía. Su principal aplicación en OLEDs es para analizar las diferencias de rugosidad de las películas antes y después del recocido (*annealing*) a diferentes temperaturas, o para investigar la causa de OLEDs fallidos.

Instrumentación:



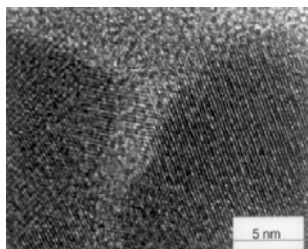
Microscopio de sonda de barrido multimodo Veeco Nanoscope mod. IVa

El microscopio opera en aire a temperatura ambiente en modos STM, AFM o MFM. Provee imágenes con resolución molecular con intervalo lateral de barrido (x-y) de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ e intervalo vertical (z) de $2.5\mu\text{m}$. Idóneo para investigaciones tanto con moléculas sencillas como para la caracterización espacial de alta resolución de monocapas moleculares.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es el método más antiguo para estudiar la microestructura de las capas. En comparación con la microscopía de fuerza atómica (AFM) este método consiste en el bombardeo de la prueba por iones energéticos. Una capa delgada de la muestra se recubre con carbono u oro para reflejar eficazmente los electrones, puesto que este sistema consiste en la obtención de imágenes mediante la captura de los electrones reflejados por la muestra. La fuente de electrones es generalmente un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico emite electrones. Éstos se focalizan en una zona situada enfrente del ánodo. La corriente total emitida por el cañón de electrones puede ser de 100mA , pero sólo una pequeña fracción se utiliza para formar la imagen final. El resto se detiene en los distintos diafragmas dentro de la columna del microscopio. En OLEDs se utiliza para determinar la microestructura del ITO, la calidad de películas dopadas con colorantes fosforescentes y las interfaces entre capas.

Instrumentación:



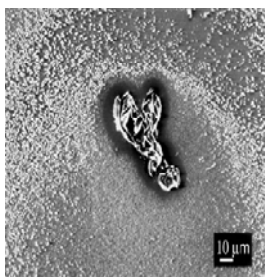
Microscopio TEM de alta resolución JEOL JEM-3010.

Imagen de una película de ITO mostrando características cristalininas.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Fundamento: la microscopía electrónica de barrido, también conocida como *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, inventada en 1981 por E. Ruska, G. Binnig y H. Rohrer, consiste en un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras: para ello se recubre la muestra con una capa de metal delgado y se barre con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones, siendo capaz de mostrar figuras 3D, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está comprendida entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. En OLEDs, se utiliza para detectar subpartículas en películas de ITO y para estudiar la degradación del cátodo.

Instrumentación:



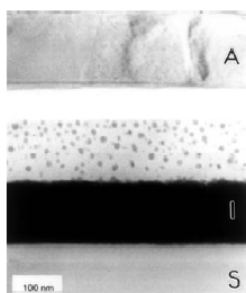
Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Fraunhofer ISE). Con este tipo de microscopio tanto la topografía como el contraste material de superficies microestructuradas resultan visibles con una resolución de 2,5 nm.

Imagen de partícula de ITO.

Microscopía de doble haz (dual beam)

Fundamento: es un sistema que combina el microscopio electrónico de barrido de ultra alta resolución con la deposición y ataque mediante un haz preciso de iones. Se utiliza para obtener imágenes de cortes.

Instrumentación:



Microscopio de doble haz Nova™ 200 NanoLab, de Fei Co.

Imagen de corte de un OLED usando microscopía DB.

Microscopía confocal con excitación Raman-láser

Fundamento: un microscopio confocal es un microscopio capaz de obtener imágenes tridimensionales de polímeros, mezclas de polímeros y perfilado. Se basa en un principio similar al de un microscopio de fluorescencia, pero se utilizan dos diafragmas confocales (uno antes de la muestra y otro después) capaces de enfocar la iluminación en un único punto de la muestra. Se utiliza un láser como fuente luminosa, y con él se va barriendo la muestra en todo su volumen, plano a plano, creando muchas imágenes bidimensionales que un ordenador interpreta, generando finalmente una imagen tridimensional del objeto. Se emplea para obtener imágenes electroluminiscentes y fluorescentes de las películas orgánicas en OLEDs encapsulados.

Instrumentación:

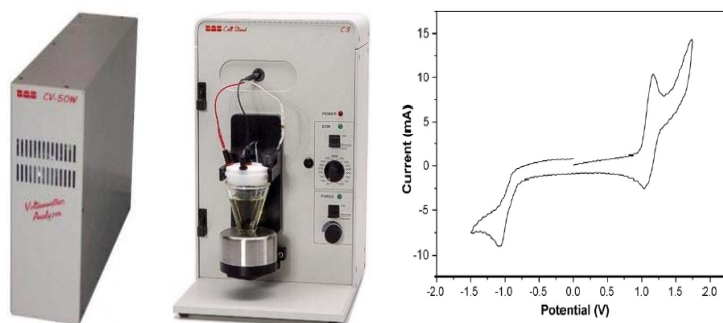


Microscopio Raman confocal alpha300 R capaz de alcanzar una resolución por debajo del límite de difracción óptico (~ 200 nm).

5.1.5. Caracterización electroquímica: voltametría cíclica

Fundamento: Se trata de una técnica donde, a medida que se modifica el potencial, se analiza la variación de la corriente. Su denominación más correcta es voltamperometría. Se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo, tanto en el sentido directo como en el inverso, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como muestra la figura. Resulta de gran importancia para caracterización de polímeros halogenosustituídos.

Instrumentación:



Sistema de voltametría cíclica formado por el instrumento electroquímico BAS 50W (izquierda) y el soporte de celda C3 (centro), ambos de la firma BASi. El conjunto completo incorpora un electrodo de trabajo de carbono o de platino. A la derecha: voltamograma de PBDM en CH₂Cl₂.

5.1.6. Caracterización estructural por difracción de rayos X

Fundamento: la difracción de rayos X es una de las mejores herramientas para el análisis estructural. Todo lo que se precisa para resolver la estructura molecular es un cristal muy pequeño o, en casos favorables, una muestra policristalina. Mediciones cuidadosas del patrón de difracción de rayos X dispersado (*scattered*) por la muestra cristalina pueden utilizarse para determinar con gran precisión la geometría molecular (longitudes de enlace y ángulos de valencia) y obtener información inestimable sobre la distribución de densidad de electrones y enlaces químicos.

Instrumentación:

El CEMDRX (*Centro de Estudos de Materiais por Difraccão de Raios-X*) de la Universidad de Coimbra cuenta con varios difractómetros de monocristales, incluyendo un moderno difractómetro de 4 círculos equipado con un detector CCD 4K. Las medidas para los monocristales pueden realizarse en el intervalo de 30 K a temperatura ambiente.



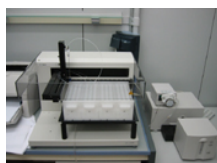
Difractómetro Enraf-Nonius CAD-4, radiación de Mo

5.1.7. Técnicas para la medida de la absorción (espectroscopia UV-vis) y la fotoluminiscencia (espectrofluorimetría)

Espectroscopia UV-vis

Fundamento: la espectroscopia de absorción UV-vis involucra la absorción de luz UV/visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado.

Instrumentación:



Espectrofotómetro UV/vis HP 8453

Espectrofluorimetría

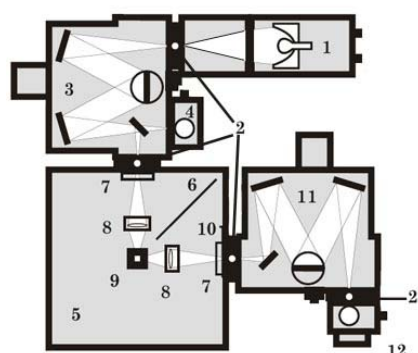
Fundamento: la fotoluminiscencia consiste en la emisión de luz que es consecuencia de la absorción previa de una radiación.

Instrumentación:



Espectrofluorímetro modular PTI Quantamaster QM-2000-6SE.

Disponibile en el Servicio de Proteómica, SCAI, Universidad de Málaga.



- 1 Flash lamp housing
- 2 Adjustable slits
- 3 Excitation monochromator
- 4 Excitation correction unit
- 5 Sample compartment
- 6 Baffle
- 7 Filter holders
- 8 Excitation/emission optics
- 9 Cuvette holder
- 10 Emission port shutter
- 11 Emission monochromator
- 12 Gated PMT detector

El aparato permite registrar espectros de excitación y emisión de fluorescencia, cinéticas y medidas de polarización y anisotropía de forma automática con polarizadores de calcita para UV-VIS. El equipo consta de una lámpara de Xe de 75W, monocromador de emisión controlado por ordenador y compartimiento de muestra con agitador magnético y termostatación por sistema Peltier. Relación señal/ruido de 6000:1 (banda Raman del agua) y su diseño modular permite la actualización a equipo de medida de tiempos de vida de fluorescencia.

Espectroscopia de Fluorescencia resuelta en el tiempo

Fundamento: Mediante este sistema pueden obtenerse los espectros de emisión en estado estacionario así como los resueltos en el tiempo. El sistema permite trabajar en tres escalas de tiempo diferentes, milisegundos (fosforescencia), nanosegundos (lámpara flash de nanosegundos) y picosegundos (lasers pulsados de picosegundos). El sistema permite analizar los estados excitados moleculares y la evolución y cinética de desactivación de estos.

Instrumentación:



Equipo FLS920 de Edinburgh Instruments

5.2. Técnicas para la caracterización del dispositivo emisor

5.2.1. Caracterización electroluminiscente

Un motivo de preocupación importante para la comunidad investigadora es el nivel de incertidumbre e inconsistencia de resultados que se encuentran en la bibliografía científica publicada sobre OLEDs. Esto obliga primero, a definir; y seguidamente, a establecer métodos de medida normalizados para la caracterización electro-luminiscente de la capa emisora.

Además de la transmitancia, la absorbancia, y la temperatura del color, la luz se describe con las siguientes propiedades⁴⁶⁴:

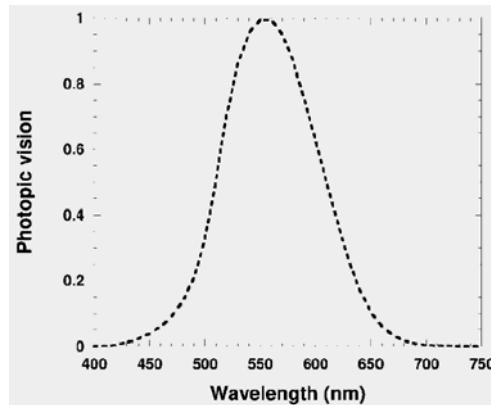
- *Flujo*: potencia luminosa total (medida en lúmenes).
- *Intensidad luminosa* (de una fuente puntual en una dirección dada): es el flujo luminoso por unidad de ángulo sólido en la dirección considerada. Su unidad es la candela, cd.
- *Iluminancia*: es la densidad de flujo luminoso que incide sobre una superficie, es decir, el cociente del flujo luminoso por el área de la superficie cuando ésta última está iluminada de manera uniforme. Su unidad es el lux (símbolo: lx) o lumen/m².
- *Luminancia* (de un punto de una superficie en una dirección): se interpreta como el cociente de la intensidad luminosa en esa dirección, producida por un elemento de la superficie que rodea el punto, al área de la proyección ortogonal del elemento de superficie sobre un plano perpendicular a la dirección dada. Su unidad es candelas/m².

En la tabla siguiente se presentan, de modo resumido, las distintas magnitudes, sus unidades y las técnicas de medida relacionadas.

Magnitudes y unidades de medida

Técnica de medida	Tipo de medida	Magnitud	Unidad de medida
Fotometría	Flujo total	Flujo luminoso total	lm
Radiometría	Flujo total	Flujo radiante total	W
Espectroradiometría	Flujo total	Flujo espectral total	W/nm
Fotometría	Intensidad angular	Intensidad luminosa	cd = lm/sr
Radiometría	Intensidad angular	Intensidad radiante	W/sr
Espectroradiometría	Intensidad angular	Intensidad espectral espectroradiométrica	W/(sr nm)
Fotometría	Superficial	Iluminancia	Lux = lm/m ²
Radiometría	Superficial	Irradiancia	W/m ²
Espectroradiometría	Superficial	Irradiancia espectral	W/(m ² nm)
Fotometría	Superficial	Luminancia	cd/m ²
Radiometría	Superficial	Radiancia	W/(sr m ²)
Espectroradiometría	Superficial	Radiancia espectral	W/(sr m ² nm)

Debido a que la principal aplicación de los OLEDs son las pantallas o *displays*, la respuesta del ojo humano, descrita por la función de luminosidad fotópica (CIE)⁴⁶⁵, es la primera magnitud a tener en cuenta. La función de luminosidad fotópica se muestra en la figura siguiente:



Función luminosidad fotópica

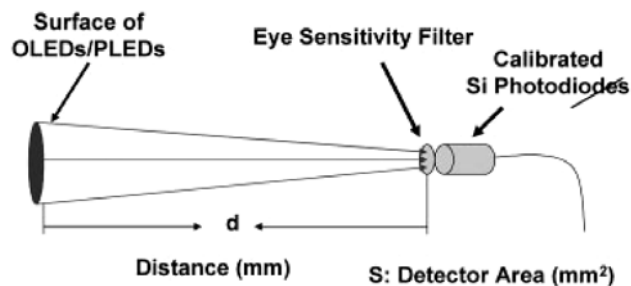
Usando esta función, la radiancia ($W/(sr\ m^2)$) puede ser convertida en luminancia (cd/m^2 o $lm/(sr\ m^2)$). Por tanto, la fotometría se utiliza para medir la luz como el brillo percibido por el ojo humano en la superficie de un OLED.

La intensidad luminosa (luminancia) puede determinarse midiendo el flujo en cualquier ángulo sólido dado, Ω (el cociente del tamaño de la apertura entre el cuadrado de la distancia entre la fuente de luz y la apertura). Consideraremos una superficie plana emisora, cada punto de la cual emite luz uniformemente en todas las direcciones; por ejemplo, una fuente Lambertiana. Un OLED es una fuente Lambertiana si la intensidad luminosa sigue la regla del coseno cuando se mide con un detector de pequeña área situado lejos de la superficie (Ω muy pequeño, ver figura inferior)²³⁸. Asumiremos que para los OLEDs las desviaciones respecto a la emisión Lambertiana son despreciables.

Procedimiento de medida

Para medir la intensidad luminosa en primer lugar se debe tomar una dirección de referencia para las medidas, y después determinar el ángulo sólido a utilizar en las mismas. Para aplicaciones en pantallas, la dirección de referencia debería ser elegida como la perpendicular a la superficie del OLED (supuesta línea de visión directa). La intensidad luminosa se define como la emisión en cd/m^2 desde la superficie emisora.

Una configuración idónea para medir la eficiencia luminosa de los OLEDs es la mostrada en la figura siguiente:



Condition: $\Omega (= S/d^2) = 0.01\ sr$ or $\Omega (= S/d^2) = 0.001\ sr$

Configuración para medida de intensidad luminosa de OLED/PLED

Debido a que la eficiencia luminosa depende en gran medida del espectro de emisión del OLED (incluso para eficiencias cuánticas constantes), un filtro con respuesta fotópica similar a la del ojo humano debe montarse directamente sobre la superficie del fotodiodo calibrado.

Suponiendo un perfil de intensidad Lambertiano y una fuente de aspecto discoidal con radio r , la intensidad luminosa sobre un detector puntual colocado a una distancia d (ver figura anterior) puede expresarse como sigue^{466,467}:

$$I = I_0 \left(r^2 / (r^2 + d^2) \right)$$

Para un detector con un área finita, esta expresión puede utilizarse siempre y cuando el detector exhiba un ángulo sólido suficientemente pequeño. La condición recomendada por la CIE⁴⁶⁸ es que $\Omega < 0.01$ sr. Bajo estas condiciones, la intensidad luminosa (\mathcal{A} , en candelas) puede obtenerse comparando la señal del PLED con la obtenida con una lámpara calibrada. La luminancia se da entonces como:

$$L = \mathcal{A} / \pi \cdot r^2$$

Conocida la luminancia, L (cd/m²), la eficiencia luminosa, LE (cd/A), la eficiencia de potencia luminosa, PE (lm/W) y la eficiencia cuántica externa, η_{ext} (la relación del número de fotones emitidos por el OLED en la dirección de visión entre el número de electrones inyectados) se pueden determinar utilizando las siguientes expresiones⁴⁶⁹:

$$LE(\text{cd} / \text{A}) = \frac{L}{j}$$

$$PE(\text{lm} / \text{W}) = \frac{\pi \cdot L}{j \cdot V}$$

$$\eta_{\text{ext}}(\%) = \frac{5.0 \times 10^3}{(h\nu)\phi(\lambda)}$$

donde j es la densidad de corriente, V es el voltaje aplicado, $h\nu$ es la energía del fotón emitido (en eV), y $\Phi(\lambda)$ es la función luminosa fotópica.

Otra opción es situar el OLED/PLED dentro de una esfera integradora (o de Ulbricht) que contenga un detector calibrado, y después medir la salida (*output*) total del dispositivo²³⁸. En una esfera integradora, todos los fotones emitidos son recogidos, incluso aquellos guiados por el borde del sustrato. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que los fotones emitidos por el borde del sustrato no son de utilidad en su aplicación a pantallas. Por consiguiente, el enfoque de la esfera de Ulbricht debe utilizarse con precaución. Si los bordes del OLED están sellados para absorber la luz guiada y dispersada, se puede obtener de forma precisa la eficiencia cuántica externa. Una vez medida ésta, se pueden calcular L , LE y PE utilizando las ecuaciones ya vistas. Los valores obtenidos utilizando la esfera integradora son consistentes con los obtenidos utilizando la configuración explicada anteriormente⁴⁶⁹.



Esfera de Ulbricht

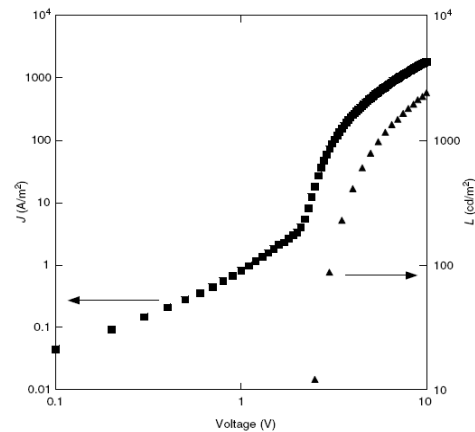
A título orientativo, las condiciones que se utilizan en los laboratorios de la UC Santa Bárbara (*comunicación privada*) son las siguientes: superficie (S) del fotodiodo calibrado con filtro de respuesta fotópica de 4×4 mm; y distancia (d) entre el fotodiodo y el OLED de 4 cm; es decir, $\Omega = 0.01$ sr ($\Omega = S/d^2$).

Una observación de interés es que, como indica Optronic Laboratories, la respuesta de una combinación *diffuser/fiber* dista mucho de ser uniforme o ideal⁴⁷⁰. No sólo no proporciona un área de medida correcta, sino que además la respuesta espacial no uniforme hace que los resultados sean muy dependientes del alineamiento. Por tanto, la combinación *diffuser/fiber* debe evitarse en las medidas de intensidad para OLED.

5.2.2. Caracterización mediante curvas J - V - L

Fundamento: Una determinación clave en la caracterización de los OLEDs es la obtención de la familia de curvas *densidad de corriente-voltaje-luminancia*, como las recogidas a modo de ejemplo en la figura inferior. Se aplica un voltaje fijo al dispositivo y a continuación se mide la corriente y la luz generada. La corriente se convierte a densidad de corriente para dar cuenta del área lateral del OLED. La medida de la luz emitida se determina conforme a las explicaciones recogidas en la sección anterior.

En una curva típica se distinguen: una región por debajo del umbral (*subthreshold*), una región de funcionamiento (*turn-on*) y una región de saturación. En la primera, la corriente es fundamentalmente óhmica y no hay emisión de luz. En la región de funcionamiento, la densidad de carga espacial es suficientemente grande a través de todo el dispositivo como para generar salida de corriente y luz. No obstante, muchas de estas cargas están ocupando *estados trampa* (centros no radiativos). En esta región, la corriente es proporcional al voltaje (8-12 V) y la luminancia aumenta de manera espectacular con el voltaje. La transición entre las dos regiones referidas se produce para el voltaje umbral (V_{th}). Finalmente, cuando las *trampas* (niveles aceptores) están llenas, se alcanza el régimen de saturación, produciéndose un estado estacionario de corriente de carga espacial.



