

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Departamento de Química

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



**SISTEMAS ELECTRÓNICOS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD Y
ELECTROLUMINISCENCIA DE MATERIALES
INORGÁNICOS Y POLIMÉRICOS.
MODELADO DE DISPOSITIVOS OLEDs
PRECOMERCIALES**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

David Fabuel Ruiz

Dirigida por:

Dr. D. Hermenegildo García Gómez

Dr. D. Enrique Guijarro Estellés

Valencia, 2010

D. Hermenegildo Garcia Gomez, Profesor Catedratico de Quimica de la Universidad Politecnica de Valencia y

D. Enrique Guijarro Estellés, Profesor Titular de la Universidad Politecnica de Valencia

CERTIFICAN: que la presente tesis doctoral titulada: “**Sistemas electrónicos para la caracterización de la conductividad y electroluminiscencia de materiales inorgánicos y poliméricos. Modelado de dispositivos OLEDs precomerciales**”, ha sido desarrollada por D. David Fabuel Ruiz, bajo su dirección, en el Instituto de Tecnología Química (UPV/CSIC) de la Universidad Politecnica de Valencia.

Y para que conste a los efectos legales, se extiende la presente certificación en Valencia, a 15 de Octubre de 2010.

Fdo. Dr. D. Hermenegildo Garcia Gomez.

Fdo. Dr. D. Enrique Guijarro E.

*A mi “bischet” Esther y a
nuestra hija **Karla**. Sóis, sin
duda, lo más precioso de mi
vida. Os quiero.*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis por su paciencia, esfuerzo y dedicación. Especialmente a ti, Herme, sin su empuje esto no hubiese ido adelante. Gracias.

Al Instituto de Tecnología Química y a todo su personal por toda la ayuda prestada.

Al Departamento de Química. Gracias Mercedes!

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca FPI que ha permitido el desarrollo de la investigación aquí expuesta.

A todos mis compañeros con los que he compartido estos años y a mis amigos que ya no son compañeros. Vosotros sabéis quiénes sois.

A mi padre, a mi madre y a mi hermano,
a mis segundos padres..
Os quiero.

“Toda verdad es simple...No es eso doblemente mentira?”

Friedrich Nietzsche

Índice

CAPÍTULO I. Introducción	1
I.1. Preámbulo	1
I.2. Dispositivos OLEDs:	3
I.3. OLED'S para iluminación.	6
I.4. Estructura y funcionamiento de los dispositivos OLEDs.	21
I.5. Modelado OLED.....	34
I.6. Generación y Transmisión del calor.	44
I.7. Materiales híbridos orgánicos/inorgánicos electroluminiscentes.	48
I.8. Referencias bibliográficas.....	55
OBJETIVOS	61
CAPÍTULO II. Sistemas electrónicos para la caracterización L-I-V de materiales híbridos pulverulentos.....	65
II.1. Dispositivo para llevar a cabo medidas de conductividad en materiales particulados.	69
II.2. Equipo para la caracterización L-I-V de materiales con emisiones electroluminiscentes débiles.....	77
II.3. Referencias bibliográficas.	87
CAPÍTULO III. Estudio de la conductividad en materiales sólidos particulados:	89
III.1. Determinación de la conductividad en zeolitas:.....	89
III.2. Determinación de la conductividad en materiales mesoporosos estructurados.	102
III.3. Referencias bibliográficas.....	108
CAPÍTULO IV. Medidas de electroluminiscencia de materiales híbridos con emisión débil.	109
IV.1. Medidas de electroluminiscencia de un dispositivo cuya capa activa consiste en el complejo rutenio tris-bipiridilo encapsulado en las supercajas de la zeolita Y [(Ru(bpy) ₃ ²⁺)@zeolita Y].	109
IV.2. Medidas de electroluminiscencia de un material híbrido mesoporoso de óxido de estaño estructurado conteniendo el poli(1,4-dimetoxi-p-fenilenvinileno) como compuesto electroluminiscente.	119
IV.3. Referencias bibliográficas.....	122

CAPÍTULO V. Modelado mediante SPICE de paneles grandes de OLEDs dedicados a iluminación general.	125
V.1. Celdas electroluminiscentes objeto de estudio.	127
V.2. Modelos realizados.	137
V.3. Referencias bibliográficas.	164
CAPÍTULO VI. Simulación del comportamiento de OLEDs para iluminación general en base a los diferentes modelos desarrollados.	165
VI.1. Simulación del “Modelo Eléctrico Unidimensional”.	165
VI.2. Simulación del “Modelo 3D Eléctrico en Punto de Trabajo”.	167
VI.3. Simulación de los efectos producidos por una deposición no homogénea mediante el “Modelo 3D Eléctrico Extendido”.	168
VI.4. Simulación del “Modelo 3D Eléctrico-Térmico Extendido”.	175
VI.5. Simulaciones predictivas.	194
VI.6. Referencias bibliográficas.	198
CAPÍTULO VII. Procedimientos Experimentales.	199
VII.1. Preparación de las muestras particuladas y protocolo de medida.	199
VII.2. Equipos y configuración para la caracterización de OLEDs.	204
VII.3. Métodos experimentales.	209
VII.4. Obtención de los parámetros de simulación. Caso de aplicación y conjunto de parámetros.	232
VII.5. Caracterización de los paneles OLED de iluminación.	257
VII.6. Referencias bibliográficas.	272
CONCLUSIONES.	273
RESUMEN.	275
PUBLICACIONES.	281

CAPÍTULO I

I. Introducción

I.1. Preámbulo

La presente tesis doctoral se centra en dispositivos emisores de luz intentando avanzar en dos aspectos. Por un lado y con el fin de ayudar en la obtención de nuevos materiales diferentes a los que se emplean en los dispositivos pre-comerciales, se han desarrollado una serie de técnicas instrumentales para la caracterización eléctrica y la medida de la eficiencia luminosa de estos nuevos materiales. Por otro lado, una de las aplicaciones más prometedoras de los dispositivos electroluminiscentes orgánicos (OLEDs) es su utilización como fuente de iluminación en sustitución de las actuales tecnologías. Sin embargo, su uso comercial se encuentra actualmente limitado por la dificultad que conlleva la fabricación de grandes áreas electroluminiscentes que presenten una homogeneidad aceptable. Así, en la segunda parte de la presente tesis doctoral se pretende la realización de modelos electrónicos de funcionamiento de paneles OLEDs preindustriales dedicados a iluminación general con el fin de determinar y cuantificar aquellos parámetros que afectan a la homogeneidad luminosa. La variación mediante simulación de estos parámetros permitirá solventar algunas de las limitaciones que impiden el uso comercial de este tipo de dispositivos.

La primera parte se ha realizado con materiales potencialmente electroluminiscentes obtenidos en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia. La segunda parte de este trabajo se ha realizado con dispositivos precomerciales preparados en el Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme IPMS en Dresden. Ambas partes tienen en común el fenómeno de la electroluminiscencia (EL) que puede llegar a exhibir un componente orgánico cuando se produce transporte y recombinación de carga en su seno.

A continuación se va a describir con detalle la estructura y componentes de los dispositivos electroluminiscentes OLEDs, el fenómeno de emisión de luz en el

que se basan y la problemática en términos de homogeneidad del escalado de OLEDs. En la última parte de la introducción se comentarán nuevas posibilidades de celdas electroluminiscentes basadas en materiales híbridos orgánicos/inorgánicos y cuáles son las técnicas y dispositivos que son necesarios diseñar e implementar a fin de que puedan ser utilizados adecuadamente en su función electroluminiscente.

El capítulo II describe los equipos realizados para la caracterización L-I-V de los materiales y dispositivos basados en los nuevos materiales preparados en el ITQ. Los capítulos III y IV muestran los resultados obtenidos con los dispositivos de medida descritos en el capítulo II. Los capítulos V y VI corresponden a la segunda parte de la presente tesis doctoral. En ellos se describe el trabajo correspondiente al estudio de paneles pre-comerciales de OLEDs enfocados a iluminación general y la realización de modelos de funcionamiento que sirvan para solventar algunos de los problemas que dificultan su inminente comercialización.

I.2. Dispositivos OLEDs:

Los OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) son dispositivos emisores de luz en los que, y a diferencia de los LEDs (Light Emitting Diodes) inorgánicos la generación de luz se produce a partir de compuestos orgánicos.

Las primeras observaciones de electroluminiscencia en materiales orgánicos se remontan a 1953, cuando el grupo de trabajo Faculte de la Pharmacie de Nancy^[1] observó electroluminiscencia (EL) en monocristales de antraceno. La introducción de electrodos sólidos por Dresner^[2], y más tarde los descubrimientos de Vikyuk y Mikho^[3] demostraron que además del uso de monocristales la electroluminiscencia era posible a través de finas capas de antraceno depositadas por vaporización. Hubo que esperar a 1987 para observar los primeros dispositivos orgánicos de estructura similar a la utilizada en la actualidad. De la mano de Kodak los investigadores Tang y Van Slyke^[4] reavivaron el interés por la EL en materiales orgánicos. Desarrollaron una estructura multicapa más elaborada utilizando diaminas y aluminio-tris(8-hidroxi-quinolinato) (Alq3) depositados mediante vaporización. De esta forma consiguieron reducir los voltajes de operación así como incrementar la eficiencia, obteniendo rendimientos cuánticos del orden del 1 %, y luminosidades de hasta 1000cd/m² a voltajes por debajo de los 10 V. Su estructura multicapa se sigue utilizando actualmente siendo sus trabajos un referente de la tecnología OLED. Esta estructura básica consta de una o más capas orgánicas depositadas entre dos electrodos, uno al menos de los cuales debe ser transparente de forma que permita el paso de la luz emitida (Figura 1).

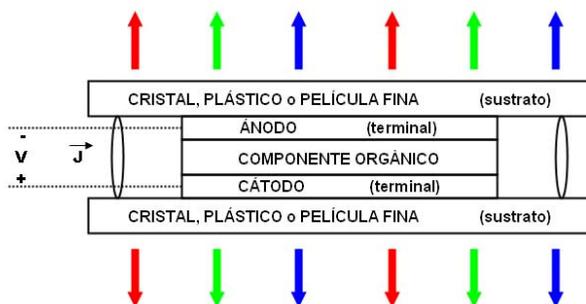


Figura 1. Estructura básica desarrollada por Kodak de un diodo electroluminiscente orgánico (OLED).

