

Materiales orgánicos electroluminiscentes

S.F. Alvarado

IBM Research Division, Zurich Research Laboratory
8803 Rüschlikon, Switzerland

Recibido el 30 de octubre de 1998; aceptado el 12 de noviembre de 1998

El reciente descubrimiento de materiales orgánicos electroluminiscentes abre nuevas perspectivas para la fabricación de diodos emisores de luz, pantallas y monitores de perfil delgado. La unidad básica de estos dispositivos es un diodo emisor de luz construido a base de películas delgadas, las cuales se pueden depositar usando técnicas relativamente sencillas sobre una gran variedad de sustratos. Estos nuevos materiales electroluminiscentes existen en forma de polímeros conjugados (conductores de carga eléctrica) o en forma de moléculas pequeñas, oligómeros evaporables, formados por una o pocas unidades químicas. La investigación sobre estos materiales es un campo de trabajo fértil, fascinante e interdisciplinario que requiere la estrecha colaboración entre físicos y químicos, tanto a nivel teórico como experimental. En este artículo se muestran algunos ejemplos de diodos y otros dispositivos electroluminiscentes fabricados con materiales orgánicos. Asimismo, se presentan resultados de mediciones de la energía de los niveles electrónicos usando un microscopio por efecto túnel. Empleando este instrumento, la punta del microscopio puede funcionar como cátodo de un diodo electroluminiscente, lo cual permite, por ejemplo, medir el espectro de emisión electroluminiscente en regiones de dimensiones nanoscópicas.

Descriptores: Materiales orgánicos; electroluminiscencia; espectroscopía por tunelamiento

The recent discovery of electroluminescent organic materials opens new perspectives for the preparation of light emitter diodes, screens and thin profile monitors. The basic unity of these devices is a light emitter diode made of thin films, which can be deposited using relatively simple techniques over a large variety of substrates. These new electroluminescent materials exist as conjugated polymers (electric charge conductors) or as small molecules, evanescent oligomers, constituted by one or more chemical units. Research on these materials is a field of productive, attractive and interdisciplinary work that requires the close collaboration between physicists and chemists, in the theoretical as well as in the experimental level. Some cases of diodes and other electroluminescent elements made of organic materials are presented in this paper. In the same way, some measurements of the electronic levels using a tunnel effect microscope are shown. In the use of this instrument, the sharpness of the microscope can be as a cathode of an electroluminescent diode, characteristic that allows to measure the spectra of the electroluminescent emission in regions of nanoscopic ranges.

Keywords: Organic materials; electroluminescence; tunnel spectroscopy

PACS: 73.61.Ph; 73.40.Gk; 71.38.+i; 71.35.Cc

1. Introducción

La electroluminiscencia en materiales orgánicos fue descubierta en 1963 [1] cuando Pope y sus colaboradores observaron que un cristal de antraceno emitía luz azul bajo el efecto de un potencial eléctrico elevado. El fenómeno fue explicado tomando en cuenta que, por el efecto del campo eléctrico, electrones y huecos son inyectados en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Estos portadores de carga se aparean formando excitones en el estado singulete o triplete. Excitones en el estado singulete pueden recombinarse dando lugar a la emisión de radiación electromagnética. Esto significa, bajo un tratamiento estadístico simplificado, que la eficiencia máxima radiativa es del 25% [2]. El fenómeno fue observado también en láminas delgadas de materiales orgánicos [3]. Sin embargo la eficiencia cuántica era extremadamente baja y las tensiones eléctricas muy altas, del orden de 400 V. Consecuentemente el fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos no atrajo mucho la atención y fue relegado como una curiosidad científica más. La situación cambió drásticamente en 1987, año en el que Tang y VanSlyke [4], de la firma Eastman Kodak, demostraron que