Familia de curvas J-V-L de un OLED

Instrumentación para la obtención de las curvas J-V-L y espectro de emisión

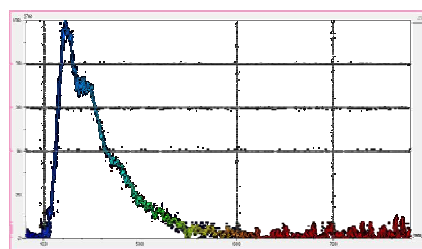
La obtención de las curvas *J-V-L* y el espectro de emisión del dispositivo pueden automatizarse recurriendo a un espectroradiómetro. Estos equipos modulares, que incluyen un espectrómetro o en su defecto una interfaz digital para su conexión, son capaces de medir luminancia, iluminancia, radiancia, irradiancia, longitud de onda dominante, coordenadas CIE y CCT (*Correlated Color Temperature*), además de incluir herramientas de posicionamiento de la unidad y *software* específico.



Polaronix® M6100 OLED I-V-L Test System



Espectroradiómetro FD-1840, de FluxData, con espectrómetro conectado (modelo QE.65000, de Ocean Optics)



Espectrómetro USB2000+, de Ocean Optics

Registro para un OLED azul

5.2.3. Medidas de tiempo de vida

Una propiedad fundamental de los OLEDs es la estabilidad a largo plazo. Un tubo de rayos catódicos (CRT) tiene una duración de aproximadamente 100000 horas, o 12 años de funcionamiento ininterrumpido, y la mayor parte de las tecnologías utilizadas en pantallas superan las 50000 horas. En las primeras etapas del desarrollo de los OLEDs, sus tiempos de vida de tan sólo decenas de horas hacían que no fueran prácticos. Burrows *et al.*⁴⁰⁸ introdujeron una técnica sencilla de encapsulamiento para proteger los OLEDs de los efectos nocivos de la atmósfera, consiguiendo con ella un aumento considerable del tiempo de vida. También importante fue la contribución de Xu⁴⁷¹ demostrando que los OLED se degradan según dos mecanismos distintos: degradación intrínseca (que conlleva un descenso de la eficiencia de los luminóforos), y aparición de puntos no emisores.

El decaimiento de la luminosidad, es decir, el tiempo hasta que la emisión resulta un 50% de la inicial, puede medirse utilizando bien corriente en directa (DC) o excitación pulsada⁴⁷², para diferentes situaciones de humedad, temperatura y exposición a radiación UV. Otros factores susceptibles de medida y que se toman en consideración para evaluar el envejecimiento son: cambios del color o uniformidad de la emisión, cambios en el voltaje de operación o en la temperatura, y fallo de un pixel (al trabajar con pantallas).

Instrumentación:



Polaronix® M6000 OLED Lifetime Test System

5.3. Otras técnicas de medida

5.3.1. Técnicas para la medida de constantes ópticas, espesor y concentración de dopantes

Elipsometría sencilla

Fundamento: la elipsometría clásica es un método óptico que puede proporcionar información sobre espesores de películas superficiales, analizando los cambios producidos en la luz polarizada que incide sobre una superficie. El elipsómetro es capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por dos ángulos (Δ y Ψ) que proporciona el elipsómetro y que están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción). La interpretación de los resultados suele ser compleja, por lo que la elipsometría tradicional es una técnica apropiada sólo para superficies homogéneas, en las que los defectos puedan ser despreciados.

Instrumentación:



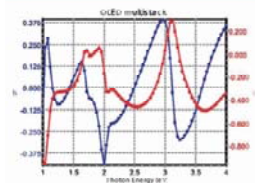
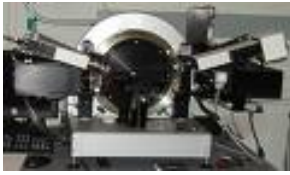
Elipsómetro Gaertner modelo L116, iluminado con un láser de 632.8nm y un ángulo de incidencia ajustable (70°, 50°, 30°). La toma de datos y el cálculo de espesores e índices de refracción se realiza mediante un software de la misma marca.

Espectro-elipsometría

Fundamento: la elipsometría de imagen o espectro-elipsometría (SE) es una técnica propuesta por M. Harke y col. en 1997. A diferencia del método tradicional, la SE no promedia la señal reflejada, sino que esta es espacialmente resuelta, lo que da acceso a los detalles de la muestra y permite crear una imagen 3D en tiempo real de la superficie. Comparada con técnicas sencillas como la reflectometría o la elipsometría de longitud de onda sencilla, la SE puede proporcionar información sobre OLEDs multicapa debido a que en la medición de los dos parámetros, $\tan \Psi$ y $\cos \Delta$, no influyen las fluctuaciones de la fuente y la exactitud es mejor que la de una medida fotométrica. No se necesita muestra de referencia al ser la medida autocalibrada.

La SE que opera en el Uv-vis y en el infrarrojo medio (mid-IR) es útil para caracterizar películas delgadas en términos de valores de espesor de capa, índices ópticos, propiedades de absorción modificadas por incorporación de moléculas dopantes óptimamente activas y propiedades de capa eléctricas. Bandas de absorción individuales de películas orgánicas sencillas pueden afectar significativamente a la luminancia y eficiencia de los OLEDs cuando se trabaja con dispositivos multicapa. Utilizando elipsometría espectroscópica mid-IR se puede determinar la resistencia de capas de óxido de estaño e indio (ITO) sobre vidrio.

Instrumentación:



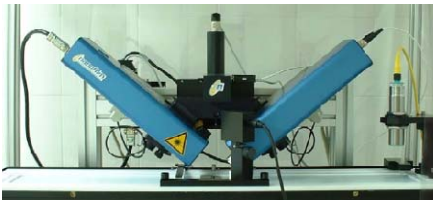
Elipsómetro Sopra modelo GES5, que combina elipsometría de ángulo variable (VAE), elipsometría espectroscópica (ES) y fotometría

Registro obtenido para OLED multicapa

Microscopio de ángulo Brewster (MAB) y elipsómetro de imagen

Fundamento: la microscopía de ángulo Brewster permite la visualización directa de películas delgadas, tanto en la interfase aire-agua como cuando se encuentran recubriendo otras superficies, lo que permite evaluar la homogeneidad y posibles defectos morfológicos. Por otro lado, la elipsometría de imagen permite la medida del espesor de una película en diferentes regiones.

Instrumentación:

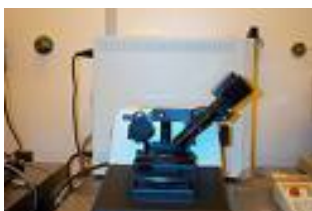


Elipsómetro de imagen y MAB (Nima y Nanofilm)

Perfilometría

Fundamento: el perfilómetro mecánico permite medir espesores de capas delgadas, altura de cráteres, rugosidad y cualquier otra característica o detalle topográfico de interés en la superficie. El perfilómetro consta de dos partes: el cabezal de medida (*dektak*) y el PC de control. El cabezal tiene una punta móvil (diamante) que se pone en contacto con la muestra. El cabezal baja lentamente la punta hasta alcanzar la superficie de la muestra y el portamuestras motorizado se desplaza lentamente de forma que la punta recorre la superficie de interés aplicando sobre ella una fuerza constante. El movimiento vertical de la punta se mide eléctricamente y se convierte a un formato digital. El perfil obtenido se visualiza en el monitor del PC y puede grabarse o exportarse en diversos formatos.

Instrumentación:



Perfilador de superficies Veeco, modelo Dektak 3

5.3.2. Susceptibilidad, magnetización y resistividad AC/DC; capacidad calorífica, transporte térmico y magnetometría torque

Instrumentación:



Sistema de medida de propiedades físicas modelo Quantum Design PPMS-9, para realizar:

- Medidas de susceptibilidad AC/DC y magnetización utilizando campos aplicados por encima de ± 9 T (1.9-400 K)
- Medidas de resistividad AC/DC utilizando campos aplicados por encima de ± 9 T (0.35 - 400 K)
- Medidas de capacidad calorífica utilizando campos aplicados por encima de ± 9 T (0.35 - 400 K)
- Medidas de transporte térmico utilizando campos aplicados por encima de ± 9 T (1.9 - 400 K)
- Medidas de magnetometría Torque utilizando campos aplicados por encima de ± 9 T (2 - 400 K).

5.3.3. Técnicas para análisis de superficies

Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS)

Fundamento: la espectrometría de masas de iones secundarios (*Secondary Ion Mass Spectroscopy* o SIMS) consiste en el ataque de la superficie del material a estudiar mediante el bombardeo con iones, que pueden ser de Ar^+ u O^2 . Un espectrómetro de masas detecta los iones de las especies emitidas (monoatómicas o poliatómicas, neutras o cargadas, con ionización sencilla o múltiple) con un valor prefijado de la relación carga/masa y presenta su contaje por unidad de tiempo. Esta técnica presenta una sensibilidad muy elevada y se utiliza para el análisis de capas muy delgadas. En OLEDs, sirve para estudiar la migración de iones y la difusión de oxígeno.

Espectroscopía de masas de iones secundarios con detección mediante tiempo de vuelo (TOF-SIMS)

Fundamento: (Abr. del inglés *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*). La espectrometría de masas de iones secundarios con detección mediante tiempo de vuelo es un método de análisis superficial, en el cual la superficie se bombardea por iones mediante radiación pulsada. Según el “tiempo de vuelo” de los iones secundarios se puede determinar su masa y su elemento.

Instrumentación:



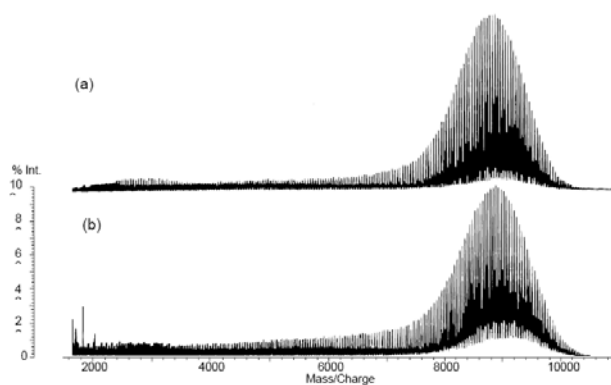
Espectrómetro TOF-SIMS IV (Ion-Tof GmbH, Münster, Germany).

Espectrometría de masa de macromoléculas con desorción/ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser UV (UV-MALDI-MS)

Fundamento: una de las aplicaciones analíticas más exitosas y en cierta forma casual de la fotoquímica es la espectrometría de masa (MS) de macromoléculas (analito) donde la volatilización/ionización es inducida por un fotosensibilizador (matriz) el cual es electrónicamente excitado por un láser UV. De este modo, la desorción/ionización molecular asistida por láser (MALDI) proporciona un método idóneo para caracterizar masas molares y estructura de macromoléculas así como su distribución en mezclas de las mismas.

Espectrometría de masa MALDI/TOF

Fundamento: los iones se producen en la fuente, mediante un pulso de láser (MALDI) y por medio de una serie de lentes salen de ella con la misma energía cinética inicial. Al pasar por la región de vuelo libre, los iones se separan en función de sus masas, desplazándose más rápido los iones más ligeros que los más pesados. Esto permite que lleguen al detector todos los iones formados y explica la gran sensibilidad de esta técnica.



Espectro UV-MALDI-TOF de un polímero

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (ESCA o XPS)

Fundamento: se conoce como *Electron Spectroscopy for Chemical analysis* (ESCA) o como *X-Ray Induced Photoelectron Spectroscopy* (XPS), espectroscopia fotoelectrónica inducida por rayos X.

Al realizar un análisis XPS, la muestra se introduce en una cámara en condiciones de ultra alto vacío y se expone a una fuente monocromática de rayos X de baja energía, lo que da lugar a la emisión de fotoelectrones de los orbitales atómicos. Los electrones arrancados de sus órbitas poseen una energía que es característica de cada elemento y del orbital molecular del que provienen. Contando el número de electrones detectados para cada energía, se puede generar un espectro de señales (picos) que corresponden a los elementos presentes en la muestra. El área bajo cada pico es una medida de la cantidad relativa de cada uno de los elementos presentes, mientras que la forma y posición de estos indican el entorno químico de cada elemento. En OLEDs, se utiliza para la caracterización de interfaces, estudio de la migración de la contaminación de la capa de polímero por indio procedente del ITO y para la caracterización de PLEDs azules basados en polifluorenos.

Instrumentación:



Equipo multitécnica ESCALAB 250 iXL, que incorpora las técnicas XPS, AES (ver epígrafe siguiente) e ISS (espectroscopia de dispersión de iones).

Espectrometría electrónica Auger (AES)

Fundamento: se basa en el proceso emisión Auger (fenómeno físico en el cual la remoción de un electrón interno de un átomo produce la emisión de un segundo electrón o electrón Auger) por medio del bombardeo de una muestra con rayos X o electrones energéticos en el rango de 2-50 keV. En esta espectroscopia se mide la intensidad o número de cuentas como función de la energía cinética de los electrones emitidos de la superficie de la muestra, algunos de los cuales son los característicos electrones Auger. Los electrones Auger son emitidos a energías menores a 1000 eV y en este rango de energías los electrones solo pueden provenir de las primeras capas superficiales. Por lo anterior la espectroscopia Auger es considerada como una espectroscopia superficial, al igual que XPS. El proceso Auger ocurre con mayor probabilidad en elementos ligeros, comparativamente a los elementos pesados. Como consecuencia, la espectroscopia Auger tiene mayor sensibilidad a los elementos menos pesados. El espectro consiste en una serie de *picos* que pueden ser usados para determinar o identificar los átomos presentes en la muestra y su ambiente químico.

Instrumentación:



Espectrómetro electrónico Auger (Modelo Phi 660 de Physical Electronics)

Fabricación de dispositivos OLED en el laboratorio

6.1. Fabricación de un dispositivo OLED con propósitos docentes

Fabricación de este tipo de dispositivos como práctica de laboratorio del currículo en Ingenierías de Telecomunicación y Electrónica. Contenido: características descriptivas de esta práctica de laboratorio y observaciones sobre su realización.

6.1.1. Información dirigida al profesorado

Tiempo de realización

El tiempo requerido depende en gran medida del dedicado a la preparación de los materiales que se precisan en el desarrollo de la práctica y, en concreto, al de las soluciones que se utilizan. El tiempo neto estimado para la fabricación del dispositivo es de 2 horas, pero a este ha de sumarse el que ha de emplear el alumno en examinar los factores que afectan al rendimiento del dispositivo, que puede suponer otra hora y media.

Riesgos

Los riesgos, bajos, son de naturaleza química y están asociados al uso de la sal cloruro de rutenio(II) y al eutéctico de Ga-In. La sal de rutenio no es un carcinógeno ni provoca sensibilidad pero es un tóxico y debe ser tratada como tal. El eutéctico de Ga-In es una aleación líquida que debe ser manejada con cuidado para evitar que se derrame. Si se derrama, se puede limpiar recogiendo con una pipeta y después limpiando los restos con un trapo humedecido en una solución de amoníaco o en un limpiador de cristales que lo contenga.

Referencias CAS

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50525-27-4
Eutéctico Ga-In	No hay referencia CAS para la mezcla, el Ga es 7440-55-3 y el In es 7440-74-6

El material utilizado en los ensayos puede conseguirse de Sygma-Aldrich. Los números de producto son: 224758 para el tris(2,2'-bipiridilo) rutenio(II) cloruro hexahidrato y 495425 para el eutéctico de Ga-In.

Materiales para cada puesto de laboratorio

Portas de vidrio (*slides*) con el sustrato vidrio/ITO (2)
Cubres de plástico (2)
Pipetas (2)
Pinzas
Hisopos de algodón (4)
Vasos de precipitados de 100 mL o mayores (4)
Vial de vidrio conteniendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Vial de vidrio conteniendo alcohol polivinílico
Vial de vidrio vacío
Ventilador 5 V/200 mA DC
Transformador 6 V/100 mA
Cortador/pelador de cables
Resistencia de 47 Ω
Papel de aluminio
Celofán
Vaso de plástico transparente
Fuente de alimentación
Multímetro
Conectores con cocodrilos (2)
Paño para limpieza de lentes

Materiales/reactivos de uso común para todo el laboratorio

Agua destilada
Limpiador de cristales con base de amoniaco
Alcohol isopropílico, 99%
Eutéctico Ga-In
Lezna
Cinta adhesiva doble cara (*carpet tape*) de Scotch-3M o similar
Epoxi
Guantes
Estufa de secado
Secadores de pelo
Lámpara de luz ultravioleta

Observaciones sobre el procedimiento

Las siguientes observaciones se corresponden con los pasos previstos en la Guía de Aprendizaje para el alumno:

Portas de vidrio de vidrio precubiertos con ITO

Las láminas de vidrio/ITO pueden encargarse a Sygma-Aldrich (números de producto 578274, 636916, 636908, 576352). Utilizar un cortador de vidrio contra un borde recto para preparar trozos cuadrados de aproximadamente 2.5 cm \times 2.5 cm.

Uso del multímetro

Asegurarse de que los latiguillos no se toquen entre si a la hora de medir la conductividad en la superficie de la lámina.

Componentes del *spin-coater*

Con las especificaciones dadas se puede fabricar un *spin-coater* que funcione a 2500 rpm. La velocidad exacta no es crucial, así que pueden utilizarse componentes que difieran ligeramente. La velocidad de giro puede medirse utilizando una luz estroboscópica y un dibujo asimétrico en el ventilador (o un trozo de cinta pegada al centro del ventilador).

Preparación de las soluciones

Si se quiere ahorrar tiempo en la ejecución de la práctica, las soluciones deben ser preparadas previamente a la sesión.

Funcionamiento del *spin-coater*

Puesto que el *spin-coater* funciona a gran velocidad, es importante que se encuentre firmemente sujeto a la superficie de trabajo. Los *spin-coaters* pueden limpiarse utilizando un frasco lavador con agua destilada. Es preciso preparar de antemano el papel de aluminio y el vaso o la taza transparente, así como los materiales que contengan las sales de metales de transición.

Secado de la lámina

De forma alternativa, puede utilizarse un secador de pelo para secar la lámina. Es importante asegurarse que la lámina se encuentra sujeta firmemente con las pinzas y a una distancia suficientemente alejada del secador como para que la película de polímero no se caliente y se reblandezca. El tiempo de secado es de 1 a 2 minutos.

Calidad de las películas

Las películas poco uniformes también funcionan.

Aplicación del eutéctico de Ga-In como cátodo metálico

Es preciso concienciar a los alumnos sobre el cuidado que deben poner en evitar derrames del eutéctico. En caso de vertidos accidentales, es preciso utilizar guantes para la limpieza del material derramado, utilizando primero una pipeta para recoger tanto eutéctico como sea posible y limpiando el resto con el paño humedecido en la solución de amoníaco. Colocar el paño y cuanto ha entrado en contacto con el eutéctico en una bolsa tipo Ziploc, etiquetar como residuo peligroso, y deshacerse de la misma conforme a los procedimientos OSHA.

Sellado con epoxi

Preparar la resina epoxi inmediatamente antes de su uso. Sirve cualquier marca de epoxi.

Encendido del dispositivo

Deberán apagarse las luces de la habitación para apreciar el brillo inicial.

Eliminación de los residuos

Los residuos generados en esta práctica de laboratorio son de dos tipos: sólidos y líquidos. Los sólidos incluyen el papel de aluminio, los vasos de plástico y cualquier recipiente que haya contenido el eutéctico de Ga-In (aunque se trata de un eutéctico líquido, se comporta como sólido cuando se encuentra en cantidades pequeñas). Recoger todos estos residuos en bolsas de tipo Ziploc (de sellado fácil) y etiquetar convenientemente indicando los productos químicos que se han utilizado. Deshacerse de los mismos conforme a los procedimientos estándar OSHA. Los residuos líquidos incluyen las sobras de las soluciones empleadas. Deben ser recogidos, etiquetados y eliminados conforme a los procedimientos estándar.

Factores que afectan al rendimiento del dispositivo que los estudiantes pueden explorar

La relación de factores enumerada a continuación, de utilidad para el docente, está basada en nuestros propios experimentos. Aquí se proporciona un pequeño resumen de los resultados experimentales previsibles y de sus explicaciones teóricas. No se puede olvidar que esta práctica de laboratorio está diseñada no sólo para la preparación del dispositivo sino para que los alumnos investiguen los efectos derivados de la variación de ciertos factores.