En 1990, Friend y sus colaboradores reportaron el uso de polímeros conjugados en la realización de dispositivos EL.^[5] Braun y Heeger confirmaron estos resultados y añadieron mejoras.^[6] A raíz del interés de diversos grupos de investigación tanto del ámbito académico como del industrial se han realizado grandes y continuos avances en el campo siendo numerosas el número de publicaciones.

Los dispositivos electroluminiscentes orgánicos presentan una serie de cualidades que los hacen muy atractivos: son más brillantes, ofrecen un mayor contraste, presentan un gran ángulo de visión (emisión lambertiana), tienen un mayor rango de colores en todo el rango visible, funcionan con bajos voltajes de alimentación con lo que consumen menos energía. Además, su fabricación es más sencilla (potencialmente más barata) que otras opciones como por ejemplo las basadas en los cristales líquidos (LCD) ya que no requieren retro-iluminación, por lo que su consumo es significativamente menor. En cuanto a su fabricación gozan de una serie de ventajas adicionales sobre los LED's convencionales, no se utilizan materiales cristalinos en su fabricación siendo el proceso de aplicación de las finas capas de material orgánico relativamente sencillo (gran procesabilidad) lo que permite la fabricación de visualizadores ultra-finos. Además los sustratos pueden ser de cristal, plástico flexible, o incluso láminas metálicas.

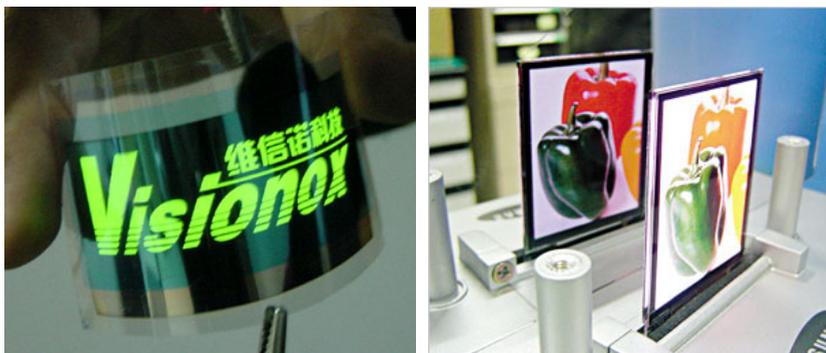


Figura 2. Fotografías que muestran OLEDs. a) Sobre sustrato flexible. b) Pantalla a color de Samsung.

Actualmente los dispositivos OLEDs se utilizan en pantallas de tamaño pequeño o medio como aparatos electrónicos portátiles (reproductores MP3, móviles, etc.). Su tamaño delgado, junto con su elevado contraste y gran ángulo de visión los hacen muy atractivos para este tipo de aplicaciones.

Sin embargo el rápido avance de los últimos años ha elevado el rendimiento de estos dispositivos a un punto en el que ya existen materiales y dispositivos con prestaciones adecuadas para su aplicación en otro tipo de mercados. Sin duda la aplicación más prometedora de los OLEDs es su utilización en sistemas de iluminación como sustitución de muchas de las actuales tecnologías.

Por otra parte, considerando la importancia económica que el desarrollo de otros tipos de materiales con propiedades electroluminiscentes pueda llegar a tener, existe un gran interés en abrir el campo a nuevos materiales diferentes de los polímeros orgánicos y complejos metálicos que actualmente se están empleando. Por ello, y considerando que la presente tesis doctoral se ha realizado entre el departamento de Ingeniería Electrónica y el Instituto de Tecnología Química, una parte de la presente memoria ha ido encaminada a la implementación de nuevas metodologías y sistemas electrónicos de medida que sean aplicables para materiales particulados principalmente inorgánicos en dispositivos no clásicos emisores de luz de baja eficiencia. Puesto que se tratará de materiales nuevos que

necesitan de una optimización para determinar las condiciones óptimas de emisión, es previsible que la intensidad luminosa proveniente de los mismos sea muy baja. Sin embargo, estos materiales tienen la ventaja de no estar sometidos a derechos de propiedad intelectual, por lo que su desarrollo podría tener un gran impacto económico en caso de tener alguna utilidad práctica.

I.3. OLED'S para iluminación.

Se estima que sobre un 22% de la energía total consumida se utiliza en iluminación. De este porcentaje, un 80% es utilizado por el sector comercial y el residencial, el 20% restante es consumido por el sector industrial e iluminación exterior. Actualmente la generación de la energía necesaria para iluminación produce gases de efecto invernadero con un volumen equivalente al 70% de las emisiones de todos los vehículos del planeta. Estos valores dan una idea del gran impacto económico, ecológico y social que tienen las fuentes de iluminación en las sociedades desarrolladas y el interés en desarrollar alternativas a los ya conocidos. Las tecnologías actuales de iluminación para el consumidor final son uno de los procesos de conversión energética menos eficientes utilizados actualmente. Las bombillas incandescentes tienen una eficiencia en la conversión del 10% (90% se pierde en calor) y una eficiencia luminosa de 13-20 lm/W mientras que los tubos fluorescentes alcanzan eficiencias del 70% y 90 lm/W.^[7] Por ello se trata de un área en la que la búsqueda de mejores eficiencias conducirá a considerables beneficios económicos y medioambientales. Si además se tiene en cuenta que existe todavía margen para aumentar el rendimiento de estos dispositivos de forma considerable, no es de extrañar que una de las líneas de investigación más activas de finales del siglo XX haya sido el estudio de dispositivos emisores de luz. En el campo de la química supuso un avance significativo el descubrimiento de que películas delgadas de espesor submicrométrico podían actuar como superficies emisoras de luz cuando se les sometía a voltajes relativamente bajos. Actualmente los paneles

electroluminiscentes a base de polímeros conductores están tan desarrollados que los niveles de eficiencias y de tiempos de vida alcanzados han permitido recientemente entrar en fases de comercialización, esperándose que en un futuro próximo se haga un uso masivo de estos paneles conteniendo polímeros en cualquier sistema de iluminación.

Así una de las grandes áreas de interés en el campo de los OLEDs, es el desarrollo de aplicaciones para iluminación Orgánica de Estado Sólido u Organic Solid-State Lighting (**OSSL**). Para ello, uno de los principales obstáculos que se ha tenido que solventar es la generación de luz blanca. Recientemente se han desarrollado OLEDs blancos más brillantes, más uniformes y más eficientes incluso que las lámparas fluorescentes. Los OLEDs blancos poseen también las cualidades de color-real de las lámparas incandescentes, su luz es más parecida a la del Sol siendo ésta más confortable para la vista. Además, son fuentes de iluminación planas que emiten luz uniforme en toda su área activa y no necesitan elementos adicionales para la distribución de la luz con la consecuente reducción de coste del panel luminoso. Se pueden llegar a fabricar OLEDs ultra-finos de menos de 1 mm de grosor que podrían ser colocados directamente en techos sin necesidad de sujeción. La posibilidad de fabricación sobre sustratos flexibles permitirá el diseño para espacios de diferentes topologías.

1.3.1. Mecanismos de degradación.

La gran desventaja que presentan los OLED's es que no son tan robustos como sus equivalentes inorgánicos,^[8] pues los polímeros orgánicos tienden a oxidarse con facilidad, con la consiguiente reducción de los tiempos de vida del dispositivo. Especialmente en el caso del color azul y algo menos para el rojo. Además de la degradación que sufren los polímeros con el tiempo de uso, los rendimientos cuánticos externos de estos colores son extremadamente bajos (Tabla 1). Esto hace que este tipo de dispositivos sea apto de momento para electrónica de

consumo de uno a dos años de uso (cámaras, móviles, mp3) pero no de momento para el caso de pantallas de televisor, monitores o para sistemas de iluminación. Ya que su aplicación comercial requiere tiempos de vida más largos. Sin embargo el rápido avance de esta tecnología está permitiendo incrementar rápidamente los tiempos de vida por lo que se prevee que la tecnología OLED se incorpore progresivamente a todos los mercados.

Tabla 1. Rendimiento cuántico externo de los diferentes colores en dispositivos OLED. Fuente: NOVALED.

Color	Coordenadas de color CIE (x/y)	Cd/A @ 1000cd/m ²	Lm/W @ 1000cd/m ²
verde	0.28/0.64	45	45
verde mod	0.28/0.64	61.5	67
rojo	0.67/0.33	9.5	9
azul	0.16/0.16	3.7	2.8

Los factores que afectan a los tiempos de vida de los OLEDs pueden clasificarse en intrínsecos y extrínsecos. Los factores intrínsecos son aquellos que, con el tiempo, disminuyen la eficiencia cuántica emisora del material. Puede ser debido a reacciones químicas en las cadenas poliméricas, a migración de iones dentro de la capa emisora o a la formación de agregados. Los factores extrínsecos provienen del deterioro del dispositivo debido a su uso normal. Entre los efectos del deterioro extrínseco, se observa a menudo pequeños puntos oscuros sin emisión llamados “dark spots” que van aumentando con el tiempo reduciendo el área efectiva de emisión del dispositivo, con la consecuente pérdida de luminosidad.

Por tanto, como se acaba de indicar, aunque los beneficios potenciales de los OLEDs en dispositivos de iluminación son enormes, existe todavía la posibilidad de desarrollar tecnologías paralelas que puedan llevar a superar las actuales limitaciones de los OLEDs. En este sentido el ITQ ha venido trabajando

en los últimos años en una línea de investigación encaminada a desarrollar materiales inorgánicos e híbridos orgánicos/inorgánicos constituidos por partículas como fuentes emisoras de luz. Aunque este tipo de materiales inorgánicos está muy lejos de alcanzar las eficiencias de los OLEDs y existe todavía un recorrido muy largo hasta que pudieran ser aplicados comercialmente, las ventajas de los materiales inorgánicos serían su estabilidad y su resistencia a sufrir degradación por lo que podrían ser una solución alternativa al uso de polímeros.

1.3.1.1. *Homogeneidad, temperatura y resistencia laminar.*

Otro de los principales problemas que han surgido para la aplicación comercial de los OLEDs en iluminación ha sido el reto de conseguir grandes superficies emisoras de luz con una homogeneidad aceptable.