era posible lograr eficiencias cuánticas relativamente elevadas a potenciales eléctricos bajos (menores de 10 V), con diodos electroluminiscentes hechos a base de multicapas de materiales orgánicos oligoméricos. Actualmente, a raíz del rápido progreso científico, se percibe claramente un futuro brillante en lo que concierne a las aplicaciones de materiales orgánicos para construir, por ejemplo, monitores de video, televisores, fuentes de luz blanca para el iluminado de interiores [5, 6], celdas solares [7], láseres [8], etc. Una consecuencia del rápido progreso es el mejoramiento del tiempo de vida: hasta hace pocos años los dispositivos fallaban después de unos cuantos minutos de funcionamiento continuo. Actualmente se reportan tiempos de vida que sobrepasan las 30 000 horas. Si se logran resolver los problemas científicos a nivel de investigación básica y aplicada, los nuevos materiales orgánicos ofrecerán claras ventajas comparados con los semiconductores inorgánicos. Algunos de los tópicos actualmente en investigación son: a) la determinación, de niveles electrónicos en interfaces entre materiales orgánicos diferentes o entre materiales orgánicos y metales; b) transiciones electrónicas; c) transporte de cargas eléctricas, de polarones o de excitones; d) procesos degenerativos que limitan el tiempo

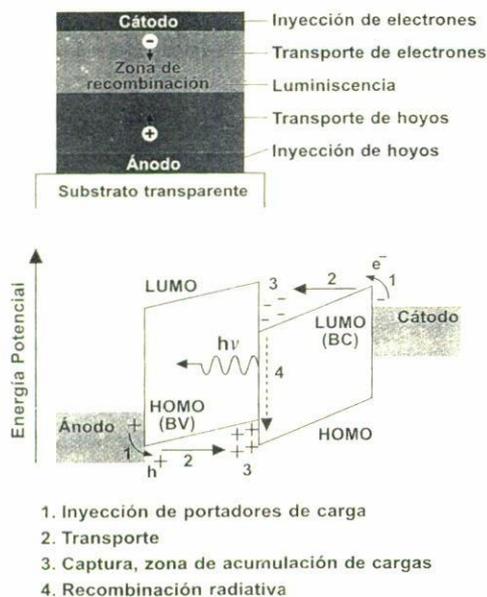


FIGURA 1. Estructura de un diodo orgánico electroluminescente, y principio de funcionamiento.



FIGURA 2. Estructura de un diodo electroluminescente de alta estabilidad. Los espesores de las capas son: ITO (30 nm), CuPc (15 nm), NPB (60 nm), Alq₃ (750 nm), y el cátodo (200 nm).

po de vida de un diodo electroluminescente; e) inyección de portadores de carga a altas densidades de corriente, f) contactos eléctricos: ánodos y cátodos, etc.

2. El diodo orgánico electroluminescente

La Fig. 1 ilustra la estructura y el principio de funcionamiento del diodo inventado por la firma Eastman Kodak [4]. La Fig. 2 muestra un diodo formado por tres capas [9], ésta es una de las estructuras con la cual ha sido posible mejorar la estabilidad. Las capas se depositan por la sublimación del material orgánico sobre un ánodo transparente, óxido de indio y estaño (ITO), que a su vez está sobre un sustrato de vidrio. La capa transportadora de huecos es N,N'-di(naftahalen-1-il)-N,N'-difenyl-benzidina (NPB). Entre el NPB y el ITO se intercala una capa protectora de ftalocianina de cobre (CuPc) que inhibe el proceso de interdifusión en esta interfaz. La ca-

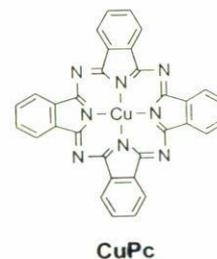
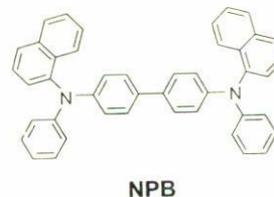
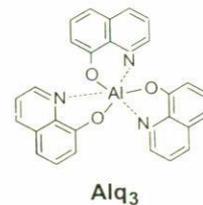
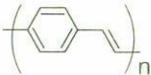
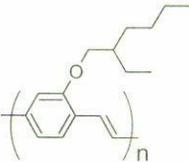
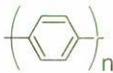