Humedad – Hasta una variable ambiental tan corriente como la humedad puede tener un profundo efecto y suponer la diferencia entre el éxito y el fracaso a la hora de fabricar el dispositivo. El aspecto pedagógico subyacente en el estudio de este efecto consiste en resaltar la necesidad de trabajar en una cámara limpia, o al menos en atmósfera inerte, tanto a nivel de investigación como a nivel industrial. La humedad ambiental conlleva una degradación de la película de polímero y un acortamiento significativo del tiempo de vida del dispositivo. Sin embargo, el permitir de forma intencionada una cierta humedad en la película aumenta la movilidad de los *contra-iones* (*counterions*), disminuyendo el tiempo de respuesta. El dispositivo se ilumina más rápidamente, pero también muere más rápido.

Densidad de iones – La densidad de iones en la película puede controlarse variando la proporción de solución de polímero – solución de complejo de rutenio. Cuando la densidad de rutenio es baja, los centros iónicos de complejo de rutenio están muy separados, lo que reduce la facilidad del *electron-hopping*. Sin embargo, también tiene un efecto beneficioso: reduce el *self-quenching*. Por otra parte, con menos solución de polímero en la mezcla, ésta resulta más difícil de distribuir con el *spin-coater*, contribuyendo a que haya más defectos en la película. La proporción 1:5 dada representa la solución de compromiso entre ambos extremos.

Grosor de la película – El espesor de la película puede controlarse variando bien la concentración de la solución (concentraciones menores llevan a películas más delgadas) o bien la velocidad de giro del *spin-coater* (velocidades menores conducen a un mayor grosor de la película). Una película más gruesa es más robusta y se corta o interrumpe menos fácilmente, pero requiere, en cambio, un voltaje mayor para el funcionamiento del dispositivo (porque la diferencia de potencial es la responsable del movimiento de los *contra-iones*). La velocidad de giro recomendada (~2500 rpm) y las concentraciones especificadas llevan a una película de 1200 Å (medidos con perfilómetro). Hemos llegado a la conclusión de que éste es el grosor óptimo. Una forma de controlar la velocidad de giro consiste en conectar el *spin-coater* a un *variac*. La velocidad puede determinarse haciendo uso de una luz estroboscópica.

Tiempo de secado – Todas las soluciones tienen base acuosa, por lo que para eliminar el agua es preciso mantener la temperatura de la estufa discretamente por encima de 100 °C. Una temperatura demasiado alta provocará que el polímero se licúe o se degrade (el punto de fusión del alcohol polivinílico es de ~300 °C). Cuanto mejor sea el secado de la película, mayor será el tiempo de vida del dispositivo. El control de esta variable servirá como demostración de la necesidad de realizar el procedimiento de laboratorio de forma cuidadosa.

Temperatura de operación – La temperatura de operación afecta a la movilidad de los *contra-iones*. Una temperatura más baja, que puede conseguirse haciendo funcionar el dispositivo dentro de un congelador o un frigorífico, conlleva una reducción de la movilidad de los *contra-iones*, lo que conduce a un tiempo de respuesta mayor. Temperaturas de operación mayores, que pueden explorarse trabajando dentro de la estufa de secado, proporcionan una mayor movilidad a los iones, pero también llevan a que la película se degrade más rápidamente.

Otras resinas sellantes aparte de las epoxi – Hemos probado otros sellantes, pero la mayor parte de las resinas disuelven la película. La epoxi ha sido la que mejor nos ha funcionado.

Área de contacto entre el eutéctico y la película – Estudiando las películas con un perfilómetro, y examinando películas con discontinuidades, observamos que estas se producen donde hay defectos, poros o lagunas, en la película. Áreas de contacto mayores entre cátodo metálico y película aumentan la posibilidad de encontrar uno de los mencionados defectos. Los alumnos pueden explorar la posibilidad de hacer dibujos en la máscara utilizada a la hora de añadir el eutéctico, consiguiendo que la luz se emita a través del ITO siguiendo el mismo diseño. Otra posible extensión relacionada con este aspecto sería determinar la densidad de defectos en la película haciendo cada vez círculos mayores en las máscaras para colocar el eutéctico.

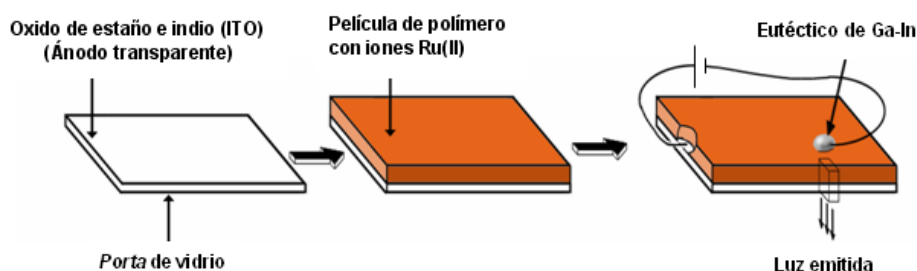
6.1.2. Guía de aprendizaje para el alumno

Introducción

Los materiales de alta tecnología son parte de nuestra vida cotidiana. En el proceso de su diseño previo, expertos en materiales consideran que tanto los mecanismos de operación de los dispositivos como la estructura microscópica de los materiales determinan sus propiedades. Esta práctica de laboratorio para la fabricación de un dispositivo OLED da la oportunidad de aprender sobre electroquímica, espectroscopia, la estructura microscópica del estado sólido y circuitos eléctricos básicos.

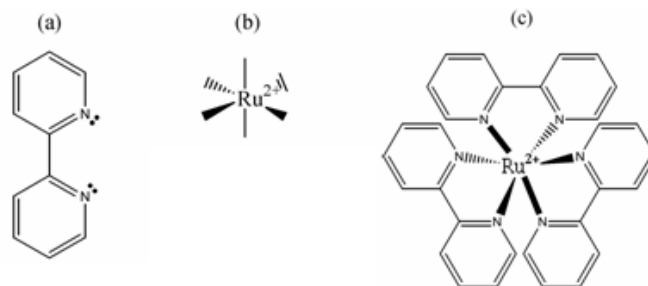
La emisión *eficiente* de luz utilizando compuestos orgánicos es un hallazgo relativamente reciente^{5,6,473}. Tanto polímeros como pequeñas moléculas pueden ser inducidos a emitir luz si se hace pasar una corriente eléctrica a través de una solución líquida o sólida apropiada. La electroluminiscencia resultante involucra la transferencia de carga mediante *electron-hopping* a través de la película, y la emisión de luz por fosforescencia a partir del estado excitado generado en una reacción de recombinación. Películas delgadas de estos materiales de un grosor de tan solo 60 a 100 moléculas (1000 a 1500 Å)⁴⁷⁴ pueden emitir una luz más brillante que el área equivalente de un televisor. Hay muchas aplicaciones para un dispositivo capaz de lograr algo así. Las ventajas de producir luz a partir de películas plásticas delgadas incluyen entre otras la flexibilidad del plástico, el bajo precio de las materias primas necesarias y la sencillez del proceso de fabricación. Cualquier superficie plana que se ilumine es una aplicación en potencia para esta tecnología: pantallas en automóviles, pantallas de móvil, grandes carteles luminosos y pantallas de televisión gigantes.

Durante la presente práctica, se van a fabricar dispositivos emisores de luz depositando una película delgada, que contiene iones rutenio(II), mediante *spin-coating* sobre un *porta* de vidrio (*slide*)^{475, 476, 477}. El porta está recubierto con un electrodo transparente en una de sus caras de forma que la luz emitida por la película sea visible a través del electrodo y el cristal.



Fabricación del dispositivo: partimos de un porta de vidrio recubierto de ITO. Aplicamos una película que contiene iones $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y Cl^- dispersos en una matriz de polímero. Depositamos encima de la película un cátodo metálico de Ga-In y lo conectamos a la fuente de voltaje para lograr la emisión de luz.

El procedimiento incluye la preparación de soluciones de complejos de rutenio(II) y de un polímero soluble en agua, para después aplicarlas en forma de película delgada sobre el porta, utilizando el *spin-coater* que construiremos. Después del secado, se tiene una película delgada de iones complejos de rutenio(II) dispersos en la matriz de polímero. Finalmente, añadiremos pequeñas gotas de eutéctico de Ga-In sobre la película, que actuarán como cátodo.

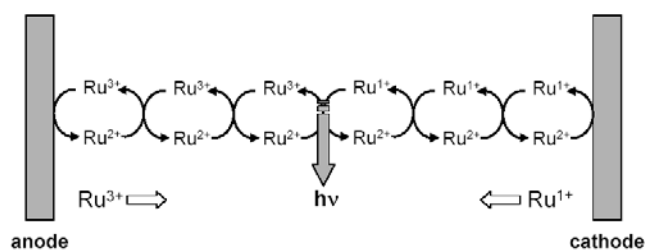


Estructuras de (a) grupo biperidilo (b) ión rutenio(II) con simetría octaédrica y (c) complejo [Ru(bpy)₃]²⁺

Al atravesar la corriente eléctrica la película, los iones rutenio(II) se oxidan a Ru³⁺ en el ánodo y se reducen a Ru¹⁺ en el cátodo. Los electrones se transfieren hacia el ánodo, saltando (*hopping*) de un ión rutenio a otro. A medida que los electrones saltan de centro iónico a centro iónico, las localizaciones de las dos especies electroquímicas Ru³⁺ y Ru¹⁺ son transferidas hacia el centro, hasta que dos iones distintos están adyacentes cerca del centro de la película. En ese punto, Ru¹⁺ y Ru³⁺ se combinan para formar un estado fundamental (*ground state*) y un estado excitado de Ru²⁺, desde el que se emite luz cuando se regresa al estado fundamental. En breve:

- El proceso electroquímico se produce cuando la corriente atraviesa la película.
- La película consiste en iones complejos de rutenio inmersos en una matriz de polímero.
- Se emite luz cuando Ru¹⁺ y Ru³⁺ se recombinan para formar dos iones complejos de Ru²⁺, uno de los cuales está en un estado de excitación. El ión complejo de rutenio(II) excitado emite luz vía fosforescencia.

En esta práctica también se ejercitan otras habilidades importantes en un laboratorio: se preparan soluciones de alcohol polivinílico y complejos de rutenio(II), y se construyen y emplean circuitos, variando el voltaje y/o la corriente tanto en el *spin-coater* como en el dispositivo. Es interesante también tener en cuenta la importancia de variables ambientales como la humedad. Una vez que se tenga un dispositivo operativo, deben plantearse líneas de investigación orientadas a estudiar los efectos de distintas modificaciones (proceso de diseño).

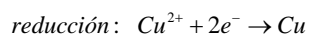
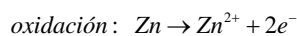


Transferencia de electrones a través de la película de rutenio, mostrando la oxidación y la reducción que ocurren en el ánodo y el cátodo, respectivamente. Los electrones saltan desde el cátodo hacia el ánodo, haciendo que las especies Ru¹⁺ y Ru³⁺ se muevan hacia el centro. La luz (hv) se emite cuando un ión Ru³⁺ se encuentra con un ión Ru¹⁺ en el centro de la película. (Inspirado en Maness, *et al.*⁴⁷⁸)

Conceptos previos

Electroquímica de estado sólido

Los procesos electroquímicos que tienen lugar en sólidos tienen mucho en común con los que ocurren en soluciones líquidas, así que consideraremos en primer lugar los líquidos y después discutiremos las diferencias. En una típica celda electroquímica o batería descrita en los libros de texto, dos tipos de iones en disolución, como por ejemplo iones zinc(II) (procedentes de una solución de ZnSO_4) e iones cobre(II) (de una solución de CuSO_4), están separados por un puente salino. Mientras los electrones son conducidos a través del cable de un electrodo al otro, el puente salino permite la migración de iones para compensar las cargas en las mitades de la celda. En muchos libros de texto, los iones sulfato (SO_4^{2-}) sirven típicamente como *contra-iones*. La corriente eléctrica en la celda fluye de forma espontánea en la dirección en la que el zinc metal se oxida a Zn^{2+} mientras los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metal. Las dos semi-reacciones que tienen lugar son:



La corriente (carga positiva) se dice que fluye en la dirección opuesta a los electrones. El voltaje que genera la batería, en condiciones de corriente nula, puede calcularse a partir de la diferencia entre los potenciales de oxidación y de reducción de las dos reacciones anteriores. Por ejemplo, comparando con un electrodo de hidrógeno estándar, el potencial de reducción de la semi-reacción superior es de -0.763 V, y para la semi-reacción inferior de $+0.337$ V. A partir de ambos, puede predecirse que el potencial de la celda será de $0.337\text{V} - (-0.763\text{V}) = 1.100\text{V}$.

En el estado sólido, el proceso electroquímico es similar, pero hay dos importantes diferencias. Las dos especies activas desde el punto de vista electroquímico, Ru^{1+} y Ru^{3+} , deben ser primero creadas en los dos electrodos aplicando una diferencia de potencial suficiente a través de la película, conforme a la diferencia entre los potenciales de reducción de las dos semi-reacciones, tal y como ocurría en la batería. Para que ambas especies entren en contacto y reaccionen, los electrones deben saltar de un ión complejo de rutenio a otro, mientras pequeños iones compensadores de carga o *contra-iones* (iones Cl^- en nuestro caso) se mueven a través de la película para alcanzar la neutralidad de carga propia del estado estacionario. El movimiento de los *contra-iones* es más lento a través de un sólido, de ahí que la película deba ser delgada. La diferencia de potencial es la responsable del movimiento de los *contra-iones*, así que cuanto mayor sea el voltaje aplicado, más rápido será el movimiento de los *contra-iones*. Sin embargo, los electrodos reaccionarán provocando que la película se degrade o presente discontinuidades para diferencias de potencial suficientemente altas, así que es necesario alcanzar un compromiso.

El proceso que ocurre en la película de rutenio es una conducción eléctrica por transferencia de electrones por medio de los iones complejos de rutenio. En la figura de la página anterior se esquematiza la sección transversal de la película, girada 90° respecto a la figura inicial. Como ocurría en el estado líquido, los electrones entran en la celda a través del cátodo, los iones rutenio(II) cercanos al electrodo se reducen a iones rutenio(I), como muestra la siguiente semi-reacción: $\text{Ru}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ru}^{1+}$.

Mientras tanto, los electrones se extraen de la celda a través del ánodo y los iones rutenio(II) cercanos al electrodo se oxidan a iones rutenio(III): $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+} + e^-$.

Para predecir el voltaje necesario para hacer funcionar el dispositivo, volvemos a fijarnos en los potenciales redox. Para la semi-reacción $\text{Ru}^{2+/1+}$, comparando con un electrodo Ag/Ag^+ , el potencial es de -1.66 V , mientras que para la semi-reacción $\text{Ru}^{3+/2+}$, comparando de nuevo con un electrodo Ag/Ag^+ , el potencial es de 0.94 V ⁴⁷⁸. Por consiguiente, la diferencia de potencial debe ser de al menos 2.60 V .

Para que los electrones puedan completar un circuito, las cargas deben *fluir*. De lo contrario, las especies reducidas y oxidadas simplemente se acumularían en las caras internas del cátodo y el ánodo, respectivamente, y la corriente dejaría de circular tan pronto como las caras internas estuvieran llenas con estas especies. Los iones rutenio están en posiciones fijas, a diferencia de lo que ocurre en una solución electroquímica en estado líquido. Por tanto, las cargas deben migrar hacia el centro de la película por un proceso de transferencia de electrones. En cada salto, un electrón se transfiere de un centro de ión complejo de rutenio a otro adyacente al mismo. Los electrones están continuamente moviéndose desde el punto donde se inyectan en la película (el cátodo) hacia el punto donde se extraen de la película (el ánodo). Una vez que se ha creado un ión complejo de Ru^{1+} en el cátodo, un electrón salta hacia el ánodo moviéndose hacia un ión complejo Ru^{2+} más cercano al centro. El movimiento del electrón hace que el Ru^{1+} pase a Ru^{2+} mientras el Ru^{2+} pasa a Ru^{1+} , desplazando la posición del centro de carga del Ru^{1+} de forma efectiva hacia el centro de la película. Entretanto, cerca del ánodo, los centros de carga de Ru^{3+} se mueven hacia el centro a medida que los electrones saltan hacia el ánodo.

Puesto que los electrones se mueven hacia el ánodo, los *contra-iones* deben moverse en dirección contraria para compensar la carga en la película. En las películas que utilizaremos en esta práctica, el papel de los *contra-iones* lo realizan los iones cloruro (Cl^-), que son ligeramente móviles dentro de la matriz de polímero en la que están embutidos. La reducida movilidad de los *contra-iones* en estado sólido lleva a un tiempo de respuesta desde que se aplica el voltaje hasta que la luz se emite de forma constante.

Películas electroquimioluminiscentes

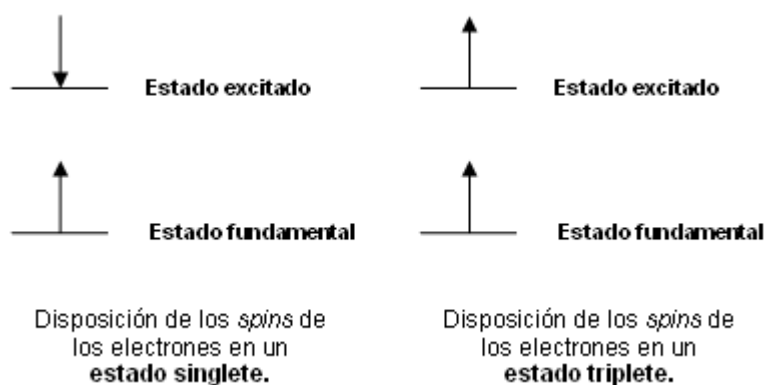
Debido a los tres grupos bipyridilo, cada uno de los cuales se une al ión Ru^{2+} en dos puntos, el ión complejo de rutenio se asemeja a un molinete tridimensional aproximadamente esférico, con un diámetro en torno a 15 \AA . Al tener cada grupo bipyridilo dos puntos de unión al ión rutenio, se le denomina quelante bidentado. Mientras que el ión rutenio se muestra como octaédrico, en realidad cuando se une a los tres grupos bipyridilo los ángulos de 90° se modifican, puesto que el grupo bipyridilo fuerza el ángulo N-Ru-N haciéndolo inferior a 90° .

El ión complejo es fosforescente. El proceso involucrado en la emisión de luz que estamos estudiando se conoce como electroquimioluminiscencia, puesto que la fuente de la energía que excita al electrón es electroquímica. Una vez que los electrones y huecos han viajado hacia el centro de la película mediante transferencia de electrones, en algún punto cercano al centro un ión Ru^{3+} encuentra un ión Ru^{1+} . Cuando esto ocurre, se transfiere un electrón desde el ión Ru^{1+} al ión Ru^{3+} , dando dos iones Ru^{2+} . Uno de ellos está en estado fundamental y el otro en estado excitado: $\text{Ru}^{3+} + \text{Ru}^{1+} \rightarrow \text{Ru}^{2+} + (\text{Ru}^{2+})^*$. El ión rutenio(II) excitado decae al estado fundamental, mediante fosforescencia, emitiendo luz en el proceso.