La homogeneidad se refiere a una cantidad que refleja los cambios de luminosidad o color en la superficie de un OLED. Existen numerosas formas de cuantificar la homogeneidad luminosa, algunas de ellas dependen no sólo de los niveles luminosos, sino también de la percepción del observador. En general no existe un único standard y se siguen buscando modos de cuantificarla.^[9] En la presente tesis doctoral se ha utilizado el standard de homogeneidad utilizado por la “Video Electronics Standards Association (VESA)”.^[10] Así definiremos a partir de ahora la homogeneidad (H) como la menor corriente que atraviesa el material activo dividida entre la máxima corriente dado en porcentaje según la Ecuación 1. Considerando que la corriente es proporcional a la luminosidad, utilizaremos esta relación para cuantificar en porcentaje la caída de corriente-emisión luminosa que se produce en los OLEDs de gran superficie.

$$H = \frac{j_{\min}}{j_{\max}} \cdot 100$$

Ecuación 1. Homogeneidad de corrientes en un OLED.

El principal factor que afecta a la homogeneidad de los dispositivos es la resistencia laminar de los electrodos.

La resistencia laminar (sheet resistance) se aplica en sistemas bidimensionales para la medida de la resistencia de capas finas de materiales que presentan un grosor uniforme. Se utiliza habitualmente para caracterizar capas finas de semiconductores, deposiciones metálicas y recubrimientos sobre sustratos de vidrio. Las unidades de la resistencia laminar son Ohmios. Pero habitualmente se utilizan Ohmios por unidades cuadradas (Ohms/sq) de forma que no es posible confundirlo con la resistencia. Así el valor de resistencia laminar es independiente del grosor de la capa. La Ecuación 2 y la Figura 3 ilustran el concepto de resistencia laminar (R_s).

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{d \cdot A} = R_s \cdot \frac{L}{A}$$

Ecuación 2. Resistencia, resistividad y resistencia laminar.

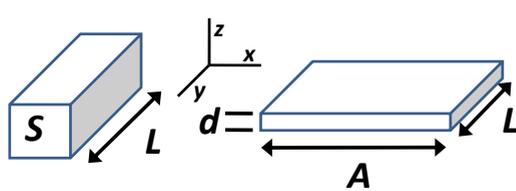


Figura 3. Geometría para la definición de resistividad (izquierda) y Resistencia laminar (derecha). En ambos casos la corriente fluye en la dirección del eje Y.

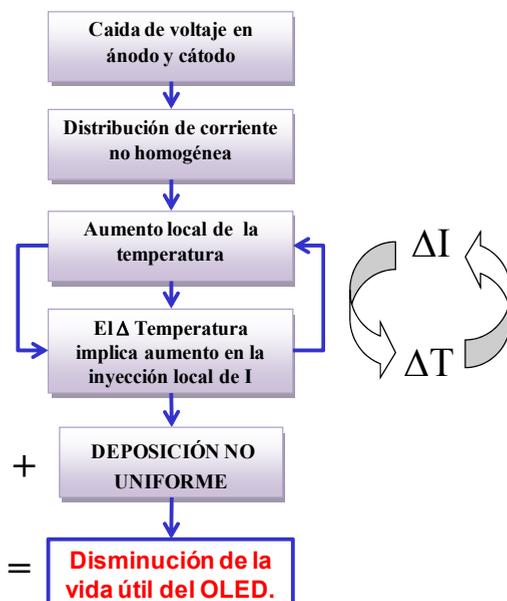
Donde ρ es la resistividad, S el área de la sección transversal, L la longitud, d es el grosor y A la anchura. Siendo $S=A \cdot d$.

La propia constitución de los OLEDs (estructura tipo sándwich con ánodo y cátodo planos) hace que se produzca una caída de tensión a lo largo de la

superficie del ánodo y del cátodo, siendo esta caída mayor al aumentar la superficie del OLED y las resistencias laminares de los electrodos.

Así, diferentes voltajes implican distintas densidades de corriente locales, y puesto que la luminosidad se considera proporcional a la corriente esto significa que es necesario reducir las resistencias laminares de ánodo y cátodo para mejorar la homogeneidad luminosa.

Como consecuencia de la no idealidad de los electrodos, aparece un segundo efecto perjudicial en términos de homogeneidad que se multiplica y retroalimenta con el primero. Mayores densidades de corriente supone un aumento local de la temperatura que en los semiconductores orgánicos implica un aumento de la inyección y/o el transporte de cargas^[11-12] lo que genera a su vez más calor. El Esquema 1 resume la serie de factores concatenados que limitan la vida útil de un panel OLED.



Esquema 1. Efecto de las resistencias de ánodo y cátodo y de la no uniformidad de la deposición sobre la homogeneidad luminosa y la vida útil de paneles grandes de OLEDs.

Los tiempos de vida y la homogeneidad en el caso concreto de los OLEDs enfocados a iluminación se ven afectados además por otra serie de factores. Por un lado es muy complicada la fabricación de films nanométricos uniformes en OLEDs de gran superficie. Las inhomogeneidades de la deposición provocan que las densidades de corriente en zonas de depleción sean mayores, aumentando localmente la corriente y temperatura y acelerando así el proceso de degradación y de creación de pequeños agujeros en la película (pinholes). Si además tenemos el efecto antes comentado de las resistencias de ánodo y cátodo, las posibilidades de degradación aumentan exponencialmente con el área del OLED.

A continuación se muestra la caracterización de paneles reales fabricados en el IPMS de Dresde ilustrando el problema de la homogeneidad. Al igual que los utilizados en la presente tesis, estos paneles constan de 4 cuadrantes (Q1-Q4) de alimentación individual con acceso al ánodo y al cátodo que es común desde el exterior lo que provoca que la mayor densidad de corriente-luminosidad se encuentre cerca de los contactos. La estructura completa de estos paneles se encuentra detallada posteriormente en la sección V.1.2.1 (p.132). En la Figura 4 se observan los mapas reales de luminosidad y temperatura de un panel OLED de 200x200 mm donde se observa un aumento de luminosidad y temperatura en las esquinas más próximas a los contactos (ánodo y cátodo) debido al proceso anteriormente comentado. También se observa que el punto de mayor temperatura y homogeneidad luminosa no se encuentra en la esquina más cercana a los contactos como sería previsible sino unos mm hacia el interior.

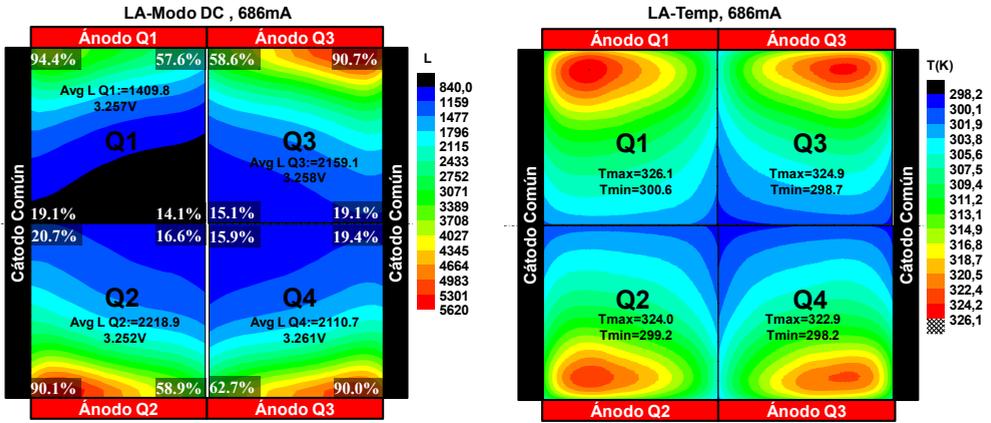


Figura 4. Mapa de homogeneidad luminosa (a) y de temperatura (b) de un panel de OLED de 200x200mm. El área total del OLED está dividida en 4 cuadrantes para minimizar la caída de tensión debida a la resistencia laminar de los electrodos.

Por otro lado, si alimentamos el OLED a bajos voltajes (por ende baja corriente) podemos eliminar en gran medida los efectos de la caída de tensión en las resistencias de ánodo y cátodo. Si además alimentamos en corriente pulsada eliminamos así los efectos de la temperatura siendo posible de esta forma visualizar las inhomogeneidades debidas únicamente a la no uniformidad de la deposición (Figura 5). La alimentación de un OLED con corriente pulsada reduce sin embargo, considerablemente la intensidad luminosa que se podría conseguir con corriente continua.

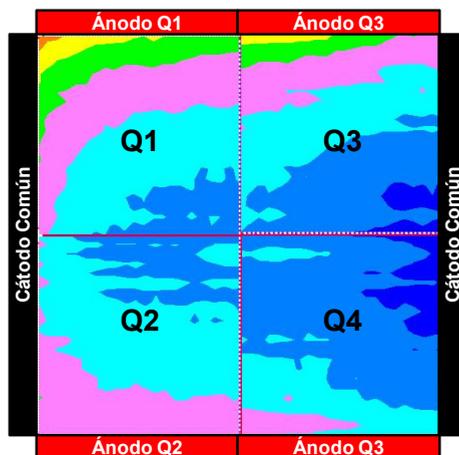


Figura 5. Mapa de homogeneidad luminosa de un panel de OLED de 150x150mm debido a una deposición no uniforme. Para eliminar los efectos de las resistencias de ánodo y cátodo y de la temperatura se alimenta el OLED a bajos voltajes (2.5 V) y en corriente pulsada.

En general la caída de tensión en el ánodo (generalmente ITO) puede reducirse significativamente mediante la incorporación de estructuras metálicas adicionales para aumentar la conductividad del ánodo.^[13-15] Otra consecuencia de la resistencia del ánodo es la necesidad de una adecuada gestión de la temperatura para dispositivos de gran área.^[16-20] En vista de la importancia que para la mejora del diseño de los OLEDs tienen los parámetros que se acaban de comentar es de gran interés desarrollar modelos de funcionamiento que reproduzcan los efectos observados experimentalmente y que permitan predecir cuales serían los parámetros claves que para minimizar los efectos adversos derivados del aumento del área laminar, de la imperfección de las películas y del gradiente de temperatura. Conviene mencionar que, a pesar de que es evidente que los modelos teóricos serían de gran utilidad para la mejora del diseño y de las prestaciones de los OLEDs pre-comerciales basados en polímeros orgánicos, hasta la fecha no se han desarrollado modelos que de una forma precisa reproduzcan los parámetros de temperatura, luminosidad y densidad de corriente durante la operación de los OLEDs. Las breves reseñas respecto al modelado de OLEDs para iluminación

general existentes en la bibliografía se presentan posteriormente en el punto 1.5 de la presente tesis doctoral.