FIGURA 3. Fórmula química de los materiales orgánicos moleculares empleados en el diodo electroluminescente de la Fig. 2.

pa conductora de electrones en la cual ocurre la recombinación radiativa es *tris* (8-hydroxyquinolato)aluminio (Alq₃). La Fig. 3 ilustra estas moléculas. Como cátodo se emplea una aleación, por ejemplo de aluminio-magnesio. La idea inicial condujo a la creación de nuevas estructuras. Por ejemplo, Adachi y sus colaboradores añadieron una capa transportadora de electrones [10].

Una de las ventajas más atractivas de estos nuevos materiales es que son más fácilmente procesables que los materiales inorgánicos. Éstos requieren especial atención en el crecimiento epitaxial de capas delgadas monocristalinas cuya constante de malla tiene que encajar casi perfectamente con la del sustrato. En el caso de los polímeros sólo se requieren películas delgadas no cristalinas que pueden crecer o depositarse sobre sustratos amorfos, por ejemplo de vidrio e incluso flexibles de plástico. Para ello se pueden emplear técnicas desarrolladas para la industria del plástico. Por ejemplo, la técnica de recubrimiento por centrifugado para depositar capas delgadas de aproximadamente 200 nm de espesor y de buena uniformidad con las cuales construir diodos electroluminescentes de dimensiones comparables a esta página, cosa que ya se ha demostrado. También es posible construir estructuras electroluminescentes de pequeñas dimensiones por medio de técnicas de impresión por inyección [11]. En febrero de 1998, Cambridge Display Technologies (CDT), Gran Bretaña, demostró una pantalla de televisión de plástico miniatura (aprox. 5 cm de diagonal) construida utilizando esta técnica.

TABLA I. Ejemplos de polímeros conjugados.

Polímero	Fórmula	Banda prohibida* $\pi-\pi^*$ (eV)
PA		1.5
PPV		2.5
MEH-PPV		2.2
PPP		3.0

* El ancho de la banda prohibida se ha determinado a partir del espectro de absorción óptica, tomándose igual a la energía a la cual $d\alpha/dE$ es máxima.

3. Los polímeros conjugados

Es bien sabido que los plásticos pueden utilizarse como aislantes eléctricos. Menos conocido es el hecho que desde hace ya varias décadas ha habido un creciente interés en explorar las propiedades eléctricas de los materiales orgánicos. El primer indicio documentado de alta conductividad en un polímero apareció en 1977 [12]. En ese trabajo se demuestra que dopando poliacetileno, un polímero conjugado, se convierte en un buen conductor eléctrico. En los polímeros conjugados los enlaces entre átomos de carbón se alternan entre sencillos y dobles, (ver Tabla I). Esto permite el movimiento de cargas eléctricas en nubes de electrones no-localizados, es decir, formadas por orbitales de tipo p_z distribuidas a ambos lados del plano molecular y a lo largo de las cadenas que forman el material. Si el traslape de los orbitales p_z ocurre a lo largo de una región que abarca un cierto número n_c (5 a 10, por lo menos) de enlaces alternados, entonces se definen bandas de conducción, niveles π^* , y de valencia, π . A n_c se le llama distancia de conjugación. El ancho de la banda prohibida, $\pi - \pi^*$, depende de la estructura de la unidad química del material. En 1989 se descubrió accidentalmente que el polímero conjugado poly(*p*-fenilenovinileno) (PPV) emite luz al ser sometido a un potencial eléctrico [13]. La Fig. 4 ilustra las propiedades ópticas del PPV: a) la absorción