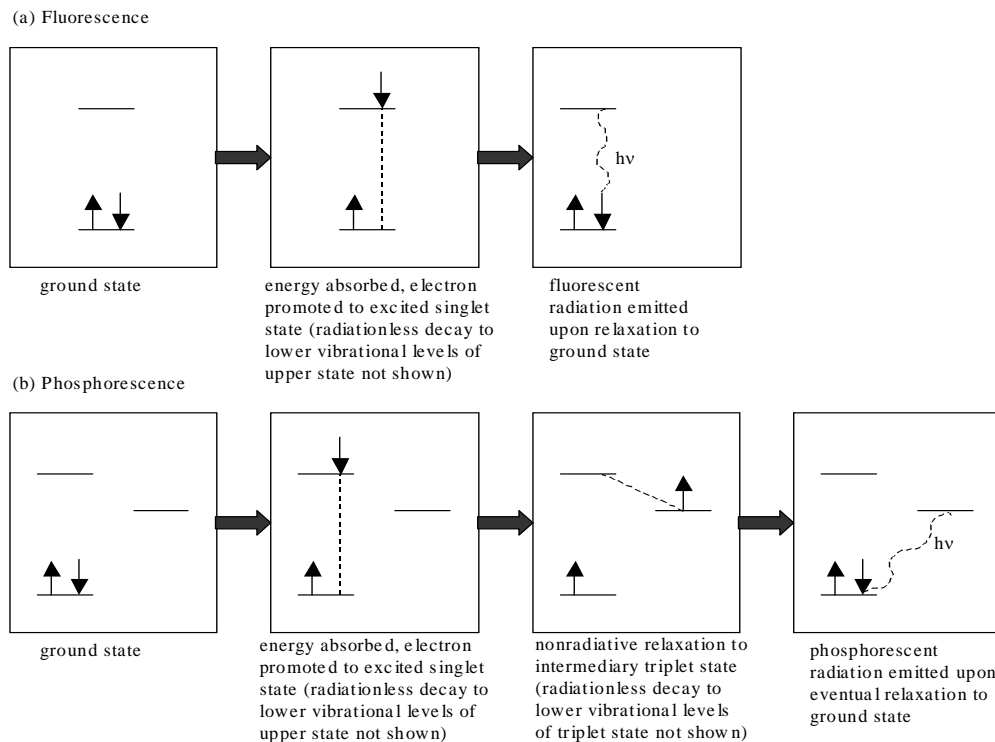
El ión complejo de rutenio empleado en estas películas es capaz de emitir luz, fenómeno que se conoce como luminiscencia. Cuando una molécula absorbe energía, uno o más

electrones pasan a niveles energéticos superiores. Existen varios procesos que pueden tener lugar dentro de la molécula después de la absorción de energía y de la formación de la especie excitada electrónicamente. La degradación térmica de la energía es un proceso frecuente de la energía de excitación, dependiendo del complejo, la temperatura y otros factores. En este caso, la energía se transforma en vibración, rotación y traslación de moléculas vecinas. Por tanto, la disipación térmica de la energía la transforma en energía térmica al ambiente. Otra posible vía para la energía es la luminiscencia, que se define como la capacidad de una molécula para deshacerse de su energía de excitación emitiendo una partícula de luz (*fotón*).

Existen dos mecanismos de luminiscencia (recombinación radiativa que produce luz): fluorescencia y fosforescencia. En la fluorescencia, la luz emitida por las moléculas excitadas cesa de inmediato cuando quitamos la fuente. En la fosforescencia, la luz persiste posteriormente, y puede mantenerse durante periodos de tiempo largos (generalmente del orden de segundos o fracciones de segundo, pero se han observado tiempos mayores, de horas e incluso días). Los materiales que lucen en la oscuridad contienen especies fosforescentes. Esta diferencia en el comportamiento sugiere que la fluorescencia involucra una conversión inmediata de la energía absorbida en luz emitida, mientras que en la fosforescencia la energía es almacenada y se relaja lentamente hacia otro estado.



La diferencia entre los estados electrónicos singlete y triplete radica en los *spins* de dos de los electrones de valencia.



La diferencia entre los procesos de (a) fluorescencia y (b) fosforescencia radica en la secuencia de estados en las fases de relajación del electrón excitado.

La diferencia entre la luminiscencia por fluorescencia y por fosforescencia se explica a cuenta de lo que ocurre dentro de la molécula o el ión complejo cuando la energía es absorbida y reemitida. Cada proceso involucra tres estados electrónicos: un estado fundamental (en el que se encuentra el electrón inicialmente antes de ser excitado) y dos estados de excitación distintos. Por simplicidad diremos que hay dos tipos distintos de estados de excitación, llamados *singlete* y *triplete*. En el estado *singlete*, los *spins* de los dos electrones de valencia están apareados (es decir, alineados en direcciones opuestas). En el estado *triplete*, los *spins* de los dos electrones de valencia tienen la misma alineación (ver figura superior de la página anterior).

La diferencia entre fluorescencia y fosforescencia se representa en la figura inferior de la página anterior. En ambos procesos la energía es absorbida inicialmente por la molécula o el ión complejo, y un electrón se promociona a un estado *singlete* de mayor excitación. Sin embargo, en el proceso de fluorescencia, el electrón en primer lugar decae a un estado *singlete* de energía ligeramente menor liberando algo de energía al medio. Después se produce la radiación, cuando el electrón se relaja de este estado *singlete* intermedio al estado básico de partida. En el proceso de fosforescencia, el electrón excitado primero decae a un estado *triplete* intermedio. En la mayor parte de las moléculas, el paso entre estado *singlete* y *triplete* no está permitido por mecánica cuántica, pero en algunas moléculas que contienen átomos pesados, como el rutenio, este proceso está débilmente permitido por un mecanismo matemático. Una vez que el electrón está en estado *triplete*, se encuentra atrapado. Sin embargo, en algunas moléculas la transición radiativa del estado *triplete* al estado básico está de nuevo débilmente permitida, y las moléculas son por tanto capaces de emitir luz lentamente. Esto explica porqué la emisión de luz puede mantenerse tiempo después de que se forme el estado excitado original.

Los complejos de rutenio emiten luz por un proceso de fosforescencia, aunque sea difícil apreciarlo a simple vista, pues el tiempo de persistencia de la luz es de tan sólo 200 milisegundos. Puesto que la luminiscencia se activa debido a una corriente eléctrica, se dice que la película delgada capaz de emitir luz muestra electroluminiscencia. La solución de iones complejos de rutenio, sin embargo, también muestra fotoluminiscencia, es decir, los iones producen luz cuando sus electrones son excitados por energía luminosa. La fotoluminiscencia en la solución de rutenio(II) puede apreciarse aplicando luz ultravioleta a la misma. La luz UV proporciona la cantidad de energía necesaria para que los electrones pasen al estado excitado. (El máximo de absorción se sitúa en 450 nm, pero hay una cola de absorción larga que se extiende en el rango del UV, así que la luz UV proporciona energía más que suficiente para excitar la transición. La excitación podría lograrse igual de bien aplicando luz visible azul-violeta de 450 nm). Cuando los complejos de rutenio se relajan finalmente al estado básico, la luz se emite en el rango de menor energía que corresponde al rojo (longitud de onda de 630 nm). El comportamiento fosforescente de los iones complejos de rutenio se describe a detalle en Juris *et al.*⁴⁷⁹ y en las referencias recogidas en el artículo mencionado.

Materiales

Se proporcionan *portas (slides)* recubiertos con un ánodo transparente de ITO (*indium-tin-oxide*, óxido de estaño e indio), *cubres*, cloruro de rutenio(II), alcohol polivinílico, agua destilada, eutéctico de Ga-In, pipetas, pinzas, hisopos, una lezna, cinta adhesiva doble cara, viales de vidrio, epoxi y guantes. El puesto de laboratorio cuenta con vasos de precipitados con las soluciones necesarias para la limpieza del porta: un limpiador de cristales con base de amoníaco, agua destilada y alcohol isopropílico. También se proporcionan los componentes necesarios para montar un *spin-coater*: un ventilador de 5V/200mA DC, un transformador de 6V/100mA, una resistencia de 47 óhmios, papel de aluminio, celofán y un vaso de plástico. Además en el laboratorio están disponibles una luz ultravioleta, un microondas, una estufa de secado, una fuente de alimentación, un multímetro y cocodrilos para conectar el dispositivo.

Riesgos

Los principales riesgos son de naturaleza química y están asociados al uso de la sal cloruro de rutenio(II) y al eutéctico de Ga-In. La sal de rutenio debe ser tratada como cualquier sal de metales de transición; no se trata de un carcinógeno ni provoca sensibilidad. El eutéctico de Ga-In es un metal líquido que debe ser manejado con cuidado para evitar que se derrame, pero no existen evidencias de que produzca riesgos. Si se vierte, se puede limpiar recogiendo con una pipeta y después limpiando los restos con un trapo humedecido con una solución de amoníaco, o un limpiador de cristales que lo contenga.

Procedimiento

Limpieza de los portas recubiertos con ITO

Ponerse guantes. Tomar una de las láminas de vidrio de 2.5 cm × 2.5 cm (una de las caras de la lámina está recubierta con el ánodo transparente de ITO). Llevar a cabo el procedimiento de limpieza siguiente usando pinzas para sujetar el porta: sumergirlo sucesivamente en las siguientes soluciones (o utilizar un hisopo impregnado de las mismas para limpiar la lámina): 1. limpiacristales de base amoniacal; 2. agua destilada; 3. alcohol isopropílico.

A continuación, utilizar el secador de pelo para eliminar cualquier resto de humedad. Mientras se sujeta la lámina con las pinzas, limpiarla para asegurarse de que no quedan partículas de polvo en la misma usando el papel para lentes (se proporciona una segunda lámina por si es necesario repetir el procedimiento).

Identificación de la cara de la lámina recubierta con ITO (ánodo)

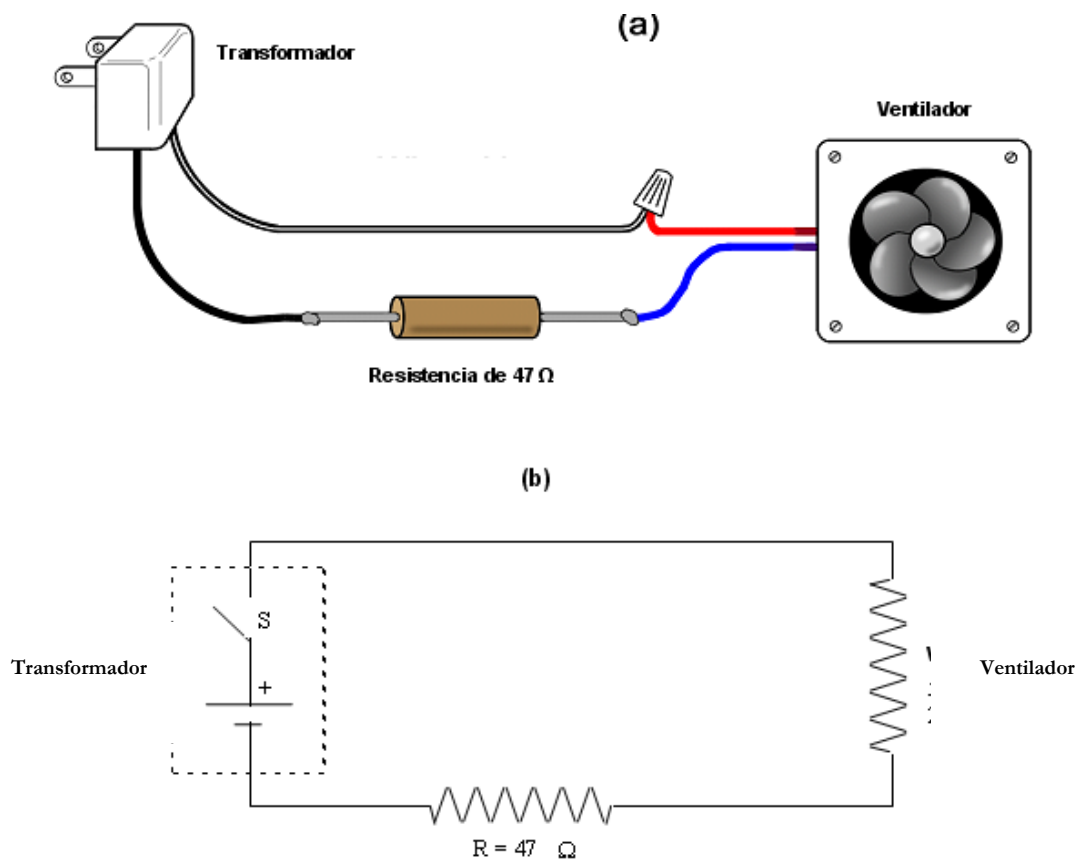
Sujetando la lámina con las pinzas, colocar ambos electrodos del medidor de conductividad en una cara de la misma para identificar cuál de las caras está recubierta con la capa conductora de ITO. A continuación, colocar la lámina sobre una superficie limpia, con el ánodo hacia arriba.

Montaje del *spin-coater*

Para la fabricación del *spin-coater* utilizaremos un pequeño ventilador DC y un transformador que proporcione un voltaje constante al ventilador. La velocidad de giro del ventilador depende del voltaje y la corriente que lo atraviesan, así que la velocidad puede controlarse colocando resistencias en el circuito. El ventilador no es un auténtico motor; trabaja sólo a partir de un voltaje umbral y es como un diodo en lo referente a que la corriente: únicamente puede circular en una dirección a través del ventilador, porque de lo contrario se quema. Por tanto, hay un mínimo de velocidad. Dibujando algo asimétrico en el ventilador, o uniendo algo a las aspas, puede medirse la velocidad de giro usando luz estroboscópica.

Para construir un *spin-coater* que gire a una velocidad de 2500 rpm, se construye el circuito mostrado en la página siguiente.

Primero se corta el final del cordón que sale del transformador, luego se separan los cables y se limpian sus extremos. Se limpian también los extremos de los cables que salen del ventilador. Se une un cable del transformador a un cable del ventilador. Se conecta el otro cable del ventilador a un extremo de la resistencia de 47 óhmios; y el otro cable del transformador al otro extremo. Si el ventilador no funciona en esta configuración, intercambiar los cables conectados al ventilador.

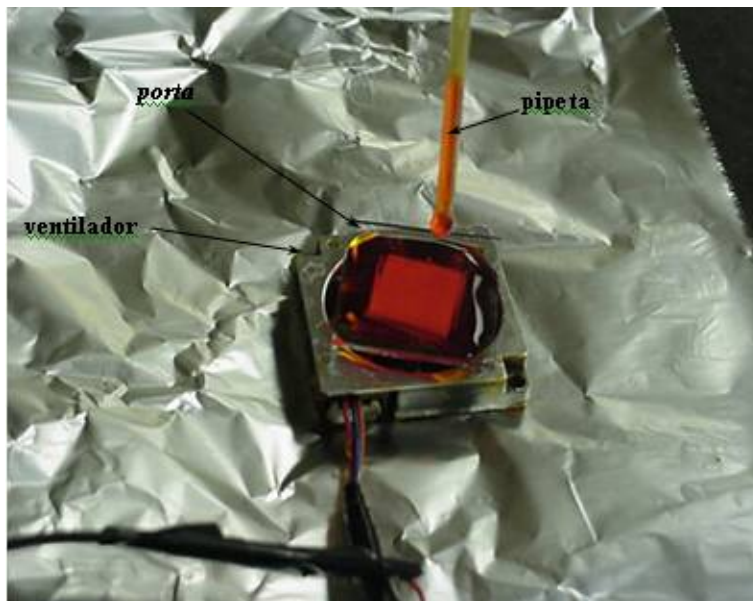


Para mantener la superficie de trabajo limpia, es preciso pegar con cinta adhesiva un trozo de papel de aluminio a la misma.

Como se muestra en la figura de la página siguiente, se ha de fijar con cinta adhesiva el ventilador del *spin-coater* al papel de aluminio, asegurándose de que la cinta adhesiva no interfiera en el movimiento de las aspas. Finalmente, se conecta el transformador y se comprueba el buen funcionamiento.

Desenchufar el transformador.

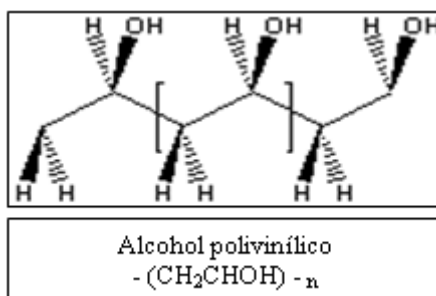
Colocar un lazo de cinta aislante de forma simétrica en el centro del aspa del ventilador. Usando las pinzas, coger el porta y situarlo de forma simétrica encima de la cinta adhesiva, con el ITO hacia arriba. Evitar tocar el porta con cualquier cosa que no sean las pinzas, pero si fuera necesario se puede sujetar el porta por las esquinas usando los guantes. Colocar el vaso o la taza transparente boca abajo encima del *spin-coater*. Dejar el transformador desconectado.



Spin-coater ya montado, mostrando un porta sujeto al centro del ventilador y vertiendo solución sobre la lámina antes de *centrifugar* (se ha omitido el vaso de plástico usado como protección para una mejor visualización).

Preparación de las soluciones de ión complejo de Ru^{2+} y polímero soluble en agua

El alcohol polivinílico (PVA, MW 44 g/mol por monómero) es un polímero largo que se disuelve lentamente en agua. El proceso puede acelerarse de forma que ocurra en unos 15 minutos si se calienta la solución ligeramente en un microondas y agitando alternativamente. Usando agua destilada, añadir 300 mg de PVA a 10.0 mL de agua para hacer una solución acuosa de PVA. Cubrir la solución con papel de envolver transparente, no con la tapa del vial, y calentar en el microondas a máxima potencia durante 15-30 segundos. No permitir que la solución hierva. Sacar la solución del microondas y agítarla. Repetir el procedimiento de calentamiento y agitar hasta que el polímero se disuelva. Filtrar la solución vertiéndola a través de papel de filtro. (Calcular cuantos moles de monómeros de PVA hay en la solución preparada).

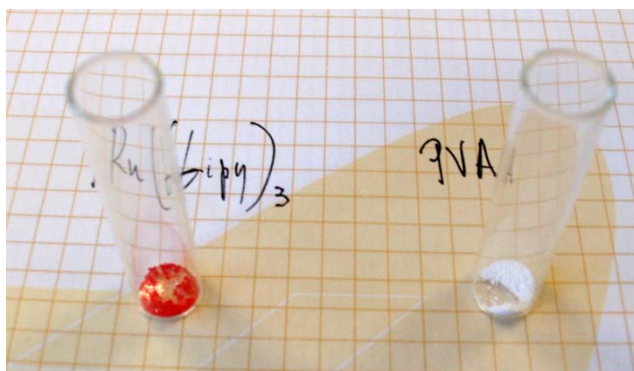


Possible estructura del alcohol polivinílico (la posición especial de los grupos alcohol puede diferir), mostrando la unidad monomérica que se repite entre corchetes [].

La sal cloruro de rutenio(II) tris(bipiridilo) se disuelve mucho más fácilmente en agua que el PVA. Para su preparación se mezclan 53 mg de la sal con 1.0 mL de agua. El peso molecular de la sal de rutenio hidratada es de 748.6 g/mol. (Determinar cuantos moles de rutenio hay en la solución preparada).

La mezcla necesaria es una relación en volumen 1:5 de ión complejo de rutenio(II) a solución de PVA. Por tanto, se pipetea 5.0 mL de la solución de PVA y añaden a la solución de ión complejo de rutenio. Para depositar una película sobre el porta se necesita en torno a 1.0 mL de solución, así que existe volumen suficiente para 6 portas. Determinar la relación molar de rutenio a PVA en la solución preparada. Posteriormente puede probar a cambiar la proporción de moles de rutenio a moles de PVA. Puesto que el polímero sirve de matriz para mantener en sus posiciones a los iones rutenio, una proporción menor supone que los centros de rutenio estarán más separados, si la película tiene el mismo grosor.

Preparar una pipeta Pasteur colocando una perilla. Lentamente y con cuidado, para que no entren burbujas de aire, llenar la pipeta de la solución 1:5.



Materiales utilizados en la preparación de la película fotoluminiscente

Recubrimiento mediante *spin-coating* del porta con la solución preparada

Tomar una pipeta limpia y vacía, y soplar sobre la superficie del porta para eliminar las partículas de polvo que pudieran haberse acumulado desde que se colocó sobre el *spin-coater*. Hacer un pequeño orificio en la base del vaso transparente, y colocarlo boca abajo sobre el montaje del *spin-coater*. Lentamente y con cuidado, introducir la pipeta llena de solución a través del orificio practicado anteriormente en el vaso. Verter la solución contenida en la pipeta hasta cubrir por completo la superficie del porta. Una vez que la superficie esté cubierta, devolver la solución sobrante a un vial. Colocar la pipeta sobre la mesa, alejada del *spin-coater*.

Sujetar firmemente el vaso y conecte el transformador a la red para alimentar el *spin-coater*. Permitir que el porta gire (se centrifugue) durante 60 segundos, y después desconecte el transformador. Quitar el vaso y dejar que el porta se seque durante 1 ó 2 minutos al aire.

Humedecer el hisopo en agua destilada y eliminar el exceso de humedad presionando el algodón contra los bordes del vaso de precipitados. Manteniendo unido todavía el porta al *spin-coater*, sujetarlo con las pinzas y utilizar el hisopo para limpiar una pequeña tira de la película del rutenio a lo largo de uno de los bordes del porta, dejando el ITO al aire.