1.3.1.2. *Encapsulado.*

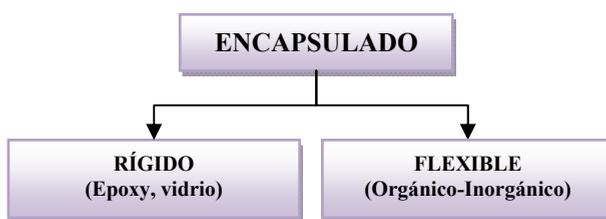
Las consideraciones previas sobre la durabilidad han hecho que parte de la investigación en el campo derive hacia nuevos métodos para el encapsulamiento de los OLEDs. Los tiempos de uso de los OLEDs disminuyen enormemente cuando están expuestos a oxidantes atmosféricos como la humedad y el oxígeno. Técnicas para eliminar o mitigar este tipo de interacciones se ven como la clave para la mejora en la durabilidad y comercialización de los OLEDs. Se estima que la industria de las pantallas y de la iluminación necesitará de barreras capaces de reducir la permeabilidad al vapor de agua a 10^{-6} g/m²/día y la permeabilidad al oxígeno a 10^{-5} cc (Atm.)/m²/día.

Para el encapsulado de OLEDs se ha utilizado habitualmente cubiertas de vidrio o de metal fijados al OLED mediante resina epoxi.^[21] Estos métodos y otros similares tienen el inconveniente de que el encapsulado es rígido y a menudo más grueso que el propio dispositivo, siendo esto un inconveniente cuando se trata de fabricar dispositivos ligeros o sobre sustratos flexibles.

Como respuesta, muchos investigadores han buscado otras soluciones al encapsulamiento rígido basadas en el uso de capas muy finas de materiales orgánicos e inorgánicos. Existe ya una amplia experiencia en el uso de combinaciones de materiales orgánicos e inorgánicos como barreras de difusión en la industria del envasado.^[22] Los métodos de deposición pueden variar:

Las películas orgánicas pueden ser depositadas por recubrimiento por giro a alta velocidad o evaporación.^[23] Resinas foto curables pueden ser aplicadas a los dispositivos mediante técnicas de sol-gel.^[24] Yamashita et al. fueron pioneros en el uso de capas orgánicas como encapsulante. Utilizaron xililenos depositados mediante la técnica de deposición de vapor físico química,^[25] y encontraron que

una película de apenas 1.2 mm usada como encapsulante aumentaba hasta cuatro veces la vida de un dispositivo. Las técnicas de deposición inorgánicas son también numerosas. La deposición atómica de capas (Atomic Layer deposition)^[26-27] ha sido usada con éxito pese a que se pensaba que su baja velocidad de deposición podría perjudicar su aplicabilidad. La deposición de finas capas dieléctricas mediante bombardeo de nanopartículas sobre una superficie (sputtering) también es prometedora^[23,28], pero los films así formados tienden a tener una densidad elevada de agujeros “pin holes”. El Esquema 2 resume los métodos de encapsulación más comúnmente empleados.



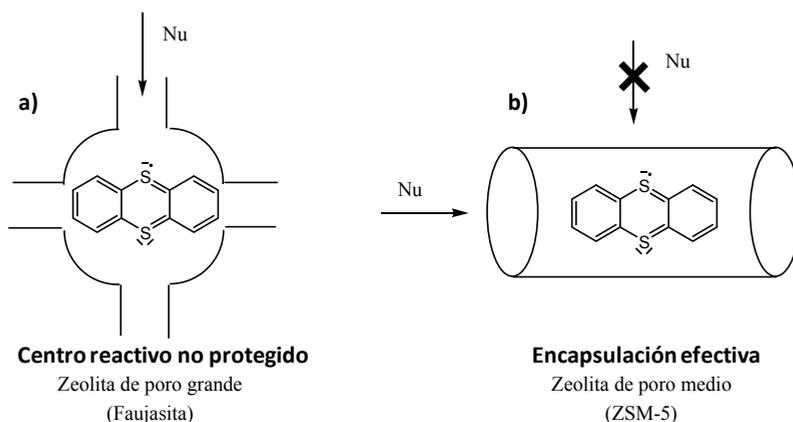
Esquema 2. Tipos de encapsulado

A pesar de todos estos métodos existentes para protección de los dispositivos orgánicos frente a agentes externos, hasta la fecha la velocidad de degradación sigue siendo más elevada que la aceptable para aplicaciones comerciales. Así los aspectos relativos a los tiempos de vida son un tema principal en la investigación actual dentro del mundo de los OLEDs.

En este contexto, la línea de investigación del ITQ va encaminada a la preparación de materiales electroluminiscentes en los que las moléculas o especies electroactivas se encuentran alojadas en los canales y cavidades de tamaño nanométrico de un material hospedador inerte que actúa como protector impidiendo el ataque químico de agentes ambientales. Esta aproximación se basa en estudios previos que han demostrado que especies altamente reactivas que tienen un tiempo de vida inferior a milisegundos en disolución se manifiestan como especies indefinidamente persistentes cuando se encuentran incorporadas en

el interior de materiales nanoporosos cuando las dimensiones de estos se ajustan exactamente al tamaño de las moléculas de la especie.

El Esquema 3 ilustra el concepto en el que se basa el incremento de estabilidad por encapsulación de un huésped electroluminiscente en una matriz inerte.



Esquema 3. Concepto de encapsulación de un material orgánico en el interior de un material mesoporoso. a) Encapsulación en el interior de una faujasita. b) Encapsulación en el interior de la ZSM-5. Nu se refiere a un reactivo nucleófilo que ataca la especie reactiva alojada en los canales y cavidades de la matriz rígida.

Teniendo en cuenta la protección que proporciona la matriz inerte al huésped encapsulado, es posible imaginar un sistema en el que el componente electro-activo que pudiera sufrir degradación se encontrara incorporado en una matriz inerte tal que sin alterar sus propiedades emisivas impidiera el ataque químico sobre los centros lábiles del componente emisor. Se trataría de una “nano-encapsulación” donde la encapsulación del elemento emisor tiene lugar a nivel molecular en vez de una encapsulación macroscópica.

1.3.2. Situación actual y perspectivas futuras.

Las enormes expectativas comerciales generadas han hecho que parte de la investigación pase a empresas e instituciones privadas como el proyecto europeo

con capital privado OLLA (*Organic. Light Emitting Diodes for ICT & Lighting Applications*)^[29] coordinado por Philips o empresas como OSRAM.

Dentro del proyecto OLLA, 24 socios de 8 países Europeos han estado trabajando juntos desarrollando la tecnología de dispositivos OLEDs para iluminación general. El resultado del proyecto se resume en un nuevo dispositivo basado en la tecnología PIN de Novalled (Figura 6) con el que se obtuvo en Junio de 2008 una eficacia de 50.7 Lúmenes por Vatio a una luminosidad de 1000 cd/m² (como comparación la pantalla de un ordenador medio ofrece una luminosidad de 300 cd/m²) presentando tiempos de vida de más de 10.000 horas superándose ampliamente los objetivos iniciales del proyecto.

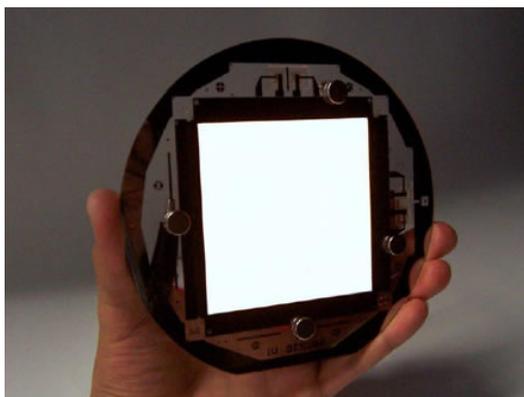


Figura 6. OLED blanco de 10x10cm² fabricado con la tecnología PIN de Novalled en el Fraunhofer IPMS de Dresden dentro del proyecto OLLA.

OSRAM Opto Semiconductors junto al famoso diseñador Ingo Maurer han desarrollado recientemente una lámpara basada en OLED en la feria de iluminación de Frankfurt (Figura 7). Es una muestra del enorme potencial de los OLEDs para aplicaciones futuras de iluminación. También de la mano de OSRAM, se ha desarrollado recientemente un panel OLED transparente (Figura 7b). Este desarrollo abre posibles aplicaciones en las que los dispositivos sean prácticamente invisibles durante el día y proporcionen luz cálida y brillante por la noche. El prototipo obtuvo una eficiencia de 20 lm/W a 1,000 cd/m².

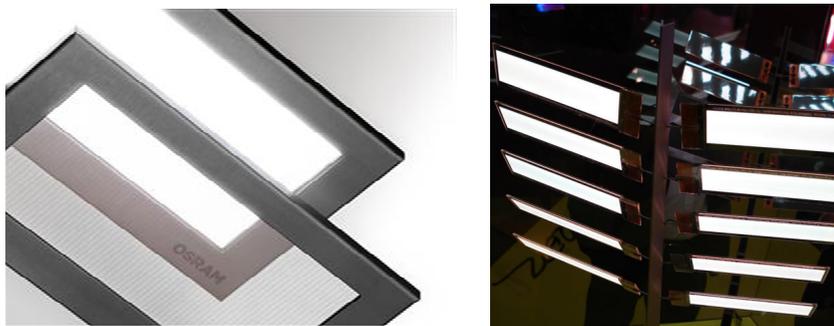


Figura 7. Prototipos fabricados por Osram. a) lámpara “Early future” presentada en Frankfurt Abril 2008. b) Oled transparente.

Recientemente, (Marzo de 2009) el equipo de Novalded y el Instituto de Fotofísica Aplicada (IAPP) de la Universidad Politécnica de Dresden ha llegado a conseguir eficiencias de $90 \text{ lm/W}@1000 \text{ cd/m}^2$ igualando prácticamente las alcanzadas por los tubos fluorescentes. En general, en estos tipos de dispositivos en los que la eficiencia cuántica interna ronda el 100% los mayores incrementos en cuanto a eficiencia externa se dan al mejorar el optoacoplamiento del dispositivo según se muestra en la Figura 8.