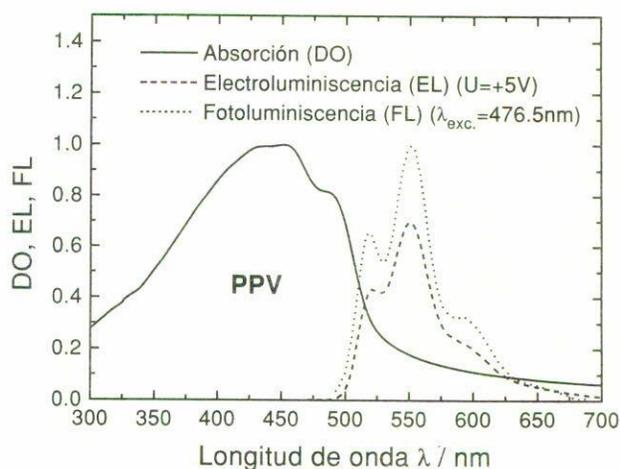


FIGURA 4. Propiedades ópticas del polímero PPV (Figura por cortesía de Walter Rieß).

óptica, b) el espectro de fotoluminiscencia, y c) el espectro de electroluminiscencia de un diodo operando a una tensión de 5 V [14]. La Tabla I muestra algunos ejemplos de polímeros conjugados. Con excepción del poliacetileno todos son eficientes fuentes electroluminiscentes y permiten abarcar una gama de colores en el espectro visible que va del rojo, pasando por el verde, al azul. Para obtener una información más completa sobre este interesante campo de investigación se recomienda leer, por ejemplo, las Refs. 15 y 16.

4. Espectroscopía usando el microscopio por efecto túnel

La relación entre las bandas de energía en la intercara donde se encuentran dos materiales diferentes es un factor importante que determina la inyección, el transporte y la recombinación de portadores, y por lo tanto la eficiencia electroluminiscente de un diodo. Para calcular la relación entre las bandas se utiliza generalmente la regla de Schottky. Esta regla se basa en la hipótesis por la que, al unir los dos materiales, éstos tienen el mismo nivel de vacío y por lo tanto el desplazamiento entre las bandas de valencia es igual a la diferencia entre los potenciales de ionización de cada uno de los materiales aislados. Esta regla no tiene en cuenta que en caso de usar dos materiales químicos diferentes, se obtiene normalmente un desplazamiento de cargas eléctricas. Este fenómeno puede dar lugar a la formación de dipolos en la intercara.

Uno de los métodos principales empleados para determinar el potencial de ionización de un material es el de la fotoemisión al vacío. El potencial de ionización del material corresponde a la energía del orbital molecular ocupado más alto, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Los dos métodos principales empleados para determinar el desplazamiento entre las bandas de energía de la intercara entre un metal y un semiconductor son: el método de la fotoemisión interna y el de la medición de la capacitancia de la barrera de