Secado del porta

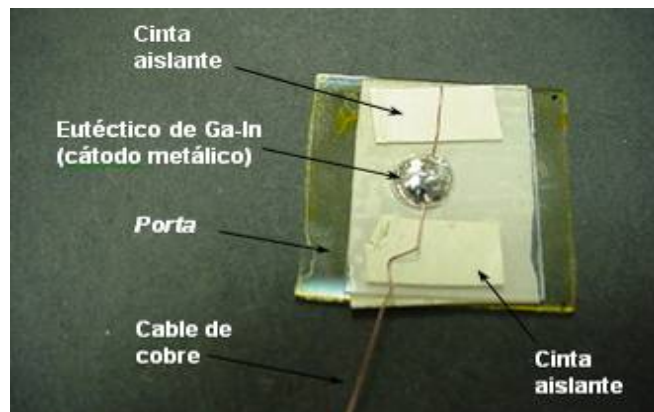
Retirar con cuidado el porta del *spin-coater* usando las pinzas. Secar durante una hora, o toda una noche, en una estufa de secado, dependiendo de la humedad.

Inspección de la película a simple vista y bajo luz UV

Inspeccionar el porta a simple vista para determinar la calidad de la película. Colocar la lámina bajo luz ultravioleta para observar la luminiscencia. Una buena película se iluminará uniformemente. Una película perfecta sacará la luz guiada principalmente por los bordes. El guiado de luz ocurre cuando la luz está atrapada dentro de la película, porque el espesor de ésta es lo bastante pequeño como para que el ángulo de incidencia en la interfaz impida la transmisión hacia el exterior, produciéndose sólo reflexión.

Máscara y cátodo metálico

Crear una máscara para el cátodo metálico uniendo en primer lugar cinta adhesiva de doble cara a una de las caras de un cubre y después perforándolo con la lezna. A continuación coloque dos trozos de cinta adhesiva en la otra cara del cubre a ambos lados del agujero.



Cátodo metálico en pozo sobre máscara adherida a la película. El cable de cobre atraviesa el cátodo metálico y se sujeta mediante dos trozos de cinta adhesiva paralelos.

Quitar la protección de papel de la otra cara de la cinta adhesiva y unirla a la superficie de la película, asegurándose de que no cubre la pequeña tira que limpió anteriormente, puesto que se necesita unir un electrodo al ITO en esa zona. Presionar la máscara con firmeza para asegurarse de que se adhiere bien.

Utilizando una pipeta, llenar con cuidado el agujero en la máscara con eutéctico de Ga-In. Agitar el porta dándole pequeños golpes con las pinzas para asegurarse de que el eutéctico entra completamente en contacto con la película de rutenio. Si se derrama algo de eutéctico, indicárselo al profesor para que pueda limpiarse inmediatamente. Evitar que el eutéctico entre en contacto con la piel.

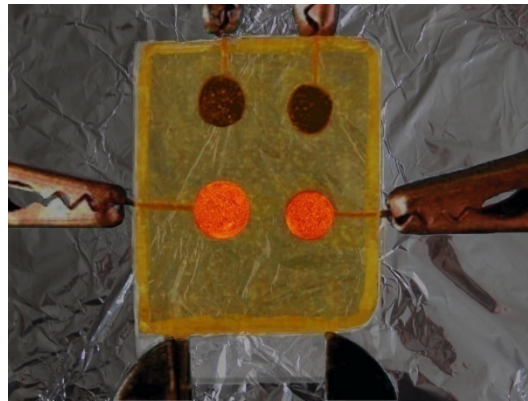
Colocar un cable de cobre a modo de puente sobre el eutéctico y manténgalo en su sitio con las dos tiras paralelas de cinta adhesiva. Presionar con las pinzas el cable de cobre para embutirlo en el eutéctico, de forma que se asegure el contacto eléctrico. Sólo se utilizará uno de los extremos del cable de cobre para conectar el dispositivo a la fuente de alimentación.

Sellado con epoxi

Sellar el dispositivo con epoxi para proteger la película y el eutéctico del aire y la humedad. Cubra todo la superficie expuesta con epoxi, salvo la zona del porta reservada para el contacto con el ITO. Para asegurar el sellado del eutéctico, coloque otro cubre sobre el epoxi antes de que se seque. Dejar secar durante al menos 5 minutos.

Encendido del dispositivo

Encender la fuente de alimentación y fijar el voltaje de salida entre 3 y 4 voltios DC. Unir el cable negativo (negro) de la fuente de alimentación al cable de cobre que atraviesa el eutéctico. Antes de unir el cable positivo (rojo) al ITO, colocar la lámina de forma que pueda observarse la luz emitida a través del ITO y del cristal. Unir el cable positivo al ITO. Después de un breve tiempo de carga, una luz rojo-anaranjada debería persistir durante varios minutos. Incrementar gradualmente el voltaje hasta que la luz sea uniforme. Cuando eventualmente el dispositivo comience a atenuarse (porque la película de rutenio comienza a degradarse), un aumento de voltaje aumentará temporalmente la luz emitida hasta que la misma acabe por extinguirse. Si no se emitiera luz, comprobar la conexión con el ITO, que normalmente es la que falla.



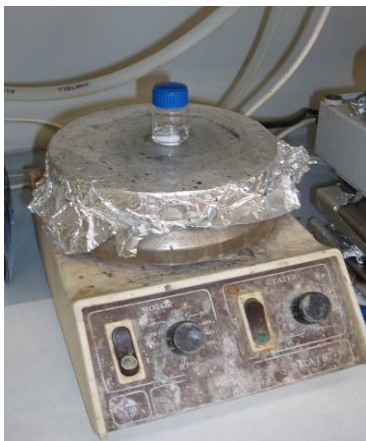
Dispositivo resultante de la práctica

Limpieza

Asegurarse de que la fuente de alimentación está pagada y desconectada. Seguir las instrucciones del profesor para la eliminación de los materiales utilizados.

6.2. Fabricación y caracterización de un OLED de polímero con propósitos investigadores

Paso 1: Preparación de la disolución del material emisor en el disolvente adecuado

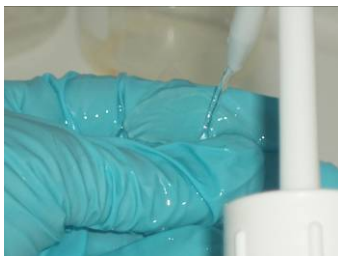


El proceso de disolución se facilita por la utilización de un agitador con rotor y la introducción de un imán recubierto en el recipiente que contiene la mezcla soluto-disolvente a homogeneizar. El tiempo requerido suele ser de 2 horas. Para compuestos poco solubles, en los que el proceso de solubilización puede llevar varios días, resulta aconsejable utilizar un sistema de reflujo.

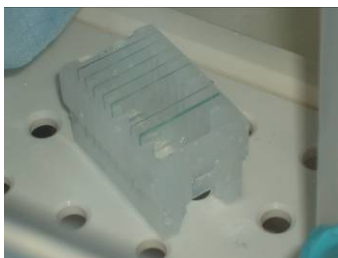
Paso 2: Limpieza del sustrato



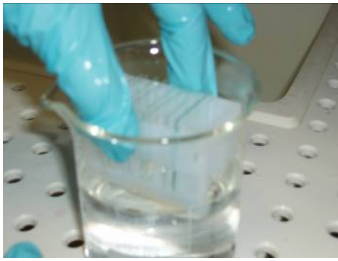
2.1. Lavar la lámina (*slide*) de vidrio recubierta de ITO con agua destilada/desionizada y jabón alcalino y, seguidamente, someterla a ultrasonidos durante 5-6 minutos.



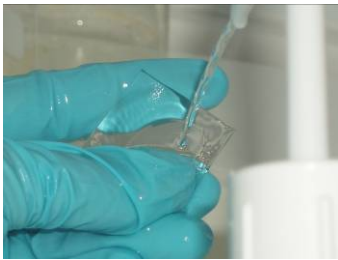
2.2. Lavar de nuevo la lámina con agua desionizada.



2.3. Adicionar etanol para facilitar el secado.



2.4. Someter a un baño ultrasónico en isopropanol durante 10 minutos.



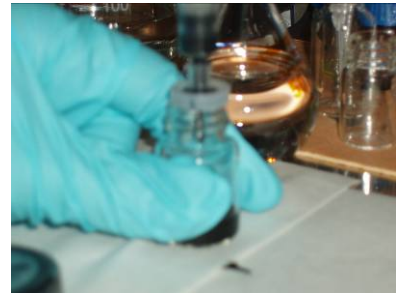
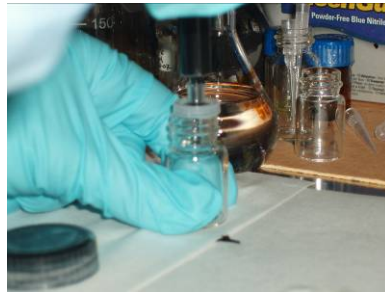
2.5. Asegurar la limpieza con una nueva etapa de lavado con etanol y esperar a que alcance el secado en una cabina de flujo laminar.



2.6. Tratamiento en lámpara UV (aproximadamente, 20 minutos).

Paso 3: Filtrado de PEDOT:PSS y aplicación de la capa de inyección de huecos

3.1. Filtrado de PEDOT:PSS comercial.



3.2. Aplicar la capa de inyección de huecos a base de PEDOT:PSS mediante *spin coating*. La cara recubierta de ITO puede identificarse a simple vista mirando la lámina al trasluz, para localizar en la esquina superior derecha las letras “up”.

Cuando el fabricante no facilita esta información, es preciso realizar una medida de conductividad.



Para obtener un espesor de 80-90 nm, se fija la velocidad del *spin-coater* a 3500 rpm.



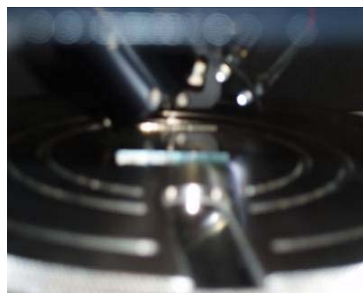
A continuación, se procede a su secado.

Paso 4: Filtrado de disoluciones y prueba de espesores

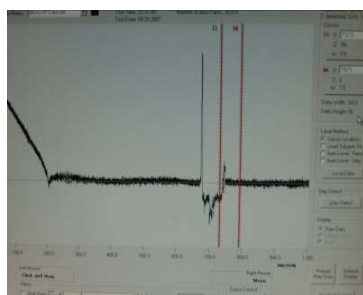


4.1. Filtrar la disolución.

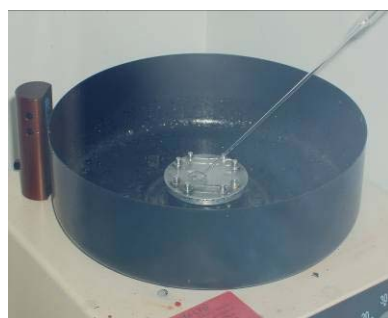
4.2. Depositar sobre un *slide* de vidrio sin ITO una pequeña cantidad de la solución y fijar la velocidad del *spin-coater* a 1500 rpm. A continuación, utilizar un perfilómetro para determinar el espesor de la capa aplicada. Como paso previo, se realiza una incisión con un bisturí o *cutter*, sin ejercer demasiada presión. Se localiza la incisión y se procede a realizar la medida. No es preciso que la capa sea homogénea, puesto que la medida es tan sólo orientativa.



Para que resulte representativa, seleccionaremos el tramo vertical (como se ve en la última fotografía). En base al espesor que consigamos, fijaremos la velocidad del *spin-coater* para la aplicación de la capa de emisión: si el espesor es menor del deseado, disminuirémos las rpm; si es mayor, las aumentaremos.



Paso 5: Deposición de la capa de emisión mediante spin-coating y secado

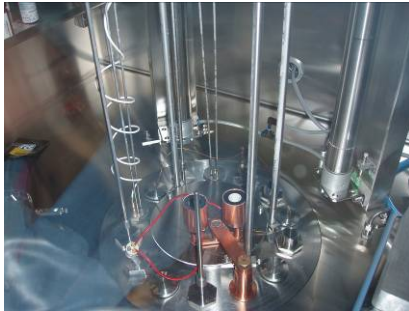


5.1. Se aplica la disolución, evitando que se produzcan burbujas. En base a los resultados obtenidos previamente para la lámina de vidrio, se fija la velocidad a 1200 rpm para conseguir un espesor de 60-70 nm. Es aconsejable realizar una limpieza previa del *spin-coater* (en el caso de la prueba de espesores, los posibles restos de PEDOT:PSS no resultan importantes, pero para la deposición de la capa de emisión, es muy recomendable su eliminación).

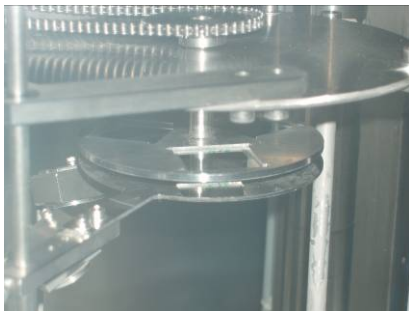


5.2. Secado a 160°C durante 5 minutos para eliminar rastros del disolvente.

Paso 6: Deposición en fase vapor de la capa de confinamiento de huecos/inyección de electrones



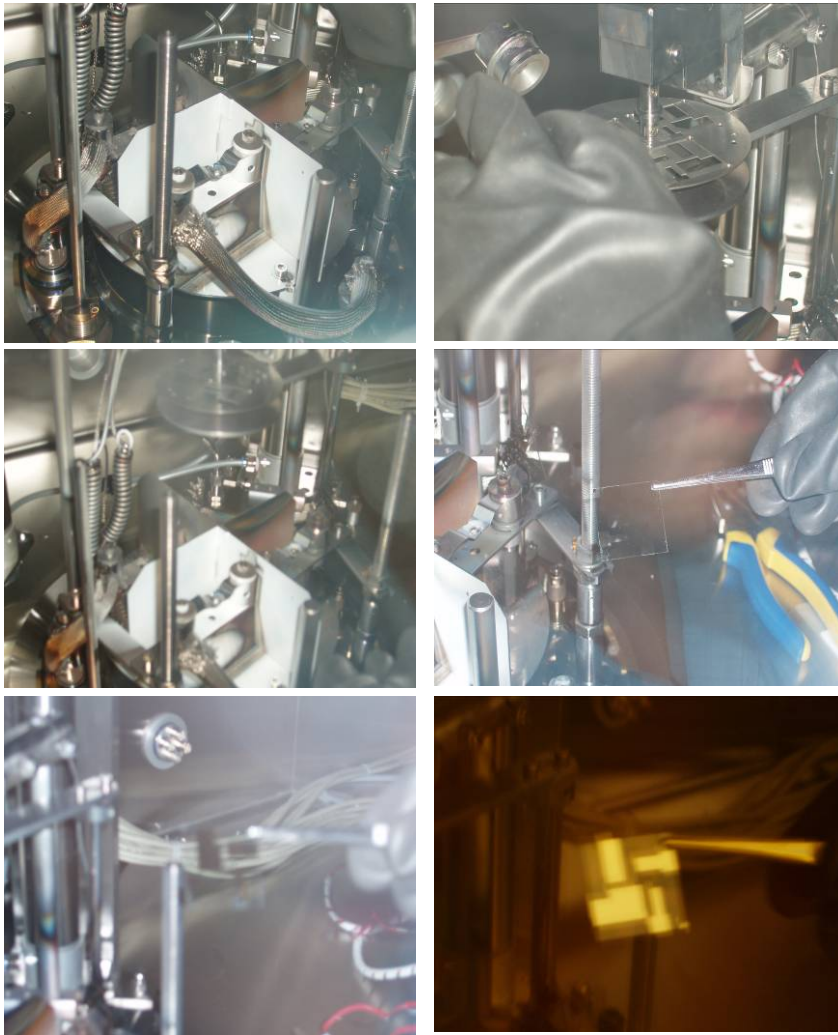
Preparar la evaporadora con una pequeña cantidad de TPBI (1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzeno). Se trabaja a una presión de 10^{-6} mbar y $215\text{ }^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, se deposita un espesor de 0.1 nm/segundo , necesítandose llegar a los 30 nm .



Paso 7: Deposición en fase vapor del cátodo



La elección del material más apropiado se hace a partir de la información sobre niveles de energía obtenida previamente (cuando se realizó el estudio del nuevo compuesto) mediante voltametría cíclica. Por ejemplo, para emisores en el rojo y el verde se suele utilizar un cátodo de Ba (5 nm)/Ag (70 nm). De cualquier modo, si el compuesto parece de utilidad, se deben fabricar series de dispositivos con el mismo, probando distintos cátodos (Au, LiF/Al, Al, etc.) con vistas a su optimización.



Paso 8: Limpieza de los contactos



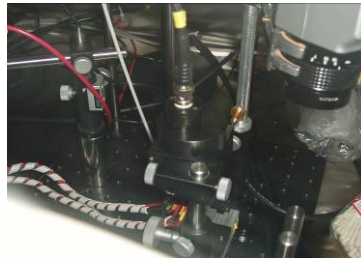
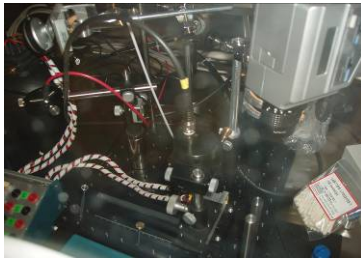
Se procede a limpiar las capas depositadas sobre el ITO para dejar el ánodo al descubierto, utilizando un bastoncillo impregnado en clorobenceno.

Paso 9: Caracterización

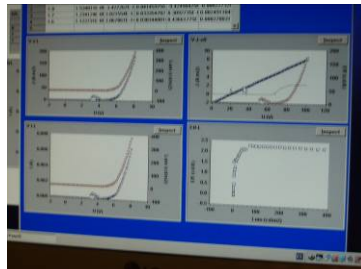
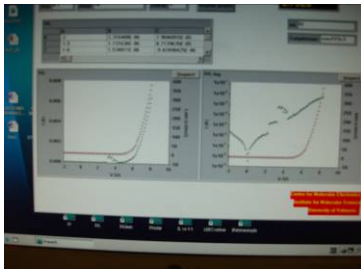


Se coloca el dispositivo terminado en un soporte, siempre dentro de la cámara inerte (al no haber encapsulado, al sacarlo al exterior dejará de funcionar).

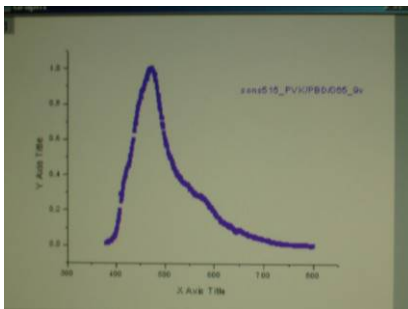
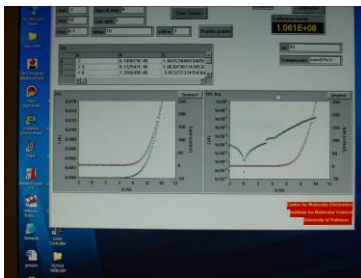
9.1. Obtención de curvas I-V



Se coloca sobre el soporte un fotodetector y, con ayuda del software correspondiente, se obtienen las curvas I-V preliminares.



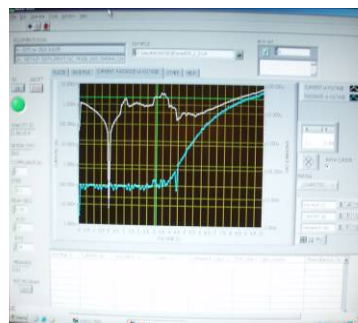
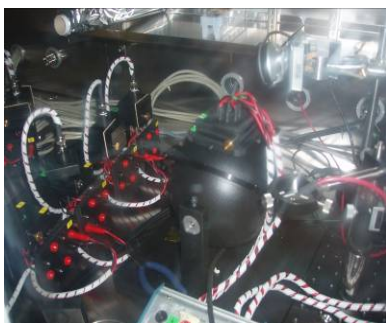
Dichas curvas no son representativas, pero permiten conocer de forma aproximada el voltaje a partir del cual se produce un aumento en la emisión, necesario para realizar un recalibrado. Las nuevas curvas se ajustan mucho más a los resultados esperados (ver fotografía inferior derecha).



9.2. Medida de la luminosidad: es otro de los datos necesarios para la recalibración mencionada en el apartado anterior, por lo que esta medida se realiza antes de la misma.

9.3. Estudio del espectro de electroluminiscencia: en este caso corresponde al azul, estando centrado en torno a 470 nm.

9.4. Repetición de medidas utilizando la Esfera de Ulbrich: obtención de curvas I-V y radiancia-V (normalmente los resultados obtenidos son mejores que con el fotodetector).