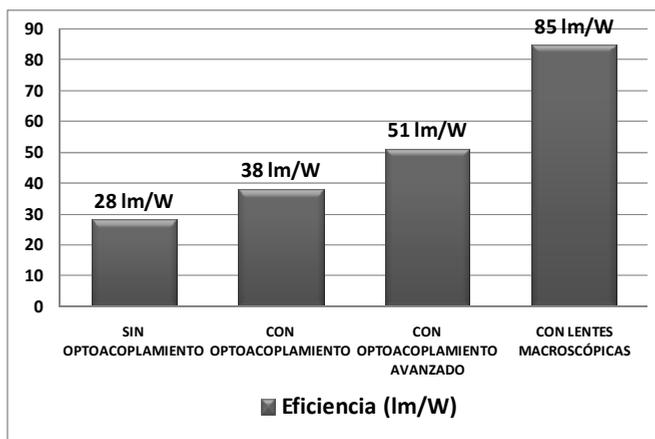


Figura 8. Eficiencias externas de un dispositivo OLED blanco de tecnología PIN con diferentes soluciones de optoacoplamiento. (fuente: Novalded, 2009).

Recientemente, la aplicación de este tipo de sistemas para la mejora del acoplamiento de la luz ha llegado a permitir alcanzar eficiencias de hasta 124 lm/W. Incluso para luminosidades elevadas (5000 cd/m^2) los investigadores han alcanzado eficiencias de 74 lm/W. Novalled además asegura haber desarrollado dispositivos con tiempos de vida de más de 100.000 horas pero que presentan eficiencias más bajas.

La alta eficiencia junto a los elevados tiempos de vida conseguidos hasta ahora prueban que los OLEDs son una alternativa válida a las fuentes luminosas tradicionales, lo que permitirá diseños innovadores y un gran ahorro energético en el futuro.

El futuro de esta tecnología para su aplicación en iluminación es muy prometedora, pero para su implantación en el mercado es necesario superar algunos obstáculos, principalmente en cuanto a los problemas de homogeneidad anteriormente comentados. El reto consiste en fabricar OLEDs que puedan competir con las fuentes de iluminación actuales en términos de eficiencia, estabilidad, calidad del color y horas de funcionamiento. Se espera que los OLEDs sustituyan a las tecnologías actuales en iluminación, pero principalmente se espera que aparezcan nuevas aplicaciones relacionadas con las propiedades especiales de los OLEDs; iluminación homogénea de grandes superficies y la posibilidad de variar el color. En todo caso, se prevé un crecimiento espectacular del mercado de OLEDs encaminados a iluminación. La empresa de análisis de mercados IDTechEx espera para el 2011 un mercado de un mil millones de dólares. De implantarse este tipo de tecnología, se prevé un ahorro del 50% de electricidad en iluminación doméstica hacia el año 2025.

Actualmente, acabado el proyecto **OLLA** con éxito, “Philips”, “Osram Opto Semiconductors”, “Siemens”, “Novalled” y “Fraunhofer IPMS” entre otras continuarán el desarrollo de esta tecnología enfocada a iluminación en un nuevo proyecto comunitario llamado **OLED100**.^[30]

Frente a esta situación donde debido al masivo esfuerzo investigador combinado de varias empresas e institutos, se ha llegado a un estadio pre-comercial basado en el empleo de polímeros y complejos orgánicos emisores de luz, existirían nuevas tecnologías todavía en fase de investigación incipiente, pero que tras etapas de desarrollo podrían fructificar en materiales emisores de luz competitivos como los que actualmente han sido desarrollados por Phillips y Novaled dentro del proyecto OLLA. Así, se podría pensar en materiales innovadores alternativos a la tecnología pre-industrial en la que se basan los OLEDs de Novaled que en un futuro pudieran superar algunas de las limitaciones de los actuales, principalmente su estabilidad. Sin embargo, por tratarse de materiales nuevos, sus prestaciones estarían inicialmente lejos de alcanzar las eficiencias y durabilidad conseguidas dentro del programa OLLA. En otras palabras, la investigación en los materiales ya desarrollados sólo puede conducir a pequeños incrementos en el rendimiento con respecto a lo ya alcanzado, mientras que el abordar con una nueva perspectiva el fenómeno electro-luminiscente podría derivar en el desarrollo de materiales innovadores con respecto a los ya empleados que pudieran llegar a ser competitivos a largo plazo.

Esta aproximación de mayor riesgo, basada en el empleo de materiales híbridos orgánicos/inorgánicos en dispositivos OLEDs constituye una de las líneas de investigación en el ITQ y parte de la presente tesis doctoral ha ido encaminada a proporcionar técnicas de medida para este tipo de materiales.

I.4. Estructura y funcionamiento de los dispositivos OLEDs.

Para poder entender el funcionamiento de los dispositivos OLEDs, es necesario introducir una serie de conceptos del comportamiento eléctrico de los materiales orgánicos utilizados.

1.4.1. Semiconductores orgánicos.

Existe una gran cantidad de semiconductores orgánicos que, con carácter general, pueden dividirse en dos grandes grupos atendiendo a su estructura química: **polímeros**, formados por cadenas de monómeros, y **oligómeros**, constituidos por una o unas pocas unidades. Este último tipo de semiconductores orgánicos también son llamados semiconductores de pequeña molécula. La obtención de capas delgadas ambos tipos de semiconductores es diferente según se trate de polímeros o de moléculas pequeñas. Los dispositivos realizados con polímeros se les denomina **PLED** (Polymer LED),^[31-36] mientras que a los fabricados a partir de oligómeros se les denomina **SMOLED** (Small Molecule Organic LED).^[37-42] El término **OLED** es genérico y es el que se utilizará en esta tesis sin distinguir entre ambos tipos de semiconductores orgánicos. En la Figura 9 se listan los materiales orgánicos con función electroluminiscente más habitualmente utilizados en OLEDs y PLEDs, clasificados según el tamaño molecular (semiconductores de pequeña molécula y polímeros).

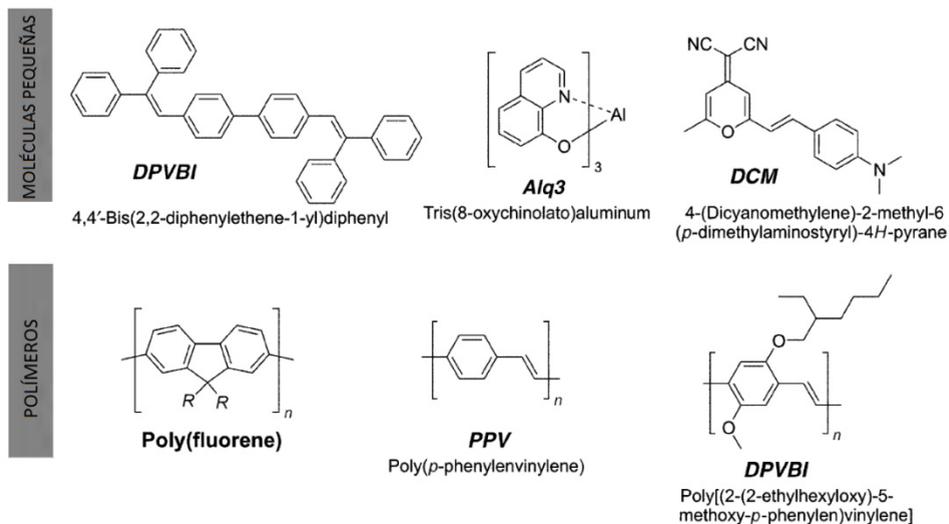


Figura 9. Estructura química de varios materiales emisores utilizados habitualmente en los OLEDs.

Los semiconductores orgánicos^[43] combinan las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores con las características mecánicas y las ventajas en procesabilidad de los plásticos.^[44] Esta combinación única los convierte en una alternativa prometedora a ciertos materiales actualmente utilizados en microelectrónica.

Una característica muy importante de los polímeros conjugados, es que son semiconductores eléctricos si estos se dopan químicamente. Así al hacerlos reaccionar con un agente oxidante se obtiene un dopado tipo p, mientras que si se hacen reaccionar con un agente reductor tenemos un dopado tipo n.

El grado de conductividad puede ser variado mediante manipulación química de las cadenas poliméricas, según la naturaleza del dopante, el grado de dopaje, y las mezclas con otros polímeros. El descubrimiento de estas propiedades les valió el premio Nobel de Química del año 2000 a los investigadores Heeger, Shirakawa y MacDiarmid.^[45-47] En la Figura 10 se muestra la posición en que se encuentran los polímeros conjugados en una escala que va desde los aislantes hasta los conductores.

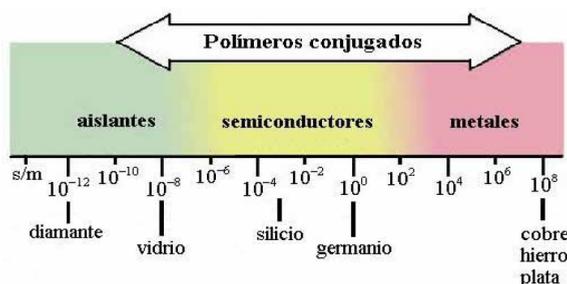


Figura 10. Rango de conductividades en los polímeros conjugados.

En cuanto a su procesabilidad, muchos de estos materiales no son solubles, pero cuando se les añaden otros grupos orgánicos (funcionalización),^[48] estos materiales se vuelven solubles en disolventes orgánicos volátiles y pueden ser

procesados a partir de disoluciones a temperatura ambiente creando grandes superficies de capas delgadas de gran calidad y grosor nanoscópico.^[49]

En cuanto a niveles energéticos se refiere, y debido a su comportamiento como molécula, los semiconductores orgánicos presentan dos niveles energéticos característicos; el orbital electrónico ocupado de más alta energía (Highest Occupied Molecular Orbital “**HOMO**”) que sería equivalente a la **banda de valencia** en los semiconductores inorgánicos, y el orbital electrónico desocupado de más baja energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital “**LUMO**”) que se asocia a la **banda de conducción** en sus equivalentes inorgánicos. De la distancia entre estos niveles (**bandgap**) depende su comportamiento como semiconductor y determinará el color de emisión según se muestra en la Figura 11.