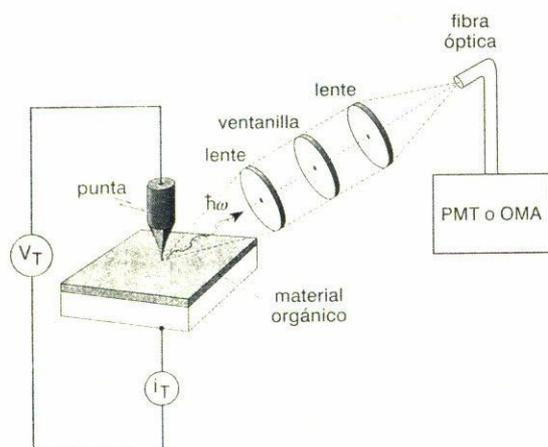


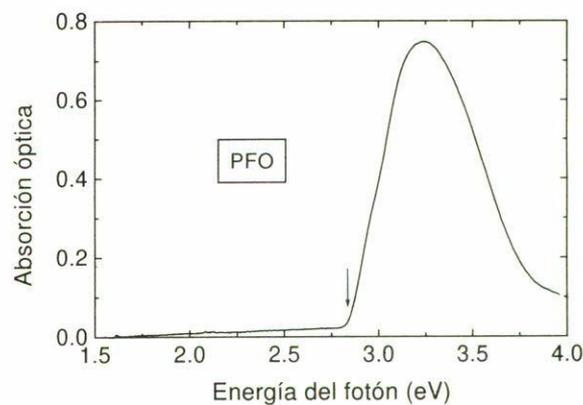
FIGURA 5. Representación esquemática del STM que se usa en condiciones de ultra alto vacío.

Schottky. Recientemente se ha empleado también la espectroscopía basada en el microscopio por efecto túnel, STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), para determinar el desplazamiento relativo de bandas [19, 17, 18].

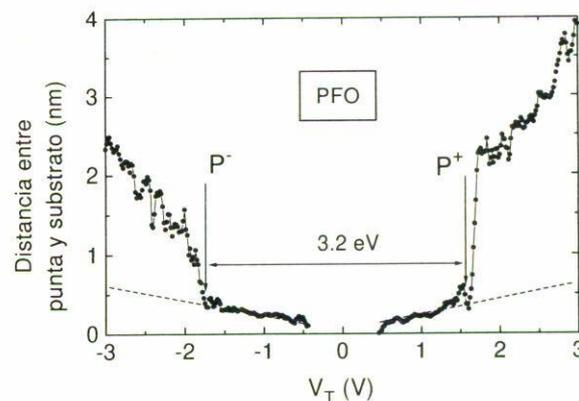
La regla de Schottky es una aproximación útil en primera instancia. Sin embargo, investigaciones efectuadas con técnicas de fotoemisión interna [20, 21], fotoemisión al vacío [22–24], y de espectroscopía con STM [19], demuestran que usando únicamente la regla de Schottky se pueden cometer errores importantes. Estas discrepancias muestran la necesidad de continuar con nuevas investigaciones teóricas y experimentales que nos ayuden a comprender mejor la física de la intercara en el punto de contacto entre dos materiales orgánicos, entre un material orgánico y semiconductores o aislantes inorgánicos, y entre materiales orgánicos y un metal.

Una de las ventajas de la técnica de espectroscopía basada en el STM es que permite medir no sólo la energía de los estados HOMO sino la de los estados moleculares vacíos mas bajos, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) también. Además, las mediciones son puntuales permitiendo determinar el grado de uniformidad de las barreras de energía en el plano de la intercara. La Fig. 5 es una representación esquemática del STM que se usa en condiciones de ultra alto vacío (presión en el rango de 10^{-10} mbar). Un sistema óptico permite determinar la intensidad y el espectro de la electroluminiscencia excitada por la inyección con la punta de portadores de carga al material orgánico. Las mediciones se efectúan en condiciones de corriente de tunelaje constante, lo que permite determinar la energía de los niveles electrónicos a partir de la medición del movimiento de la punta en función de la tensión aplicada. Esta técnica sólo funciona con materiales deformables, como lo son los materiales orgánicos analizados en estos estudios. Para una descripción más detallada sobre esta técnica ver la Ref. 19.

Para interpretar la medición de los espectros con el STM es necesario tomar en cuenta los siguientes puntos importantes:



(a)



(b)

FIGURA 6. a) Absorción óptica de polifluoreno. b) Espectro de una película delgada de polifluoreno de approx. 3nm de espesor depositada sobre un sustrato de Au (111).

a) La inyección de un portador de carga en un estado molecular causa la formación de un polarón, que es una deformación molecular inducida en la vecindad de la carga eléctrica. Este efecto provoca una reducción de energía, de tal modo que los niveles polarónicos se sitúan dentro de la banda prohibida HOMO-LUMO.

b) El apareamiento de un polarón positivo (P^+) y de un polarón negativo (P^-) resulta en la formación de un excitón.