9.5. Tratamiento de datos: a partir de la información obtenida anteriormente, se obtienen gráficos relacionando diversas variables, entre otras: corriente, voltaje, radiancia, densidad de corriente, luminancia, eficiencia en cd/A y lm/W .

Finalmente, realizadas las medidas, se extraen de la cámara de vacío los dispositivos (con lo que pasan a ser inservibles), para realizar medidas de espesores con el perfilómetro y comprobar que las velocidades utilizadas en el *spin-coater* han sido las apropiadas.

Para aquellos dispositivos en los que la emisión de luz ha sido homogénea y se han alcanzado buenas eficiencias, se repiten series de dispositivos utilizando el mismo compuesto, variando ordenadamente el cátodo utilizado, el compuesto de la capa de confinamiento de huecos/inyección de electrones y su espesor, y el espesor de la capa de emisión. De este modo, se alcanza un dispositivo optimizado, que será el que se presente en futuras publicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ D. D. Eley, *Nature*. 1948, 162, 819.
- ² C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098.
- ³ M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 2042.
- ⁴ W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* 1965, 14, 229.
- ⁵ C.W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.
- ⁶ J. H. Burroughes, D. D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*. 1990, 347, 539.
- ⁷ S. Miyata, H.S. Nalwa, Editor. *Organic electroluminescent materials and devices*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997.
- ⁸ D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58, 1982-1984.
- ⁹ R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos-Santos, J. L. Brédas, M. Löglund, W. R. Salaneck. *Nature*, 1999, 397, 121–128.
- ¹⁰ Y. Yang, A. J. Heeger. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64, 1245–1247.
- ¹¹ S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70, 2067–2069
- ¹² M. Gross, D.C. Müller, H.G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz. *Nature*. 2000, 405, 61–665.
- ¹³ P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, *Nature*. 1992, 356, 47–49.
- ¹⁴ H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo. *Adv. Mater.* 1998, 10, 1340–1343.
- ¹⁵ M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 1565.
- ¹⁶ D. Ammermann, C. Rompf, W. Kowalsky. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*. 1995, 34, 1293–1297.
- ¹⁷ T. Tominaga, K. Hayashi, N. Toshima. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 762–763.
- ¹⁸ S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 2160–2162.
- ¹⁹ Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem. Lett.* 1989, 1145–1148.
- ²⁰ Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, *J. Lumin.* 1997, 72–74, 985–991.
- ²¹ Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65, 807–809.
- ²² C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 1348–1350.
- ²³ Y. Hamada. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1997, 44, 1208–1217.
- ²⁴ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen. *J. Appl. Phys.* 1989, 65, 3610–3616.
- ²⁵ H. Mattoussi, H. Murata, C.D. Merritt, Y. Iizumi, J. Kido, Z.H. Kafafi. *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 2642–2650.
- ²⁶ S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J.F. Wang, J.D. Anderson, E. A. Mash, P. A. Lee, N. R. Armstrong, Y. Kawabe. *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 7939–7945.
- ²⁷ S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J. F. Wang, J. D. Anderson, E. A. Mash, P. A. Lee, N. R. Armstrong, Y. Kawabe. *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 7939–7945.
- ²⁸ M. Uchida, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi. *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 1680–1687.
- ²⁹ L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 152–154.
- ³⁰ J. Kido, T. Matsumoto. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 2866–2868.
- ³¹ J. Kido, Y. Iizumi. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 2721–2723.

-
- ³² H. Murata, C. D. Merritt, H. Inada, Y. Shirota, Z.H. Kafafi. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 3252–3254.
- ³³ S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J.D. Anderson, S.R. Marder, N.R. Armstrong, E. Bellmann, R.H. Grubbs. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3212–3214.
- ³⁴ V. Cleave, G. Yahioğlu, P. Le Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* 1999, 11, 285–288.
- ³⁵ M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z. V. Vardeny, *Nature*. 2001, 411, 617–617.
- ³⁶ M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4
- ³⁷ T. Tsutsui, M. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuiji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2.* 1999, 38, 1502–1504.
- ³⁸ M. Baldo, D. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. Thompson, S. Forrest, *Nature*. 1998, 395, 151–154.
- ³⁹ C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 904–906.
- ⁴⁰ F. Li, H. Tang, J. Anderegg, J. Shinar. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 1233–1235.
- ⁴¹ H. Tang, F. Li, J. Shinar. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 2560–2562.
- ⁴² G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J.F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 1762–1764.
- ⁴³ V.R. Nikitenko, V.I. Arkhipov, Y. H. Tak, J. Pommerehne, H. Bässler, H. H. Hörhold. *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 7514–7525.
- ⁴⁴ I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 1656.
- ⁴⁵ J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee, C. Y. Kim, *Synth. Met.* 1996, 82, 221.
- ⁴⁶ Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 1997, 87, 171–174.
- ⁴⁷ Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 1995, 77, 694.
- ⁴⁸ I. Campbell, J. Kress, R. Martin, D. Smith, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3228.
- ⁴⁹ Y. Cao, G. Yu, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 1998, 10, 917.
- ⁵⁰ P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vlegaar, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 63, 3308.
- ⁵¹ R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser.* 1928, 119, 173.
- ⁵² S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981.
- ⁵³ Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60, 2711.
- ⁵⁴ S. Aratani, C. Zhang, K. Pakbaz, S. Hoger, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.*, 1993, 22, 745
- ⁵⁵ X. Gong, W. L. Ma, J.C. Ostrowski, K. Bechgaard, G. C. Bazan, A. J. Heeger, S. Xiao, D. Moses, *Adv. Func. Mater.* 2004, 14, 393.
- ⁵⁶ X. Zhan, Y. Liu, X. Wu, S. Wang, D. Zhu, *Macromolecules*, 2002, 35, 2529.
- ⁵⁷ A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, 3343.
- ⁵⁸ Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 71104–71106.
- ⁵⁹ T. Nagamoto, Y. Maruta, O. Omoto, *Thin Solid Films*. 1990, 192, 17–25.
- ⁶⁰ T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, *Thin Solid Films*. 2003, 445, 241–244.
- ⁶¹ N. W. Schmidt, T. S. Totushek, W. A. Kimes, D. R. Callender, J. R. Doyle, *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 5514–5521.
- ⁶² Y. Wu, C. H. M. Maree, R. F. Haglund Jr., J. D. Hamilton, M. A. Morales Paliza, M. B. Huang, L. C. Feldman, R. A. Weller, *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 991–994.
- ⁶³ H. Tomonaga, T. Morimoto, *Thin Solid Films*. 2001, 392, 243–248.
- ⁶⁴ O. Marcovitch, Z. Klein, I. Lubezky, *Appl. Opt.* 1989, 28, 2792–2795.
- ⁶⁵ J. K. Mahon, T. X. Zhou, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications, Second SPIE Proceedings*. 1998, 3279, 87–92.

-
- 66 M. G. Mason, C. W. Tang, L. S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S.T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos, J. L. Bredas, *J. Appl. Phys.* 2001, 89, 2756–2765.
- 67 Y. Cao, *Thin metal-oxide layer as stable electron-injecting electrode for light emitting diodes*, WO/2000/022683.
- 68 T. Thoms, S. Okada, J. Chen, M. Furugori, *Thin Solid Films*. 2003, 436, 264–268.
- 69 T. Tsuji, S. Kawami, S. Miyaguchi, T. Naijo, T. Yuki, S. Matsuo, H. Miyazaki, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 35, Issue 1, May 2004, pp. 900.
- 70 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2004, 10, 101.
- 71 T. Chu, Y. Wu, J. Chen, C.H. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 404, 121–125.
- 72 F. Chen, G. He, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 1006–1008.
- 73 H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih, C. H. Vheng, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1409–1412.
- 74 M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, New York, 1995.
- 75 H. Kanai, S. Ichinosawa, Y. Sato, *Synth. Met.* 1997, 91, 195–196.
- 76 C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 2062–2064.
- 77 S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 569–571.
- 78 S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 2459–2461.
- 79 I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 400, 86–89.
- 80 K. Brunner, A. van Dijken, H. Borner, J. J. Bastiaansen, N. M. Kiggen, B. M. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6035–6042.
- 81 R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 2422–2424.
- 82 G. T. Lei, L. D. Wang, L. Duan, J. H. Wang, Y. Qiu, *Synth. Met.* 2004, 144, 249–252.
- 83 G. Lei, L. Wang, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 5403–5405.
- 84 R. Holmes, B. D’Andrade, S. Forrest, X. Ren, J. Li, M. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 3818–3820.
- 85 X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4743–4747.
- 86 C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, K. P. Klubek, *Green Organic Electroluminescent Devices*, US/2000/6020078.
- 87 J. Shi, C. W. Tang, *Organic electroluminescent devices with high operational stability*, US/1997/5593788.
- 88 J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 1665–1667.
- 89 L. Wang, Y. Gao, P. Wei, Y. Qiu, *SID Digest Tech. Pap.* 2004, 35, 703–705.
- 90 C. T. Brown, D. Y. Kondakov, *Efficient electroluminescent device*, EP/2003/1357613A2.
- 91 J. D. Debad, C. J. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2374–2379.
- 92 R. Adams, M. H. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 56–61.
- 93 M. Yu, J. Duan, C. Lin, C. Cheng, Y. Tao, *Chem. Mater.* 2002, 14, 3958–3963.
- 94 C. Chen, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4389–4400.
- 95 K. Takada, M. Ichimura, T. Ishibashi, S. Tamura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP/2001/131128.
- 96 T. Ishibashi, M. Ichimura, S. Tamura, N. Ueda, *PCT Int. Appl.*, WO/2004/003104.
- 97 H. Yeh, L. Chan, W. Wua, C. Chen, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 1293–1298.
- 98 L. C. Picciolo, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 2378–2380.
- 99 J. Fang, D. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 4041–4043.

-
- ¹⁰⁰ P. Wang, Z. Hong, Z. Xie, S. Tong, O. Wong, C. Lee, N. Wong, L. Hung, S. Lee, *Chem. Comm.* 2003, 1664–1665.
- ¹⁰¹ C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 3853–3855.
- ¹⁰² Y. Z. Wu, X. Y. Zheng, W. Q. Zhu, R. G. Sun, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, S. H. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 5077–5079.
- ¹⁰³ M. Lee, S. Liao, C. Tsai, C. H. Chen, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2493–2497.
- ¹⁰⁴ L. Huang, H. Tian, F. Li, D. Gao, Y. Huang, C. Huang, *J. Luminescence.* 2002, 97, 55–59.
- ¹⁰⁵ X. B. Ding, J. G. Zheng, Y. D. Jin, G. Aerts, B. X. Peng, P. L. Heremans, G. Borghs, H. J. Geise, *Synth. Met.* 2004, 142, 267–273.
- ¹⁰⁶ F. He, H. Xu, B. Yang, Y. Duan, L. Tian, K. Huang, Y. Ma, S. Liu, S. Feng, J. Shen, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2710–2714.
- ¹⁰⁷ Y. Duan, F. He, G. Cheng, J. Li, Y. Ma, S. Liu, *Thin Solid Films.* 2005, 492, 275–278.
- ¹⁰⁸ J. Shi, C. H. Chen, and K. P. Klubek, *Organic Electroluminescent Elements for Stable Blue Electroluminescent Devices*, US/1999/5972247.
- ¹⁰⁹ X. Jiang, Z. Zhang, X. Zheng, Y. Wu, S. Xu, *Thin Solid Films.* 2001, 401, 251–254.
- ¹¹⁰ J. Shi, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 3201–3203.
- ¹¹¹ S. Tao, Z. Hong, Z. Peng, W. Ju, X. Zhang, P. Wang, S. Wu, S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 397, 1–4.
- ¹¹² Y. Kan, L. Wang, L. Duan, Y. Hu, G. Wu, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 1513–1515.
- ¹¹³ M. Lee, H. Chen, C. Liao, C. Tsai, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 3301–3303.
- ¹¹⁴ Y. T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, A. Wisla, P. Tomasik, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 768–772.
- ¹¹⁵ Z. Lu, Q. Jiang, W. Zhu, M. Xie, Y. Hou, X. Chen, Z. Wang, D. Zou, T. Tsutsui, *Synth. Met.* 2000, 111(2), 425–427.
- ¹¹⁶ T. Mitsumori, M. Bendikov, O. Dautel, F. Wudl, T. Shioya, H. Sato, Y. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 16793–16803.
- ¹¹⁷ C. C. Wu, Y. T. Lin, H. H. Chiang, T. Y. Cho, C. W. Chen, K. T. Wong, Y. L. Liao, G. H. Lee, S. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81: 577–579.
- ¹¹⁸ Y. Sato, S. Ichinosawa, T. Ogata, M. Fugono, Y. Murata, *Synth. Met.* 2000, 111(2), 25–29.
- ¹¹⁹ L. Chan, H. Yeh, C. Chen, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1637–1641.
- ¹²⁰ H. Murata, Z. H. Kafafi, M. Uchida, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 189–191.
- ¹²¹ Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 2300–2302.
- ¹²² T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.* 1999, 11, 283–285.
- ¹²³ Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1–25.
- ¹²⁴ Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 75–93.
- ¹²⁵ A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, Y. Shirota, *Adv. Mater.* 1991, 3, 549–550.
- ¹²⁶ W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 1991, 1731–1734.
- ¹²⁷ W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1992, 211, 431–438.
- ¹²⁸ H. Inada, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 1993, 3, 319–320.
- ¹²⁹ K. Nishimura, T. Kobata, H. Inada, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 1991, 1, 897–898.
- ¹³⁰ A. Higuchi, K. Ohnishi, S. Nomura, H. Inada, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 1109–1110.
- ¹³¹ T. Noda, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* 1997, 9, 239–241.
- ¹³² T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* 1997, 9, 720–722.
- ¹³³ T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 2177–2181.
- ¹³⁴ J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth. Met.* 1997, 91, 209–215.
- ¹³⁵ W. J. Oldham, Jr., R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 2987–2988.
- ¹³⁶ M. Ottmar, T. Ichisaka, L. R. Subramanian, M. Hanack, Y. Shirota, *Chem. Lett.* 2001, 788–789.

-
- 137 M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 4707–4714.
- 138 C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* 1989, 55, 1489–1491.
- 139 C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 2448–2450.
- 140 C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 608–615.
- 141 K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Lett.* 2000, 1034–1035.
- 142 Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* 1994, 6, 677–679.
- 143 Q. Zhang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 895–900.
- 144 W. Ishikawa, K. Noguchi, Y. Kuwabara, Y. Shirota, *Adv. Mater.* 1993, 5, 559–561.
- 145 K. Okumoto, H. Doi, Y. Shirota, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2002, 15, 239–242.
- 146 K. Okumoto, Y. Shirota, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2003, 261473.
- 147 D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. Thompson, *Adv. Mater.* 1998, 10, 1108–1112.
- 148 B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* 1998, 10, 2235–2250.
- 149 K. Okumoto, K. Wayaku, T. Noda, H. Kageyama, Y. Shirota, *Synth. Met.* 2000, 111–112, 473–476.
- 150 K. Okumoto, Y. Shirota, *Mater. Sci. Eng. B.* 2001, 85, 135–139.
- 151 M. Tanaka, M. Maeda, K. Okumoto, A. Mozer, H. Kageyama, Y. Shirota, to be submitted for publication.
- 152 D. O'Brien, A. Bleyer, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *J. Appl. Phys.* 1997, 82, 2662–2670.
- 153 J. Bettenhausen, P. Strohmriegl, *Adv. Mater.* 1996, 8, 507–510.
- 154 H. Ogawa, R. Okuda, Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998, 315, 187–192.
- 155 J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohmriegl, *Synth. Met.* 1997, 91, 223–228.
- 156 J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993, 32, 917–920.
- 157 M. Jandke, P. Strohmriegl, S. Berleb, E. Werner, W. Brutting, *Macromolecules.* 1998, 31, 6434–6443.
- 158 K. Tamao, M. Uchida, T. Izumikawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11974–11975.
- 159 L. C. Palilis, H. Murata, M. Uchida, Z. Kafafi, *Org. Electron.* 2003, 4, 113–121.
- 160 Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R. M. Chen, T. Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 865–867.
- 161 T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 9714–9715.
- 162 A. J. Makinen, I. G. Hill, T. Noda, Y. Shirota, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 670–672.
- 163 A. J. Makinen, I. G. Hill, M. Kinoshita, T. Noda, Y. Shirota, Z. H. Kafafi, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 5456–5461.
- 164 M. Kinoshita, Y. Shirota, *Chem. Lett.* 2001, 614–615.
- 165 Y. Shirota, M. Kinoshita, K. Okumoto, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2002, 4464, 203–210.
- 166 K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* 2003, 15, 699–707.
- 167 K. Okumoto, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 1231–1233.
- 168 M. Kinoshita, H. Kita, Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 780–786.
- 169 H. Bässler, *phys. stat. sol. B*, 1981, 107, 9–53.
- 170 H. Bässler, *phys. stat. sol. B*, 1993, 175, 15–56.
- 171 Z. Peng, S. T. Lee, D. P. Webb, Y. C. Chen, W. A. Gambling, *Synth. Met.* 1999, 107, 107.
- 172 Y. Shirota, S. Nomura, H. Kageyama, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1998, 3476, 132–141.
- 173 U. Bach, K. De Cloedt, H. Spreitzer, Grätzel, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1060.

-
- ¹⁷⁴ H. Ohishi, M. Tanaka, H. Kageyama, Y. Shirota, *Chem. Lett.* 2004, 33, 1266–1267.
- ¹⁷⁵ A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2591; *Solid State Comm.* 1998, 107, 673; *Rev. Mod. Phys.*, 2001, 73, 681.
- ¹⁷⁶ G. Yu, J. Wang, J. McElvain, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 1998, 10, 1431–1434.
- ¹⁷⁷ P. S. Heeger, A. J. Heeger, *Proc. Nat. Aca. Sci. USA.* 1999, 96, 12219.
- ¹⁷⁸ C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *IBM J. Res. Dev.* 2001, 45, 11.
- ¹⁷⁹ M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1655.
- ¹⁸⁰ U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* 2002, 14, 477.
- ¹⁸¹ S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules.* 2000, 33, 2016.
- ¹⁸² U. Scherf, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1853.
- ¹⁸³ J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 2281.
- ¹⁸⁴ C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 1579.
- ¹⁸⁵ Y. Cao, G. M. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature.* 1992, 357, 477.
- ¹⁸⁶ A. Dodabalapur, *Solid State Commun.* 1997, 102, 259.
- ¹⁸⁷ C. Zhang, G. Yu, Y. Cao, *Long Operating Life for Polymer Light-Emitting Diodes*, US/1998/5798170.
- ¹⁸⁸ G. Yu, *Synth. Met.* 1996, 80, 143–150.
- ¹⁸⁹ G. Yu, A. J. Heeger, *Semiconducting polymers as materials for device applications*, en *The Physics of Semiconductors*, M. Schleffer and R. Zimmerman, Eds., World Scientific, Singapore, 1996, p. 35.
- ¹⁹⁰ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 1998, 37, 403–428.
- ¹⁹¹ U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1471–1507.
- ¹⁹² M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1655–1668.
- ¹⁹³ R. A. Wessling, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1985, 72, 55–66.
- ¹⁹⁴ D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, 1982–1984.
- ¹⁹⁵ N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature.* 1993, 365, 628–630.
- ¹⁹⁶ M. J. Marsella, D.-K. Fu, T. M. Swager, *Adv. Mater.* 1995, 7, 145–147.
- ¹⁹⁷ U. Scherf, *Topics Curr. Chem.* 1999, 201, 163–222.
- ¹⁹⁸ T. Zyung, J.-J. Kim, W.-Y. Hwang, D. H. Hwang, H. K. Shim, *Synth. Met.* 1995, 71, 2167–2169.
- ¹⁹⁹ S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Met.* 1993, 57, 4174–4179.
- ²⁰⁰ T.-Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 4068–4078.
- ²⁰¹ T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 237–255.
- ²⁰² M. R. Andersson, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 1997, 85, 1275–1276.
- ²⁰³ H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, R. F. Mahrt, R. Richert, W. Heitz, H. Bässler, *Adv. Mater.* 1992, 4, 661–662.
- ²⁰⁴ S. T. Kim, D. H. Hwang, X.-C. Li, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, H. K. Shim, *Adv. Mater.* 1996, 8, 979–982.
- ²⁰⁵ T. Ahn, M. S. Jang, H. K. Shim, D. H. Hwang, T. Zyung, *Macromolecules.* 1999, 32, 3279–3285.
- ²⁰⁶ M. Remmers, D. Neher, J. Grüner, R. H. Friend, G. H. Gelinck, J. Warman, *Macromolecules.* 1996, 29, 7432–7445.
- ²⁰⁷ D. R. Baigent, P. J. Hamer, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* 1995, 71, 2175–2176.
- ²⁰⁸ R. Mülher, A. Cravino, J. Williams, F. Stelzer, G. Jakopic, G. Leising, *Synth. Met.* 2001, 119, 193–194.
- ²⁰⁹ M. Van Der Borght, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer.* 1998, 39, 4171–4174.
- ²¹⁰ Y. J. Miao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9379–9380.