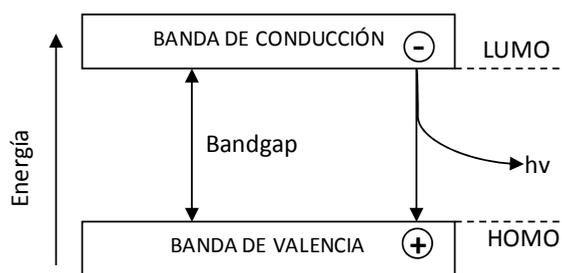


Figura 11. Equivalencias entre los niveles energéticos en semiconductores orgánicos e inorgánicos.

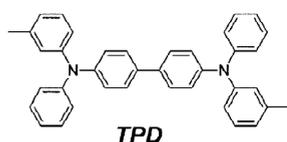
La promoción de estos electrones del orbital **HOMO** (orbital más alto ocupado) al orbital **LUMO** (orbital más bajo no ocupado) y su posterior decaimiento es la causa de la emisión de radiación luminosa.

Según su dopado y sus características, y haciendo una analogía similar a la anterior hecha con los semiconductores inorgánicos, es posible distinguir entre materiales transportadores de huecos (dopado tipo p) y materiales transportadores de electrones (dopado tipo n). A las capas formadas con estos materiales se les denomina capa transportadora de huecos (Hole Transport Layer “**HTL**”) y capa transportadora de electrones (Electron Transport Layer “**ETL**”) respectivamente.

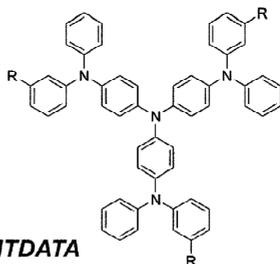
Estas cualidades determinarán la función del material en OLEDs de estructura multi-capa.

La Figura 12 ilustra las estructuras químicas de algunos de los transportadores de huecos y electrones más habitualmente utilizados. En general, los transportadores de huecos tienen átomos de nitrógeno unidos a anillos aromáticos y los transportadores de electrones son moléculas con grupos fuertemente aceptores de electrones.

TRANSPORTADORES DE HUECOS

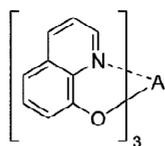


TPD
N,N'-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)-
 1,1'-biphenyl-4,4'-diamin

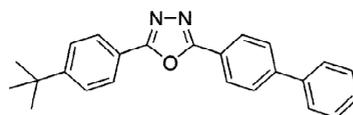


MTDATA
m-Methyl-tris(diphenylamine)-
 triphenylamine

TRANSPORTADORES DE ELECTRONES



Alq3
 Tris(8-oxychinolato)aluminum



PBD
 (2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-
 1,3,4-oxadiazol)

Figura 12. Materiales de bajo peso molecular habitualmente utilizados en el transporte de huecos y electrones en los dispositivos OLED's.

I.4.2. Funcionamiento de los OLEDs.

En la Figura 1 se vio la estructura de capas simple de un OLED formada por dos contactos (ánodo y cátodo) y una capa del polímero electroluminiscente intermedia. En general el ánodo suele ser una capa de óxido de indio-estaño (ITO) sobre un sustrato de vidrio o cuarzo para darle rigidez. El ITO además de ser transparente y permitir el paso de la luz generada hacia el exterior, posee unas

propiedades mecánicas y eléctricas excelentes. Como cátodo se suele utilizar un metal con baja función de trabajo como el calcio o el bario. Las capas intermedias orgánicas se pueden formar por evaporación, por deposición por giro a alta velocidad (spin-coating) o por medios químicos^[50] siendo su grosor variable entre unos pocos nanómetros y por debajo de la micra. Para que un polímero sea viable como material electroluminiscente debe de ser un buen transportador de cargas tanto dentro del propio polímero como hacia los electrodos externos^[51] además debe de ser eficiente cuánticamente; es decir, la relación entre potencia eléctrica consumida y la emisión luminosa debe de ser elevada.

El mecanismo de la electroluminiscencia consiste básicamente en la recombinación de pares electrón-hueco en forma de estados excitados (excitones). Este mecanismo puede ser descrito con más detalle utilizando para ello el esquema de funcionamiento de la Figura 13.

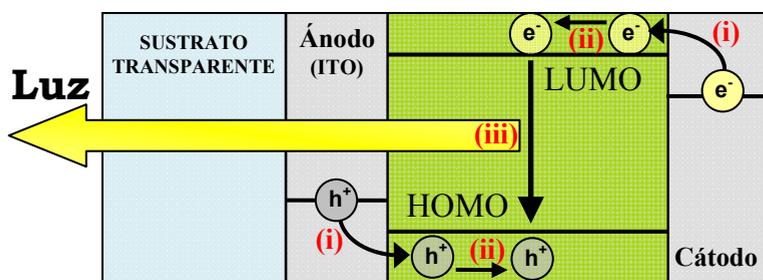


Figura 13. Procesos energéticos que gobiernan el funcionamiento de un oled. (i) Inyección, (ii) Transporte, (iii) Recombinación.

Bajo la influencia de un campo eléctrico huecos y electrones migran aproximándose desde direcciones opuestas de la película de polímero. En algún lugar de la película del material activo se produce la recombinación, formándose un excitón (par electrón-hueco cuya recombinación provoca un estado electrónico excitado el cual emite luz al relajarse a su estado fundamental). Si uno de los electrodos es transparente, es posible observar la luz generada. En ocasiones se utilizan colorantes o dopantes con el fin de obtener colores de longitudes de onda

diferentes, además de aumentar la estabilidad en los dispositivos al relajar parte de la energía electrónica del excitón.^[52]

Tal como muestra Figura 13, los principales procesos físicos que gobiernan el funcionamiento de los OLEDs son: **(i)** inyección de huecos desde el ánodo y electrones desde el cátodo, **(ii)** transporte de huecos y electrones, **(iii)** recombinación radiativa de cargas en el seno del polímero emisor.^[53]

I.4.2.1. *Barreras energéticas. Equiparación de potenciales.*

Además del transporte por dentro del material, existen una serie de factores a considerar para la optimización de los dispositivos:

Para la inyección de carga, existe una barrera de energía que depende de las posiciones relativas de los niveles energéticos de la capa activa así como de la función de trabajo del material utilizado como electrodo. Por ello, y para una inyección de cargas eficiente, los potenciales electroquímicos de la capa orgánica activa deben ser ajustados a la función de trabajo de los electrodos.

Existen otros mecanismos que limitan el flujo de corriente en los OLEDs como son las barreras Schottky de los contactos, la longitud del dispositivo, así como las movilidades electrónicas de los materiales utilizados.^[54] Además la naturaleza de la interfaz electrodo/polímero^[55] es crucial en el funcionamiento de los dispositivos. Altas eficiencias, bajos voltajes de operación y largos tiempos de vida requieren de contactos de baja resistividad y alta estabilidad química. Actualmente, existe un notable interés en entender la estructura electrónica y las propiedades físico-químicas de las interfaces metalorgánicas.^[56-66]

Hasta ahora únicamente se ha considerado la situación ideal donde para cada electrón existe un hueco y viceversa, y donde cada par electrón hueco forma un excitón. La realidad es bien diferente, normalmente los portadores de carga están desequilibrados. Si existe una diferencia significativa de barreras energéticas en los dos electrodos, la barrera más pequeña determina la característica I-V,

mientras que la más grande fija la eficiencia del dispositivo.^[67] Más allá del problema de la diferencia de barreras energéticas en las interfaces con los electrodos, la movilidad de huecos y electrones es diferente en casi todos los materiales.^[68-69] Normalmente la movilidad de huecos de los materiales orgánicos es superior que la de electrones. En este caso, en un intervalo de tiempo dado, los huecos recorrerán una mayor distancia que los electrones y la recombinación se producirá en una zona relativamente estrecha y cercana a la interfaz entre el metal del cátodo y el material orgánico donde además la desactivación (quenching) de éstos es más frecuente.^[70-72] Además, gran parte de los huecos atraviesan la capa activa sin contribuir a la emisión de luz, generando únicamente calor por pérdidas de tipo resistivo. Esta limitación es realmente importante, dado que la proporción entre los dos tipos de portadores suele ser muy diferente.

I.4.2.2. *Dispositivos multi-capas.*

Una de las posibles soluciones a este problema, consiste en añadir capas adicionales que ayuden a la inyección de huecos/electrones. Así, Tang y Van Slyke introdujeron esta idea desarrollando dispositivos de dos capas, una que ayudaba a la inyección de huecos (**HTL**) y otra activa que además funcionaba como capa inyectora de electrones (**ETL**).^[4] La capa de inyección de huecos además de mejorar la interfaz entre el ánodo y el polímero provoca que la recombinación de los portadores se traslade cerca de la unión de las dos capas orgánicas, maximizando la eficiencia en la recombinación y aislando también la región emisora de luz de los electrodos.

Saito et al. extendieron la idea anterior para fabricar estructuras tri-capas donde la capa emisora se encuentra entre una capa transportadora de huecos y una transportadora de electrones.^[73-74] El utilizar una estructura tri-capas permite ajustar el transporte de electrones, el de huecos y las propiedades emisoras usando diferentes compuestos.

Un dispositivo multi-capa consiste en la capa activa (**EL** “Emission Layer”) que queda entre una capa transportadora de huecos (**HTL**) y una transportadora de electrones (**ETL**) según la Figura 14.

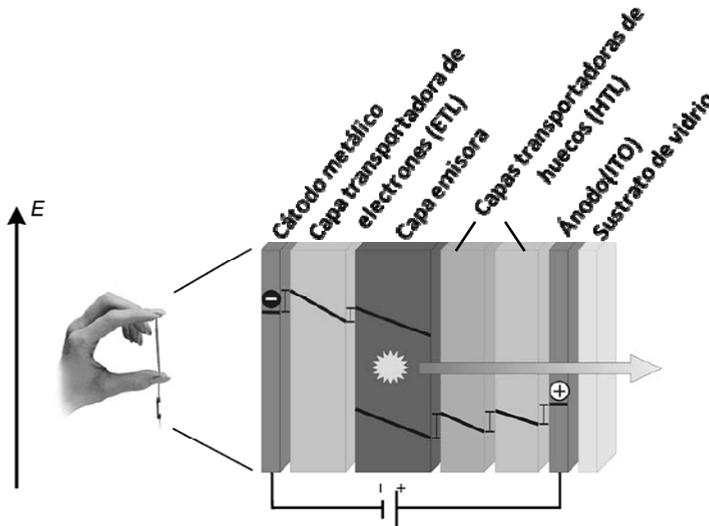


Figura 14. Esquema de un OLED multi-capa con capa transportadora de electrones, capa emisora, y dos capas transportadoras de huecos energéticamente acopladas.