En el caso de materiales orgánicos la energía de ligadura de un excitón, $E_b = E_{g,s} - E_a$, puede definirse [25] como la energía necesaria para formar un par de polarones independientes, P^- y P^+ , donde $E_{g,s}$ es la diferencia de energía entre los estados P^- y P^+ , y E_a es la energía necesaria para crear un excitón molecular. E_a se puede determinar a partir del espectro de absorción óptica.

Como ejemplo se muestra en la Fig. 6 el espectro de una lámina delgada (espesor 3 nm aprox.) de polifluoreno depositada sobre un sustrato de Au(111). El espectro se obtiene midiendo la distancia entre la punta y la superficie del sustrato en función de la tensión aplicada, V_T . El nivel de Fermi, E_F , del sustrato corresponde a $V_T = 0$ V. Los pun-

tos de la curva en los cuales la punta se mueve hacia arriba rápidamente indican el umbral de los estados P^- y P^+ . Esta medición permite determinar directamente: a) la relación entre las bandas de energía relativo al E_F del sustrato, y b) la diferencia de energía entre los niveles P^- y P^+ ,

$E_{g,s} = 3.2$ eV. La Fig. 6 muestra también la absorción óptica medida en este material. El umbral de absorción óptica es aproximadamente 2.9 eV. Con estos datos se puede determinar la energía de ligadura del excitón para este material: $E_b = 300$ meV [19].

1. M. Pope, H.P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2042.
2. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** (1963).
3. W. Helfrich and W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 224.
4. C.W. Tang and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
5. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science* **267** (1995) 1332.
6. R.H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj, and T.M. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1192.
7. J.J.M. Halls *et al.*, *Nature* (London) **376** (1995) 498; G. Yu and A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4510.
8. A. Dodabalapur *et al.*, *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics* **4** (1998) 67.
9. S.A. VanSlyke, C.H. Chen, and C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2160.
10. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1998) 713; *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1998) L269; C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 799.
11. T.R. Hebner *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 519; J. Bharathan and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2660; Y. Yang, U.S. Provisional Patent Application, Serial No. 60/062, 2 (Oct. 1997).
12. C.K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
13. J.H. Burroughes *et al.*, *Nature* (London) **347** (1990) 539.
14. W. Rieß, publicado en Ref 14, p. 73.
15. Seizo Miyata and Hari Singh Nalwa, (eds.), *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, (Gordon and Breach Science Publishers, 1997) p. 73.
16. Neil Greenham and Richard H. Friend, en *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, edited by Henry Ehrenreich and Frans Spaepen, (Academic Press, 1995) Vol. 49, p. 2.
17. S.F. Alvarado, W. Rieß, P.F. Seidler, and P. Strohrig, **56** (1997) 1269.
18. S.F. Alvarado, L. Libioulle, and P.F. Seidler, *Synthetic Metals* **91** (1997) 69.
19. S.F. Alvarado, P.F. Seidler, D.G. Lidzey, and D.D.C. Bradley, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1082.
20. I.H. Campbell, T.W. Hagler, D.L. Smith, and J.P. Ferraris, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1900.
21. G.L.J.A. Rikken *et al.*, *Synthetic Metals* **67** (1994) 115.
22. K. Sugiyama *et al.*, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 4928; H. Ishii and K. Seki, *IEEE Transactions on electron Devices* **44** (1997) 1295; K. Seki, E. Ito, and H. Ishii, *Synthetic Metals* **91** (1997) 137.
23. A. Rajagopal, C.I. Wu, and A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2649.
24. S.T. Lee, X.Y. Hou, M.G. Mason, and C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1593.
25. E.M. Conwell, *Synthetic Metals* **83** (1996) 101.