-
- 211 A. C. Grimsdale, X. Li, F. Cacialli, J. Grüner, A. B. Holmes, S. Moratti, R. H. Friend, *Synth. Met.* 1996, 76, 165–167.
- 212 U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1605–1644.
- 213 G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* 1992, 4, 36–37.
- 214 M. Leclerc, K. Fäid, *Adv. Mater.* 1997, 9, 1087–1094.
- 215 J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules.* 2001, 34, 4680–4682.
- 216 U. Scherf, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1853–1864.
- 217 S. Janietz, A. Wedel, R. Friedrich, S. Anlauf, *Polym. Prep.* 1999, 40(2), 1219–1220.
- 218 C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov, K. Müllen, *Adv. Mater.* 2002, 14, 809–811.
- 219 N. C. Greenham, I. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 241, 89–96.
- 220 F. Chen, P.G. Mehta, L. Takiff, and R.D. McCullough, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1763–1766.
- 221 F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 209–215.
- 222 H. Saadeh, T. Goodson, L. Yu, *Macromolecules.* 1997, 30, 4608–4612.
- 223 B. Kraabel, D. Moses, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 5102–5108.
- 224 M. Leclerc, K. Fäid, *Conformation-induced chromism in conjugated polymers*, en: *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 695–706.
- 225 H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules.* 1993, 26, 1163–1169.
- 226 S. Amou, O. Haba, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai, *Polym. Prep.* 1999, 40(1), 93–94.
- 227 M. R Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Järvinen, T. Hjertberg, O. Inganäs, *Macromolecules.* 1994, 27, 6503–6.
- 228 T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* 1992, 17, 1153–1205.
- 229 M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, *Adv. Mater.* 1999, 11, 671–675.
- 230 *Metal-Catalysed Crosscoupling Reactions*, A. Meijere, F. Diederich, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- 231 A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2001, 39, 1533–1556.
- 232 A. Donat-Bouillud, I. Lévesque, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Beaupré, P. Blondin, *Chem. Mater.* 2000, 12, 1931–1936.
- 233 I. Lévesque, A. Donat-Bouillud, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Beaupré, P. Blondin, *Synth. Met.* 2001, 122, 79–81.
- 234 C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. Grimsdale, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 437–443.
- 235 B. K. Cumpston, K. F. Jensen, *Trends Polym. Sci.* 1996, 4, 151–157.
- 236 U. Scherf, E. W. J. List, *Adv. Mater.* 2002, 14, 477–487.
- 237 G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature.* 1992, 357, 477–479.
- 238 N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* 1994, 6, 491–494.
- 239 A. Brown, K. Pichler, N. Greenham, D. Bradley, R. Friend, A. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* 1993, 210, 61–66.
- 240 M. A. Baldo, M. E. Thomson, S. R. Forrest, *Nature*, 2000, 403, 750–753.
- 241 A. P. Monkman, H. D. Burrows, L. J. Hartwell, L. E. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1358–1361.
- 242 L. Smilowitz, A. Hays, A. J. Heeger, G. Wang, J. E. Bowers, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 6504–6509.
- 243 M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 1994, 72, 1104–1107.

-
- ²⁴⁴ S. Frolov, M. Liess, P. Lane, W. Gellermann, Z. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78, 4285–4288.
- ²⁴⁵ Y. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, U. Scherf, R. Personov, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 1027–1030.
- ²⁴⁶ S. Sinha, C. Rothe, R. Güntner, U. Scherf, A. Monkman, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, art. no.-127402.
- ²⁴⁷ J. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E. List, S. Patil, U. Scherf, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, art. no.-167401.
- ²⁴⁸ A. Köhler, J. S. Wilson, R. Friend, M. Al-Suti, M. Khan, A. Gerhard, H. Bassler, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 9457–9463.
- ²⁴⁹ Y. Cao, I. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. Heeger, *Nature*. 1999, 397, 414–417.
- ²⁵⁰ J. Wilson, A. Dhoot, A. Seeley, M. Khan, A. Kohler, R. Friend, *Nature*. 2001, 413, 828–831.
- ²⁵¹ A. S. Dhoot, N. C. Greenham, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1834–1837.
- ²⁵² W. Wohlgenannt, X. M. Jiang, C. Yang, O. J. Korovyanko, Z. V. Vardeny, *Synth. Met.* 2003, 139, 921–924.
- ²⁵³ P. Herguch, X. Jiang, M. Liu, A. Jen, *Macromolecules*. 2002, 35, 6094–6100.
- ²⁵⁴ Q. F. Xu, J. Y. Ouyang, Y. Yang, T. Ito, J. Kido, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 4695–4697.
- ²⁵⁵ M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 156–158.
- ²⁵⁶ C. Adachi, M. Baldo, M. Thompson, S. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048–5051.
- ²⁵⁷ A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12971–12979.
- ²⁵⁸ C. Yang, C. Tai, I. Sun, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 947–950.
- ²⁵⁹ J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, *Chem. Lett.* 1990, 657–660.
- ²⁶⁰ R. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy, M. Baldo, S. Forrest, M. Thompson, *Chem. Mater.* 1999, 11, 3709–3713.
- ²⁶¹ M. Baldo, D. O'Brien, M. Thompson, S. Forrest, *Phys. Rev. B*. 1999, 60, 14422–14428.
- ²⁶² S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. Lee, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4304–4312.
- ²⁶³ Y. Wang, N. Herron, V. Grushin, D. LeCloux, V. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 449–451.
- ²⁶⁴ V. Cleave, G. Yahioglu, P. Le Barny, D. Hwang, A. Holmes, R. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* 2001, 13, 44–47.
- ²⁶⁵ Y. Kawamura, S. Yanagida, S. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 87–93.
- ²⁶⁶ C. Jiang, W. Yang, J. Peng, S. Xiao, Y. Cao, *Adv. Mater.* 2004, 16, 537–541.
- ²⁶⁷ B. Tong, Q. Mei, S. Wang, Y. Fang, Y. Meng, B. Wang, *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1636–1639.
- ²⁶⁸ I. Tanaka, M. Suzuki, S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Reg. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 2003, 42, 2737–2740.
- ²⁶⁹ W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2045–2047.
- ²⁷⁰ Y. Yang, Q. Pei, A. Heeger, *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 934–939.
- ²⁷¹ D. Hertel, S. Setayesh, H. G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, H. Bässler, *Adv. Mater.* 2001, 13, 65–70.
- ²⁷² R. Higgins, A. Monkman, H. Nothofer, U. Scherf, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 99–105.
- ²⁷³ X. H. Yang, D. Neher, U. Scherf, S. A. Bagnich, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 4413–4419.
- ²⁷⁴ S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi, K. Shirane, *Org. Electron.* 2003, 4, 105–111.
- ²⁷⁵ A. Sandee, C. Williams, N. Evans, J. Davies, C. Boothby, A. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7041–7048.
- ²⁷⁶ V. V. Jarikov, *Organic Light-Emitting Diode Devices with Improved Operational Stability*, EP/2003/1359790.

-
- 277 T. Liu, C. Lou, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 5241–5243.
- 278 Y. Su, H. Huang, C. Li, C. Chien, Y. Tao, P. Chou, S. Datta, R. Liu, *Adv. Mater.* 2003, 15, 884–888.
- 279 C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 3711–3713.
- 280 M. Lee, C. Liao, C. Tsai, C.H. Chen, *Highly Efficient Deep Blue Organic Light-emitting Device*, Proceedings of the 2005 Society for Information Display, Boston, 2005, pp. 810–813.
- 281 W. E. Howard, *Sci. Am.* 2004, 290, 76–81.
- 282 P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Mater. Today.* 1998, 1, 3.
- 283 J. M. J. Fréchet, *Science.* 1994, 263, 1710.
- 284 S. K. Deb, T. M. Maddux, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 9079.
- 285 P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 1994, 33, 1739.
- 286 M. Halim, J. N. G. Pillow, I. D.W. Samuel, P. L. Burn, *Adv. Mater.* 1999, 11, 371.
- 287 J. N. G. Pillow, M. Halim, J. M. Lupton, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Macromolecules.* 1999, 32, 5985.
- 288 W. Carl, *J. Chem. Soc.-Farad. Trans.* 1996, 92, 4151.
- 289 E. Y. Poliakov, V. Chernyak, S. Tretiak, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 8161.
- 290 S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 3310.
- 291 A. Bar-Haim, J. Klafter, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1662–1664.
- 292 W. Kuhlbrandt, *Nature.* 1995, 374, 497–498.
- 293 R. Kopelman, M. Shortreed, Z. Y. Shi, W. H. Tan, Z. F. Xu, J. S. Moore, A. BarHaim, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78, 1239.
- 294 L. F. Lee, A. Adronov, R. D. Schaller, J. M. J. Frechet, R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 536–540.
- 295 T. H. Ghaddar, J. F. Wishart, D. W. Thompson, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8285–8289.
- 296 J. L. Bentz, F. N. Hosseini, J. J. Kozak, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 370, 319–326.
- 297 R. D. Jenkins, D. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 3470–3479.
- 298 T. Minami, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Lumin.* 2000, 87, 115.
- 299 S. Tretiak, W. M. Zhang, V. Chernyak, S. Mukamel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999, 96, 13003.
- 300 G. C. Bazan, W. J. Oldham, R. J. Lachicotte, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 9188.
- 301 O. Varnavski, I. D. W. Samuel, L. O. Palsson, R. Beavington, P. L. Burn, T. Goodson, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 8893–8903.
- 302 D. J. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, A. Stefan, U. M. Wiesler, A. Herrmann, D. Grebel-Koehler, J. Q. Qu, K. Mullen, F. C. De Schryver, *Macromolecules.* 2003, 36, 5918–5925.
- 303 M. I. Ranasinghe, M. W. Hager, C. B. Gorman, T. Goodson, *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 8543–8549
- 304 T. Vosch, M. Cotlet, J. Hofkens, K. Van der Biest, M. Lor, K. Weston, P. Tinnefeld, M. Sauer, L. Latterini, K. Mullen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A.* 2003, 107, 6920–6931.
- 305 J. M. Lupton, L. R. Hemingway, I. D.W. Samuel, P. L. Burn, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 867.
- 306 M. Halim, I. D. W. Samuel, J. N. G. Pillow, P. L Burn, *Synth. Met.* 1999, 102, 1113.
- 307 X. T. Tao, Y. D. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe, S. Miyata, I. P. Riken, *Adv. Mater.* 1998, 10, 226.
- 308 P. W. Wang, Y. J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* 1996, 8, 237.
- 309 A. W. Bosman, H. M. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Rev.* 1999, 99, 1665.

-
- ³¹⁰ J. F. G. A. Jansen, E. M. M. DeBrabandderVandenberg, E. W. Meijer, *Science*. 1994, 266, 1226.
- ³¹¹ J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, R. Beavington, P. L. Burn, H. Bassler, *Adv. Mater.* 2001, 13, 258.
- ³¹² J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, *Phys. Rev. B*. 2002, 66, 155206.
- ³¹³ B. J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003, 54, 141.
- ³¹⁴ K. Itano, T. Tsuzuki, H. Ogawa, S. Appleyard, M. R. Willis, Y. Shiota, *IEEE Trans. Electron. Devices*. 1997, 44, 1218.
- ³¹⁵ M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H. W. Schmidt, *Macromol. Symp.* 1998, 125, 157.
- ³¹⁶ S. C. Chang, J. Bharathan, Y. Yang, R. Helgeson, F. Wudl, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 2561; T. Shimoda, S. Kanbe, H. Kobayashi, S. Seki, H. Kiguchi, I. Yudasaka, M. Kimura, S. Miyashita, R. H. Friend, J. H. Burroughes, C. R. Towns, *SID Proc.* 1999, 26.3.
- ³¹⁷ S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 74–91.
- ³¹⁸ P. Furuta, J. Brooks, M. E. Thompson, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13165–13172.
- ³¹⁹ D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* 1994, 6, 529.
- ³²⁰ D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1990, 29, 138–175.
- ³²¹ E. W. Meijer, M. H. P. van Genderen, *Nature*. 2003, 426, 128–129.
- ³²² J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, R. Beavington, M. J. Frampton, P. L. Burn, H. Bassler, *Phys. Rev. B*. 2001, 63, 155–206.
- ³²³ J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, M. J. Frampton, R. Beavington, P. L. Burn, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, 287–294.
- ³²⁴ P. K. H. Ho, J. S. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, R. H. Friend, *Nature*. 2000, 404, 481.
- ³²⁵ S. C. Lo, N. A. H. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata, I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* 2002, 14, 975.
- ³²⁶ J. P. J. Markham, S. C. Lo, S. W. Magennis, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2645–2647.
- ³²⁷ T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, J. R. Lawrence, I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Org. Electron.* 2003, 4, 71–76.
- ³²⁸ T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 4824–4826.
- ³²⁹ S. C. Lo, E. B. Namdas, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Macromolecules*. 2003, 36, 9721–9730.
- ³³⁰ J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, V. Christou, S. C. Lo, J. N. G. Pillow, P. L. Burn, *Metal-containing dendrimers*, US/2004/137263.
- ³³¹ J. P. J. Markham, I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, M. Weiter, H. Bassler, *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 438–445.
- ³³² A. W. Freeman, S. C. Koene, P. R. L. Malenfant, M. E. Thompson, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12385–12386.
- ³³³ D. G. Ma, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 2285–2287; *ibid.* 2002, 81, 4476.
- ³³⁴ L. O. Palsson, R. Beavington, M. J. Frampton, J. M. Lupton, S. W. Magennis, J. P. J. Markham, J. N. G. Pillow, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Macromolecules*. 2002, 35, 7891–7901.
- ³³⁵ I. D. W. Samuel, R. Beavington, P. L. Burn, J. M. Lupton, *Dendrimers*, US/2003/134147.
- ³³⁶ R. Beavington, M. J. Frampton, J. M. Lupton, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 211–218.
- ³³⁷ J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 455–459.
- ³³⁸ A. Freeman, J. Frechet, S. Koene, M. Thompson, *Macromol. Symp.* 2000, 154, 163–169.

-
- 339 J. N. G. Pillow, I. D. W. Samuel, M. Halim, P. L. Burn, *Light-emitting dendrimers and devices*, US6558818.
- 340 I. D. W. Samuel, M. Halim, J. N. G. Pillow, P. L. Burn, *Light-emitting dendrimers*, US6720093.
- 341 T. D. Anthopoulos, M. J. Frampton, E. B. Namdas, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* 2004, 16, 557.
- 342 I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Asymmetric dendrimers*, US/2004/110029.
- 343 I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Fluorene-containing dendrimers*, WO/2004/029134.
- 344 J. P. J. Markham, T. D. Anthopoulos, I. D. W. Samuel, G. J. Richards, P. L. Burn, C. Im, H. Bessler, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 3266–3268.
- 345 J. P. J. Markham, E. B. Namdas, T. D. Anthopoulos, I. D. W. Samuel, G. J. Richards, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 1463.
- 346 I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Arylaryl dendrimers*, US/2004/169463.
- 347 J. A. Barron, S. Bernhard, P. L. Houston, H. D. Abruna, J. L. Ruglovsky, G. G. Malliaras, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 8130–8133.
- 348 P. Du, W. H. Zhu, Y. Q. Xie, F. Zhao, C. F. Ku, Y. Cao, C. P. Chang, H. Tian, *Macromolecules*. 2004, 37, 4387–4398.
- 349 X. Y. Cao, X. H. Liu, X. Zhou, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Cao, Y. Cui, J. Pei, *J. Org. Chem.* 2004, 69, 6050.
- 350 J. M. Lupton, M. R. Craig, E. W. Meijer, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 4489.
- 351 U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* 2002, 14, 477.
- 352 J. M. Lupton, J. Klein, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 193202.
- 353 I. D. W. Samuel, P. L. Burn, *Blended dendrimers*, WO/2004/020504.
- 354 M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 156.
- 355 Z. Gao, C. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R. Chen, T. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 865.
- 356 D. G. Ma, J. M. Lupton, R. Beavington, P. L. Burn, I. D. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 507–511.
- 357 G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 3911.
- 358 X. H. Yang, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2476.
- 359 I. D. W. Samuel, S. C. Lo, P. L. Burn, *Neutral metallic dendrimer complexes*, WO/2004/020448.
- 360 M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* 2000, 62, 10958.
- 361 J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di-Marco, *Phys. Rev. B* 2002, 66, 235321.
- 362 M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 2551.
- 363 A. Bacher, C. H. Erdelen, W. Paulus, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, *Macromolecules*. 1999, 32, 4551.
- 364 A. Contoret, S. Farrar, S. Khan, M. O'Neill, G. Richards, M. Aldred, S. Kelly, *J. Appl. Phys.* 2003, 93(3), 1465.
- 365 M. Aldred, A. Eastwood, S. Kelly, P. Vlachos, A. Contoret, S. Farrar, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4928–4936.
- 366 S. Inoue, T. Aida, en: *Ring-Opening-Polymerisation*, Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1984 (p. 185).
- 367 S. Penczek, P. Kubisa, *Cationic Ring-opening Polymerisation: Ethers*, en: *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 1989 (pp. 751–786).
- 368 M. Radler, *Progress in Dow Polyfluorenes for Light Emitting Diodes*, 23rd International Display Research Conference, September 15–18, 2003, Pointe South Mountain Resort, Phoenix, Arizona.

-
- 369 M. Leadbeater, N. Patel, B. Tierney, S. O'Connor, I. Grizzi, C. Towns, *SID Digest Tech. Pap.* 2004, 35, 162–163.
- 370 J. Burroughes, *PLEDs: A Display Technology*, IMID 04 2004.
- 371 A. Büsing, A. Falcou, *SID, Dig. Tech. Papers.* 2002, 33, 780–782.
- 372 V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature.* 1994, 370, 354.
- 373 B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 1316.
- 374 Y. Yang, S. Xue, S. Liu, J. Huang, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 377.
- 375 R. A. M. Hikmet, D. V. Talapin, H. Weller, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 3509.
- 376 H. Yang, P. H. Holloway, B. B. Ratna, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 586.
- 377 S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* 2002, 420, 800.
- 378 S. Coe, W. K. Woo, J. S. Steckel, M. Bawendi, V. Bulovic, *Org. Electr.* 2003, 4, 123.
- 379 M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* 1997, 82, 5837.
- 380 N. A. Kotov, I. Dekany, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 13065.
- 381 G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films.* 1992, 210–211, 831.
- 382 J. H. Cheung, A. F. Fou, M. F. Rubner, *Thin Solid Films.* 1994, 244, 985.
- 383 M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, *Adv. Mater.* 1997, 9, 803.
- 384 M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 4096.
- 385 J. Müller, J. M. Lupton, A. Rogach, J. Feldmann, D. Talapin, H. Weller, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 381.
- 386 M. Y. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Möhwald, A. Rogach, H. Weller, *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 2297.
- 387 W. Chen, D. Grouquist, J. Roark, J. Nanosci. *Nanotechnol.* 2002, 2, 47.
- 388 N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmüller. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 1787.
- 389 N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2163.
- 390 N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. H. Kan, U. Banin, *Science*, 2002, 295, 1506.
- 391 L. Bakueva, S. Musikhin, M. A. Hines, T.-W. F. Chang, M. Tzolov, G. D. Scholes, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 2895.
- 392 D. S. Koktysh, N. Gaponik, M. Reufer, J. Crewett, U. Scherf, A. Eychmüller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, *Chem. Phys. Chem.* 2004, 5, 1435.
- 393 J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* 2003, 15, 1862.
- 394 EU project IST-2002-38195 FUNLIGHT: *Functional Nanoscale Materials and Devices for Light Emission.*
- 395 K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* 1998, 10, 14.
- 396 B. I. Lemon, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12886.
- 397 J. M. Donners, R. Hoogenboom, A. P. Schenning, P. A. van Hal, R. J. Nolte, E. W. Meijer, N. A. Sommerdijk, *Langmuir.* 2002, 18, 2571.
- 398 R. C. Hedden, B. J. Bauer, A. P. Smith, F. Gröhn, E. Amis, *Polymer.* 2002, 43, 5473.
- 399 W. Guo, J. Jack Li, A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3901.
- 400 X. C. Wu, A. M. Bittner, K. Kern, *Adv. Mater.* 2004, 5, 413.
- 401 S. W. Yin, Z. Shuai, Y. Wang, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2003, 43, 970–977.
- 402 X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, M. Zhang, X. Q. He, S. T. Lee, *Adv. Mater.* 2000, 12, 265–269.
- 403 M. Ishii, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 3430–3432.
- 404 J. C. Sturm, W. Wilson, M. Iodice, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 1998, 4(1), 75–82.
- 405 S. T. Lee, Z. Q. Gao, L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 1404–1406.
- 406 K. A. Higginson, X. M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.* 1998, 10, 1017–1020.