Estas estructuras multi-capa tienen tres funciones:

1. Se facilita la inyección al reducir las barreras energéticas.
2. La acumulación de cargas en la capa electroluminiscente (EL) produce un incremento de la recombinación de electrones y huecos. Además la capa transportadora bloquea gran parte de los portadores de carga contrarios (La HTL bloquea electrones y la ETL bloquea huecos).
3. La zona de recombinación se corre hacia el centro del dispositivo y la desactivación de los excitones en los electrodos disminuye.

Se pueden añadir otras capas con funciones adicionales. Así capas adicionales se utilizan para realizar un bloqueo más eficiente de huecos y electrones y se llaman **EBL** (“Electron Blocking Layer”) y **HBL** (“Hole Blocking Layer”) respectivamente.

Los paneles preindustriales utilizados en la presente tesis en la parte de modelado son OLEDs blancos de estructura multi-capa, y su funcionamiento interno no entra en los objetivos de esta tesis.

1.4.3. Generación de luz blanca.

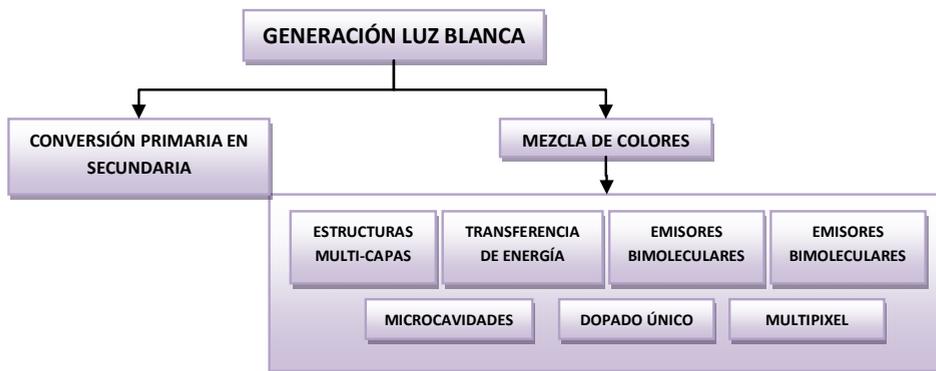
Para la aplicación de los OLEDs en iluminación fue necesario desarrollar dispositivos con propiedades emisoras similares al espectro solar. A este tipo de OLEDs se les denomina OLEDs blancos.

El primer OLED blanco fue producido por Junji Kido et al en 1993.^[75] Para ello doparon una capa transportadora de huecos (HTL) de poly(N-vinilcarbazol) con colorantes fluorescentes naranja, verde, y azul para producir luz blanca. El dispositivo tuvo éxito, pero la eficiencia era menor de 1 lm/W. Desde ese primer intento, la investigación en el campo ha sido intensa y continua hasta la fecha. Fruto de ello han surgido numerosas técnicas y métodos para la generación de luz blanca que pueden ser clasificados en dos categorías:

(a) **conversión de longitud de onda**: la emisión del OLED en el azul o en el ultravioleta es absorbida por uno o varios fósforos. La emisión combinada del OLED y los fósforos genera el blanco.

(b) La **mezcla de colores** es la técnica más común a la hora de generar luz blanca en OLEDs. Existe diversidad de formas para su realización, todas ellas se caracterizan por tener múltiples emisores en un solo dispositivo. Algunas de las técnicas más comunes para la generación de luz blanca son: la utilización de **estructuras multi-capas** de emisores verde, rojo y azul,^[76-79] las **mezclas de transferencia de energía** que están formadas por un dador azul y un aceptor rojo o naranja,^[80-81] el uso de **complejos emisores bi-moleculares** que producen estados excíplejos y excímeros ensanchando el espectro de emisión,^[82-83] estructuras de **microcavidades** que sintonizan la emisión final a través de interferencias destructivas,^[84] estructuras **multi-pixel** que combinan múltiples áreas emisoras

en una estructura única^[85] y **dopado de una única capa emisora con múltiples emisores**.^[86-87] El Esquema 4 muestra las diferentes posibilidades para la generación de luz blanca.



Esquema 4. Métodos para la generación de luz blanca.

1.4.4. Transporte de cargas en OLED's. Mecanismos dominantes.

El número de modelos físicos existentes en la literatura es elevado. Los procesos de transporte pueden ser de tipo térmico, por efecto túnel, transporte por saltos (hopping), de tipo estocástico, ohmico, o combinaciones entre ellos. Los diferentes procesos de transporte han sido objeto de revisión recientemente.^[88] A continuación se realizará una descripción de los principales procesos de transporte electrónico en OLEDs.

Según el tipo de OLED (de tipo polimérico (**PLED**) o de pequeña molécula (**SMOLED**), es posible estudiar su funcionamiento de forma simplificada utilizando únicamente el proceso eléctrico dominante.

1.4.4.1. Limitado por la inyección (Injection Limited) "IL".

En los dispositivos **IL** el transporte de carga depende de la inyección de carga desde los electrodos al dispositivo. Cuando existe una barrera energética

grande en la interfaz electrodo-material el funcionamiento del dispositivo OLED está limitado principalmente por la inyección.

I.4.4.2. *Limitado por el medio (Bulk Limited) “BL”*.

Por el contrario, cuando la barrera energética en los electrodos es pequeña y es la movilidad de los portadores de carga el fenómeno lento, la eficiencia del dispositivo está limitada por el material (Bulk Limited). Este tipo de limitación se da en materiales cuya movilidad es relativamente baja y donde la barrera energética a la inyección en la interfase también es baja. Se trata pues de una limitación a la conducción eléctrica debida al medio, pues son las propiedades intrínsecas del material las que dominan la física del transporte de cargas estableciendo la característica I-V. En los OLED's normalmente se da este tipo de conducción siempre y cuando se utilice un cátodo de baja función de trabajo. Este tipo de conducción puede subdividirse en dos subtipos:

I.4.4.2.1. Limitación por carga espacial (Space charge Limited) “SCL”.

Este tipo de conducción se da en materiales aislantes relativamente libres de trampas. La inyección de cargas produce acumulación de cargas en el dispositivo lo que genera una determinada carga espacial, a más carga más oposición a la inyección. Por este motivo se dice que la conducción está limitada por la carga espacial (SCL). La

Ecuación 3 es válida para un único tipo de portadores y dispositivos monocapa, pero también puede extrapolarse a dispositivos bicapa siempre y cuando la conducción esté dominada por una de las capas pudiéndose despreciar el efecto de la otra.

$$J = \frac{9 \cdot \varepsilon \cdot \mu \cdot V^2}{8 \cdot d^3}$$

Ecuación 3. Ecuación física correspondiente a una conducción del tipo SCL.

Donde V es la caída de voltaje en la capa de material, d el grosor de la capa, ε es la permitividad del medio y μ la movilidad. A esta expresión se le conoce como la ley de Child.^[89-90]

I.4.4.2.2. Limitación por atrapamiento de cargas (Trapped Charge Limited) “TCL”.

La limitación principal es debida al atrapamiento de cargas. Se caracteriza por la limitación a la conducción que presenta la existencia de trampas y la consiguiente captura y liberación de portadores asociada a estas.

En algunos OLEDs, (por ejemplo en los de Alq3) la distribución de trampas aumenta exponencialmente conforme nos acercamos a la banda de conducción. En el tipo de conducción **TCL**^[91] parte de la carga inyectada es capturada en trampas, reduciéndose la concentración de portadores libres lo que provoca una limitación en el flujo de corriente. La conducción de corriente en materiales que presentan una distribución exponencial de trampas viene descrita por la Ecuación 4 :

$$J = q^{1-l} \cdot \mu \cdot N_C \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{(l+1)} \cdot \left(\frac{l}{l+1} \right)^l \cdot \left(\frac{\varepsilon}{N_t} \right)^l \cdot \frac{V^{(l+1)}}{d^{(2l+1)}}$$

Ecuación 4. Ecuación física correspondiente a una conducción del tipo TCL

donde μ es la movilidad, N_C es la densidad de estados de la banda de conducción, $l = \frac{T_C}{T}$, T_C es la temperatura característica de las trampas, T es la temperatura del dispositivo, ε es la permitividad, N_t es la densidad de trampas, V es el voltaje en la capa y d es su grosor. Esta ecuación es válida para dispositivos

monocapa-monomaterial o para dispositivos bicapa en los que la conducción viene dominada claramente por uno de ellos.

Normalmente el tipo de conducción para los **SMOLEDs** es de tipo **TCL** mientras que en los **PLEDs** la conducción suele ser una combinación de ambos tipos de conducción **TCL** y **SCL**.

I.5. Modelado OLED.

Como se ha venido comentando, una de las principales limitaciones que es necesario superar para la utilización de los OLEDs como fuentes de iluminación es la necesidad de mejorar la homogeneidad luminosa para superficies grandes lo que conllevaría a la mejora de otros de los problemas asociados como son la durabilidad de los mismos y su inadecuado periodo de uso.

Si se pretende superar este inconveniente, es necesario conseguir información sobre determinados parámetros y su distribución espacial durante la operación del dispositivo a fin de comprender cuales son las principales razones que controlan la homogeneidad de la iluminación y originan el deterioro del dispositivo. Para conseguir este fin, una herramienta de importancia capital es el desarrollar modelos válidos que establezcan como varía la densidad de corriente, la temperatura, y la luminosidad en la superficie del OLED en función de su proximidad a los electrodos de contacto. El disponer de estos modelos puede permitir simular como afecta el diseño y los materiales utilizados a la homogeneidad de la distribución luminosa y a la vida útil de los dispositivos lo que eventualmente podría llevar a mejoras sustanciales en el diseño y fabricación de OLEDs para iluminación hasta el punto que permitiera la comercialización de los mismos. Ambos aspectos, establecimiento de un modelo y realización de predicciones constituyen el tema de dos de los capítulos de la tesis.