-
- 407 D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, R. H. Young, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 1108–1119.
- 408 P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65, 2922–2924.
- 409 H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A. M. Hor, N. X. Hu, C. Tripp, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 756–758.
- 410 B. H. Cumpston, K. F. Jensen, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 3941–3943.
- 411 J. S. Lewis, M. S. Weaver, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 2004, 10, 47–57.
- 412 T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 519–521.
- 413 S. C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Adv. Mater.* 1999, 11, 734–737.
- 414 F. Pschenitzka, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 1913–1915.
- 415 D. A. Pardo, G. E. Jabbour, N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1249–1252.
- 416 J. Wang, R. G. Sun, G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 2417–2422.
- 417 M. C. Suh, B. D. Chin, M. H. Kim, T. M. Kang, S. T. Lee, *Adv. Mater.* 2003, 15, 1254–1258.
- 418 G. B. Blanchet, Y. L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, C. R. Fincher, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 463–465.
- 419 B. Domercq, R. D. Hreha, Y-D. Zhang, N. Larribeau, J. N. Haddock, S. Schultz, S. R. Marder, B. Kippelen, *Chem. Mater.* 2003, 15, 1491.
- 420 E. Bacher, S. Jungermann, M. Rojahn, V. Wiederhirn, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1191.
- 421 R. A.M. Hikmet, R. Thomassen, *Adv. Mater.* 2003, 15, 115.
- 422 G. Trätting, A. Pogantsch, G. Langer, W. Kern, E. Zojer, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 4269.
- 423 T. Grandlund, T. Nyberg, L. Stolz-Raman, M. Svensson, O. Inganäs, *Adv. Mater.* 2002, 12, 269.
- 424 S. Allard, L. Braun, M. Brehmer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 68.
- 425 G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64, 1540–1542.
- 426 M. Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting, M. Schwoerer, *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 87–92.
- 427 A. Kadashchuk, Y. Skryshevski, Y. Piryatinski, A. Vakhnin, E. V. Emelianova, V. I. Arkhipov, H. Bässler, J. Shinar, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 5016–5023.
- 428 Y. Wang, *Nature.* 1992, 356, 585–587.
- 429 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science.* 1992, 258, 1474–1476.
- 430 K. Y. Law, *Chem. Rev.* 1993, 93, 449–486.
- 431 C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B.* 1993, 48, 15425–15433.
- 432 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science.* 1995, 270, 1789–1791.
- 433 G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64, 3422–3424.
- 434 N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 585–587.
- 435 M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* 2003, 15, 988–991.
- 436 Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 1653–1655.
- 437 A. J. Heeger, G. Yu, *Dual Function Conducting Polymer Diodes*, US/1996/5504323.
- 438 Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science.* 1995, 269, 1086–1088.
- 439 Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3922–3929.
- 440 Y. Cao, G. Yu, A. J. Heeger, C. Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 3218–3220.
- 441 Y. Cao, M. R. Andersson, Q. Pei, G. Yu, A. J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 317–320.
- 442 G. Yu, Y. Cao, M. Andersson, J. Gao, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 1998, 10, 385–388.
- 443 J. Gao, G. Yu, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 1293–1295.

-
- 444 G. Yu, Y. Cao, C. Zhang, Y. Li, J. Gao, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 111-113.
- 445 I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, J. P. Ferraris, *Phys. Rev. B.* 1996, 54, 14321-14324.
- 446 Y. Cao, *Electrically Active Polymer Compositions and Their Use in Efficient, Low Operating Voltage, Polymer Light-Emitting Diodes with Air-Stable Cathodes*, US/1999/5965281.
- 447 U. Lemmer, D. Vacar, D. Moses, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 3007-3009.
- 448 M. D. McGehee, D. Vacar, U. Lemmer, D. Moses, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 1997, 85, 1233-1234.
- 449 G. Yu, *Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells in Surface Cell Configuration*, US/1997/5677546.
- 450 G. Yu, K Pakbaz, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.* 1994, 23, 925.
- 451 H. Suzuki, *Res. Adv. Appl. Phys.* 2003, 3, 11-25.
- 452 H. Suzuki, M. Notomi, A. Yokoo, *Polym. Adv. Technol.* 2004, 15, 75-80.
- 453 N. Tessler *et al.*, *Science.* 2002, 295, pp. 1506 - 1508
- 454 M. E. Thomson, C. Borek, K. Hanson, P. I. Djurovich, K. Aznavour, S. R. Forrest, J. Brooks, L. Michalski, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1127-1130
- 455 K. Hashimoto *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 071117
- 456 C. H. Cheng, Z. Q. Fan, S. K. Yu, W. H. Jiang, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 213505.
- 457 W. P. Gillin, R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 798-799; R. J. Curry, W. P. Gillin, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 1380-1382
- 458 O. M. Khreis, R. J. Curry, M. Somerton, W. P. Gillin, *J. Appl. Phys.* 2000, 88, 777
- 459 Z. Hong, C. Liang, R. Li, F. Zang, D. Fan, W. Li, L. S. Hung, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 1942-1944.
- 460 Y. Kawamura, Y. Wada, Y. Hasegawa, M. Iwamuro, T. Kitamura, Y. Yanagida, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3245; Y. Kawamura, Y. Wada, Y. Hasegawa, M. Iwamuro, T. Kitamura, Y. Yanagida, *S. Chem.Lett.* 2000, 280; Y. Kawamura, Y. Wada, Y. Yanagida, *S. Jpn. J. Appl. Phys.* 2001, 40, 350.
- 461 M. J. F. Digonnet (Ed.), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- 462 B. Harrison, T. Foley, M. Bouguettaya, J. Boncella, J. Reynolds, K. Schanze, J. Shim, P. Holloway, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, *S. Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 3770.
- 463 A. O'Riordan, E. O'Connor, S. Moynihan, P. Nockemann, P. Fias, R. Van Deun, D. Cupertino, P. Mackie, G. Redmond, *Thin Solid Films*, 2006, 497, 299-303
- 464 J. G. Holmes, *Proc. SPIE*, 1978, 146, 2.
- 465 J. C. Whitaker, "Video Display Engineering", McGraw-Hill, 2001 (p. 52).
- 466 A. D. Ryer, "Light Measurement Handbook", International Light Inc., 1998.
- 467 H. A. E. Keitz, "Light Calculations and Measurements", 2nd edition, Macmillan, 1971.
- 468 Commission International de l'Éclairage: *Measurement of LEDs*, CIE publication 127.
- 469 X. Gong, M. R. Robinson, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 581.
- 470 <http://olinet.com>
- 471 G. Xu, *Fighting OLED degradation*, *Inform. Display.* 2003, 19, 18-21
- 472 C. Cimico, *Photonics Spectra.* 2003, July, 66-68.
- 473 Q. B. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science.* 1995, 269, 1086-1088.
- 474 D. P. Rillema, D. S. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 849.
- 475 E. S. Handy, A. J. Pal, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3525-3528.
- 476 H. Rudmann, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 4338-4345.
- 477 F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7426.

-
- ⁴⁷⁸ K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10609-16.
- ⁴⁷⁹ A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* 1988, 84, 85-277.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

Absorción, 72-73, 152, 160, 174-176
Acoplamiento, 5-6, 43, 62, 65-67, 70-71, 81, 86-87
Agua, 94, 106-117, 133, 169-170, 176-179
Alq₃ ó tris(8-hidroxiquinoleina)aluminio, 1-6, 10, 24, 28, 32-39, 46, 81, 142
Aluminio, 6-7, 12, 22-24, 166-168, 176-178
AMOLED, 114, 121-125, 132-134
Amorfo, 43-47, 50-57
Anfitrión, 25-37, 40, 70-80, 87, 93, 97, 120
Ánodo, 6, 9-17, 21-22, 171-173, 176-177, 183-184
Antraceno, 1, 4, 31-33, 37, 64, 79-80, 84
Auger, 164
Azul, 3-9, 29-42, 53-58, 63-67, 70-73, 76-80, 85-86, 114-116, 158, 176, 189

B

Banda, 8-9, 11-19, 27-30, 59, 72, 88, 93-95
Bandgap, 17, 22, 28-30, 66, 93, 96
Barrera, 12-18, 46-47, 109, 133, 139
Barrido, 146-151
Bipiridilo, 166, 171, 173, 179
Blanco, 29-32, 76-78, 126-127
Brillo, 2-3, 33, 79, 114, 126, 155, 167

C

Calorimetría, 44, 145-146
Caracterización, 145-163, 183-190
Carbazol, 27-30, 66, 76-80, 84-87, 94, 142
Carga, 13-15, 17, 23-30, 43-46, 69, 73-76, 88-89, 96-98, 173
Celda, 82, 137, 151, 172
Color, 33-40, 58-67
Colorante, 67-77, 149
Complejo, 23-24, 34-40, 70-72, 76-87, 139-143, 167-180
Concentración de dopantes, 160-161
Conductividad, 1, 8, 21-23, 59-60, 136-138, 167, 177, 184
Configuración, 9-19, 30-39, 79-80, 85, 96-98, 139-140, 155-156
Confinamiento, 17-18, 28-29, 43-46, 53-57, 81, 92-93, 187-190
Conjugados, 58, 61, 65, 69-74, 81-85, 136
Contacto, 5-8, 21-24, 103-105, 136-139
Contra-iones, 168-173
Coordenadas CIE, 32-40, 76-80, 127, 158

Copolímero, 59-67, 77-7
Corriente, 1-18, 35-46, 85-88, 123, 140, 156-159, 172-173, 189
Cromatografía, 44, 147
Cromóforos, 39, 63, 67-68, 82-84, 87
Curado, 90, 92, 112, 119
Cuántico, 35, 59, 68, 89, 93-94, 140
Cámara, 102-109, 168, 188, 190
Cátodo, 5-24, 102, 114, 117, 139, 149, 170-173, 181, 187

D

Decaimiento, 4, 28, 63, 116, 145, 159
Degradación, 3, 109, 117, 133, 139, 149, 159, 168, 174
Dendrita, 82-89
Dendrímero, 81-89, 99
Deposición en fase vapor/en vacío, 7, 62, 101-108, 187-188
Deposición desde solución, 7, 111-113, 184-185
Dopante fluorescente, 32-40
Dopante fosforescente, 32-40, 69-80, 142

E

Eficiencia, 9-10, 13-14, 16-17, 156, 189
Electrodo, 9-10, 12-13, 21-24, 114, 130
Electrolito, 137-138
Electroluminiscencia, 1, 4, 10, 12-13, 43, 61, 81, 93, 108, 116, 142-143, 154-157, 189
Electrón, 9-19, 43, 45, 149-150, 152, 156, 163-164, 170-175
Elipsometría, 160-162
Emisor, 25-42
Empaquetamiento, 63, 82, 97, 133
Encapsulado, 24, 109, 133-134, 139, 150, 182
Ensamble (autoensamble), 12, 22-23, 82-83, 96, 139
Entrecruzamiento, 90-92
Epitaxia, 93, 102
Epoxi, 109, 133, 166-167, 169, 176, 182
Espectrometría, 147, 162-164
Espectroradiometría, 154, 158
Espectroscopía, 4, 145-146, 152-153, 160-164
Estabilidad, 5, 6, 12, 21, 23-24, 27, 43, 69, 137, 139, 159
Estructura, 9-11, 58, 135, 139-140, 151
Europio, 34-35, 71, 76

Eutéctico de Ga-In, 107, 165-182
Evaporación, 4, 22, 70, 81, 88-89, 101-108,
139
Excitones, 4, 6, 9-10, 26, 30, 59, 70, 73-74, 81

F

Fabricación, 101-118, 165-190
Fabricantes, 128-129
Flexografía, 113
Fluorescencia, 27, 69, 96, 147, 150-153, 174-
175
FOLED, 117, 124, 132-135
Fosforescencia, 27, 69-70, 153, 170-176
Fotodiodo, 103, 105, 140-141, 151-157
Fotolitografía (litografía), 118-120, 139-140,
148
Fotoluminiscencia, 5-6, 9-10, 59, 94, 136,
142, 152-153, 176
Fotometría, 154-155, 160-161
Fotón, 1, 9, 25, 69, 137, 156, 174
Fourier, 145-146
Fowler-Nordheim, 11-17
Funcionamiento, 3, 9-19, 26, 43, 137-138,
157, 159
Función de trabajo, 6, 10-17, 21-24, 59, 65,
139

H

Heterociclos, 38, 62, 64-66
HOMO, 9-10, 27, 32, 54, 59, 73-75
Homopolímeros, 59-67
Hopping, 9-10, 26, 81, 96, 168, 170-171
Huecograbado, 113
Huecos, 4-13, 15-19, 21-23, 26-29, 43-47, 51-
59, 76-78, 89-95, 184, 190
Huésped, 6, 25-27, 29-30, 32-42, 45-46, 69-
80, 86-87, 120, 142
Híbrido, 93-99

I

I-V (corriente-voltaje), 15, 108, 137-138, 157-
158, 189
Impresión, 8, 82, 99, 111-113, 115-121, 139
Impurezas, 4, 8, 11, 18, 70
Infrarrojo, 64, 93-94, 97-98, 142-143, 145-
146, 160
Ink-jet printing, 81, 111, 115-116, 118
Instrumentación, 110, 145-164
Intensidad luminosa, 2, 61, 87, 103, 114, 135,
154-157
Interfaz, 8, 10, 16, 18, 24, 46, 91, 137, 181
Inyección, 4-18, 21-24, 43, 46-47, 51-53, 58-
59, 65, 91, 137-139, 184-187

Iridio, 27, 29, 40, 72-79, 84, 87
ITO, 5-6, 10, 21-22, 46, 59, 149-150, 166,
169, 176-177, 183-184

J

J-V-L, 157-158, 189

L

Lantánidos, 24, 34, 70-71, 142-143
LEC, 137-140
LED inorgánicos, 2-3, 114, 140
LiF, 7, 23-24, 187
Luminancia, 2, 154-158, 160, 189
Luminosidad, 3, 5, 154, 159, 189
LUMO, 9-10, 27, 32, 54, 59, 73-75
Lámpara, 103, 107, 126-127, 152-153, 156,
163, 184
Láser, 22, 58, 61, 113, 118, 143, 150, 153,
160, 163

M

Macromoléculas, 81-83, 163
MEH-PPV, 11, 13-15, 60, 62-63, 82, 97-98,
136, 138, 140
MeLPPP, 70, 77, 97
Mercado, 121-129, 131
Microondas, 176, 179
Microscopía, 44, 89, 94, 102, 148-150, 161
Migración, 22, 25, 74, 91, 109, 162-163, 172
Monocapa, 11-12, 77, 87, 89, 95-98, 138-149
Movilidad, 8-10, 13, 17, 24, 46, 51, 56-57, 82,
87, 89, 138, 168-169, 173
Multicapa, 3, 9, 43, 51, 70, 90, 92, 105, 118-
119, 133, 160-161
Multicámara, 104, 108
Máscara, 8, 60, 64, 107, 118-119, 139, 169,
181, 187-188

N

NIR, 97-98, 142-143

O

Optoacoplador, 140-141
Orbital, 9, 26, 39

P

p-i-n, 23, 137-138
p-n, 11, 137
Panel, 125, 127, 135, 137

Pantalla, 2-7, 13, 22, 58-60, 69, 71, 82, 93, 99, 107, 111, 113-138, 142, 154-159, 170
Patterning, 8, 118-120, 139
PEDOT:PSS, 8, 12, 23, 38, 47, 76, 86, 91-92, 95, 128, 184, 186
Película, 1-9, 11-18, 21-25, 36-39, 44-47, 58-68, 82-89, 92-110, 112-119, 140-161, 167-173, 176, 180-182
Perfilómetro, 161, 168-169, 185, 190
Perspectivas, 7, 57, 121-127, 130-135
PHOLED, 21, 28-30, 40, 69-80, 125, 141-142
Plasma, 3, 22-23, 79, 101, 125-126
PLEC, 137-140
PLED, 4, 11-14, 18-25, 58-80, 86, 91, 116, 125, 136-141, 155-156, 163, 202
PMOLED, 4, 22, 114-115, 121-123, 138
Polarización, 9, 12, 15, 18, 136-141, 152, 160
Poliarilenos, 16, 67-69
Polifenilenos, 66-69
Polifluorenos, 5, 17, 69-70, 77-78, 85, 89, 111, 163
Politiofenos, 66-67
Porfirinas, 23, 84, 86-87, 142-143
Portador, 8-18, 21, 24-30, 39, 43-57, 65-68, 72-85, 88-90, 92-108, 136-139
PPP, 63, 66, 70, 77, 97
PPV, 5, 11, 13-16, 60, 62-66, 69-70, 74, 82, 94-98, 136-140
Pureza, 4-6, 8, 11, 18, 24, 33-39, 69-70, 76, 82, 85, 101-102, 108, 111
PVK, 71, 76-77, 94-95
Píxel, 2, 60, 99, 111, 114-118, 135, 148, 159

Q

Quelato, 33-34, 39-40
Quenching, 5, 10, 24, 34, 40, 59, 73, 81-82, 91, 97, 136, 168

R

Radiativa, 9-13, 26, 43, 53, 62-72, 87, 136-143, 165-175
Radiometría, 154
Recombinación, 10, 26-30, 43-45, 53-62, 66-74, 91, 96, 119, 137, 170-174
Rendimiento, 6-12, 23, 35, 43, 53-61, 68, 72, 88-94, 123-133, 136-140, 165, 168
Rojo, 23, 28-35, 41, 53, 58, 62-72, 76-89, 94-96, 111-120, 131-138, 176, 182, 187
Rojo-anaranjado, 64-67, 87-89
Roll-to-roll, 112-113, 117-118, 127, 133, 140
Rutenio, 84, 87, 165-168, 170-182

S

Semiconductor, 13-17, 22, 58-63, 82-99
Sensibilidad, 23, 103, 136, 146, 162-165, 176
Serigrafiado, 111-112, 139
Singlete, 6, 25-28, 30, 34, 69-71, 73-74, 86-87, 142, 174-175
SMOLED, 8, 21-57, 59, 70, 139, 141
SOLED, 4, 116, 130, 135
Spin, 11, 16, 33-34, 49-61, 76-87, 100-113, 157-161, 164-170, 174-176, 180
Spin-coater, 167-171, 176-180, 185-186, 190
Spin-coating, 4-5, 7-8, 44, 59-60, 62, 86, 88, 90, 92, 95, 97, 114, 170, 180, 186
Spin-órbita, 6, 66, 70-71, 87
Sublimación, 8, 44, 108, 146
Substrato, 48-86, 92-109, 113-124, 129-136, 146, 173
Síntesis, 8, 57, 59, 61-68, 78, 81-83, 90, 93-94

T

Teflón, 23, 32, 103-104
Telecomunicaciones, 62, 97, 141-144
Televisor, 121-126, 133
TFI, 14, 131
Tiofeno, 40, 47, 56, 64, 66-69, 84, 86
TOLED, 4, 130-133
Top-emitting, 131-132
Trampa, 36, 57-66, 75, 76, 86, 126, 137, 147
Transferencia de Dexter, 26, 43, 73-74
Transferencia de Förster, 26-27, 67, 73-74, 81, 97
Transformada de Fourier, 145-146
Transparente, 5, 10, 12, 21-23, 46, 58-59, 78, 130-131, 140, 166-167, 170, 176-180
Transporte, 13-19, 29, 33-44, 47-58, 60-66, 72, 75-83, 86-88, 92-98, 152
Triplete, 15-30, 56-64, 67-78, 132, 164-165
Tunelado, 11-12, 15-18, 148

U

Ultravioleta, 9, 85-86, 145, 163, 166, 176-184
UV-VIS, 152, 160

V

Vacío, 34, 60, 71, 91-102, 113-114, 126, 130
Verde, 18-23, 31-41, 48-60
Vidrio, 11, 44, 48, 67, 99, 116-124, 130, 150, 156, 160, 166-176

W

WOLED, 29-32, 76-78, 116, 126-128