A continuación se hará una breve descripción del programa de simulación SPICE utilizado en la presente tesis doctoral para posteriormente comentar los

escasos antecedentes existentes en el modelado OLED al objeto de entender los trabajos llevados a cabo en la presente tesis doctoral y la importancia de los resultados obtenidos.

1.5.1. Conceptos básicos de la modelización de redes eléctricas mediante SPICE.

En esta sección se va a hacer una breve introducción a la simulación de redes eléctricas mediante SPICE (Programa de simulación con énfasis en circuitos integrados).

SPICE es un motor de simulación para el diseño y simulación de circuitos integrados desarrollado en el Laboratorio de Investigación Electrónica de la Universidad de California, Berkeley por Larry Nagel bajo la dirección de Donald Pederson. SPICE ha ido evolucionando con el tiempo, existen versiones comerciales como PSPICE (Cadence Design Systems) pero también se pueden encontrar versiones libres SPICE3F5.^[92] Siendo el funcionamiento básico de todos los núcleos de SPICE similar, en la presente tesis doctoral se ha utilizado como motor de simulación la versión incluida en la suite 16.0 de Orcad.

El principio básico de la simulación de redes mediante SPICE es el análisis nodal modificado. El núcleo de SPICE es básicamente un potente algoritmo de resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas lineales (SEL) del tipo $AX=b$. La estrategia que se sigue para efectuar los distintos tipos de análisis que SPICE incorpora, es reducir el problema a la resolución de uno o más SEL que son generados en SPICE mediante método del análisis nodal modificado (Modified Nodal Analysis “MNA”).^[93] A continuación se detallará brevemente cómo funciona este método introduciendo previamente el método nodal simple.

I.5.1.1. *Análisis Nodal.*

Es bien sabido que si se determinan las tensiones nodales de un circuito, cualquier otra variable se puede conocer fácilmente en función de las anteriores. Para encontrar el valor de las tensiones nodales, basta plantear las leyes de Kirchhoff (Kirchhoff's Circuit Laws “KLC”) en cada uno de los nodos del circuito, expresando las corrientes en los elementos en función de las tensiones nodales. Se obtiene así un SEL con la estructura mostrada en la Ecuación 5.

$$\bar{G} \cdot \bar{V} = \bar{I} \rightarrow \begin{bmatrix} g_{11} & \cdots & g_{1n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{n-11} & \cdots & g_{n-1n-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{n-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{g1} \\ \vdots \\ I_{gn-1} \end{bmatrix}$$

Ecuación 5. SEL obtenido mediante el método nodal.

Donde G es la matriz de Conductancias Nodal, V el vector de voltajes incógnitas e I el vector de excitaciones.

Para confeccionar la matriz G, basta con conocer el valor de cada resistencia y entre qué nodos del circuito se encuentra conectado. Del mismo modo el vector I sólo requiere conocer el valor de las fuentes de corriente independientes que hay en el circuito y entre qué nodos están interconectadas. Con sólo esta información, el SEL de la Ecuación 5 queda bien establecido y su resolución suministrará el valor de las tensiones nodales V1, V2 ... Vn.

Así por ejemplo, para el circuito de la Figura 15 la confección de la matriz G y el vector I, según el algoritmo del método nodal, se efectuará de la manera que se indica en la Figura 15.

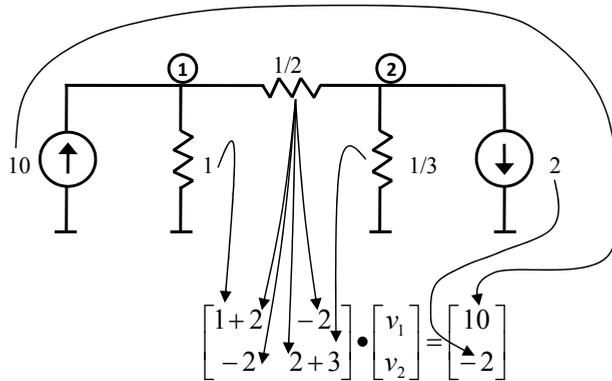


Figura 15. Aplicación del método nodal sobre un circuito.

I.5.1.2. Análisis Nodal Modificado (MNA).

En caso de que en el circuito se incluyan fuentes de tensión, el SEL se obtiene entonces mediante el método nodal modificado. La idea básica es que si, por ejemplo, hay una fuente ideal de tensión entre los nodos i -ésimo o j -ésimo de valor v_g , a través suyo circulará una corriente i_g que tendrá incidencia en las ecuaciones de las leyes de Kirchoff planteadas en aquellos nodos. Además, las tensiones v_i y v_j aparecen ligadas por la ecuación $v_i - v_j = v_g$. En definitiva, el SEL se genera exactamente igual que en el método nodal y se añade una fila y una columna tal como se muestra en la Figura 16. La resolución del sistema de ecuaciones suministra tanto las tensiones nodales como la corriente a través de la fuente de tensión.

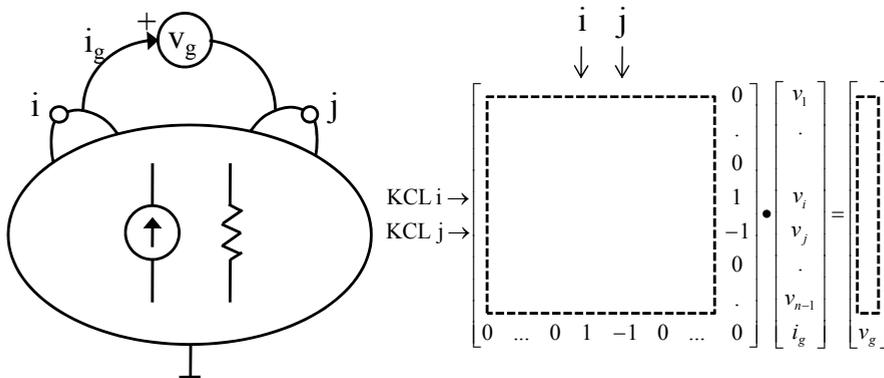


Figura 16. SEL obtenido mediante el método nodal modificado para el caso en que el circuito incluye fuentes de tensión.

Una vez establecidos los SEL, si estos son lineales, SPICE los resuelve utilizando el algoritmo de eliminación gaussiano. Cuando los sistemas de ecuaciones son no lineales, pues el circuito incorpora elementos activos (capacitores o inductancias) SPICE utiliza el método iterativo de Newton-Raphson para su resolución numérica.

SPICE acepta como entrada un fichero llamado “netlist” (listado circuital), que es básicamente un listado de los diferentes componentes (resistencias, fuentes de tensión bobinas, condensadores etc.), sus valores y sus interconexiones en los diferentes nodos. Este listado puede ser generado de forma manual o gráfica a partir de un diseño esquemático (por ejemplo mediante Capture de Orcad que es el paquete utilizado en la presente tesis doctoral). Una vez realizado el circuito, generado el fichero “netlist” sin errores es posible realizar distintos tipos de simulaciones. En régimen estático, dinámico, variar parámetros de entrada, etc. Para el tipo de simulación escogida, SPICE genera un fichero de datos de salida que es posible visualizar en el propio programa o bien exportar en formato ASCII.

Por último cabe mencionar que cualquier sistema que pueda modelizarse mediante circuitos eléctricos puede implementarse y resolverse mediante SPICE. En la presente tesis doctoral, esta característica se utilizará para resolver el circuito

térmico de un OLED mediante SPICE. En la Sección I.6 se detallan las equivalencias entre un circuito térmico y uno eléctrico.

I.5.2. Antecedentes de modelado.

Entre los antecedentes de modelado de OLEDs más relevantes cabe destacar los siguientes trabajos:

Bender et al.^[94] propusieron varios circuitos equivalentes basados en el funcionamiento físico describiendo el transporte de carga en OLEDs en los que dominaba un tipo de transporte; bien el basado en la limitación por la inyección de portadores de carga (IL) o bien basado en las limitaciones del medio (BL). Para la simulación de estos mecanismos utilizaron el programa SPICE. Modelizaron cada capa individual de un OLED como un condensador en paralelo a una resistencia en serie con un diodo, como se ve en la Figura 17.

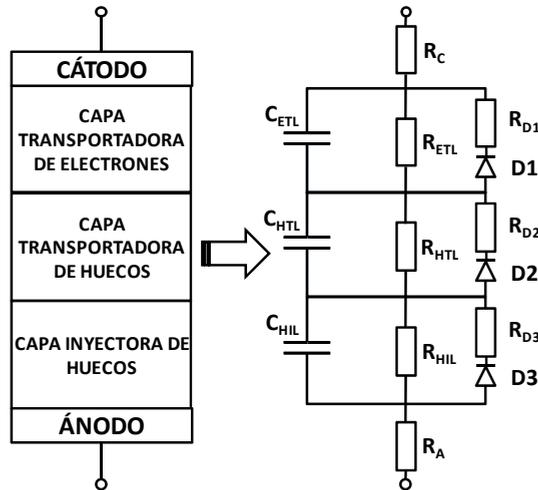


Figura 17. Modelo SPICE de un OLED realizado por Bender et al. creado mediante mapeo de cada una de las capas como una combinación en paralelo de un condensador, de un diodo p-n y una resistencia.

El condensador representa la capacidad física de la capa, imprescindible en cuanto al modelado bajo excitación alterna. El valor de cada condensador puede ser calculado a partir del grosor de la capa correspondiente y de la constante dieléctrica

del material orgánico. La resistencia en paralelo se refiere a la gran resistencia en serie que presentan las capas de los materiales orgánicos. Los diodos modelizan la naturaleza rectificadora de cada una de las capas. También se añade una resistencia adicional en serie que modeliza la resistencia del ánodo de ITO y la resistencia de contacto. El modelo interno SPICE del diodo que utilizaron es el de Shockley, el cual se basa en la Ecuación 6.

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{V_d}{nV_t} - 1 \right) \right]; V_t = \frac{KT}{q}$$

Ecuación 6. Modelo Shockley de diodo.

Donde I y V_d son respectivamente la corriente y tensión que atraviesan el diodo, I_0 es la corriente de saturación en polarización inversa. V_t es el voltaje térmico de saturación que a su vez depende de la temperatura en Kelvin "T", de la constante de Boltzman "K" y de la carga unitaria del electrón "q" siendo de aproximadamente 25.85 mV a la temperatura ambiente (300 K). "n" es el coeficiente de emisión, también conocido como el factor de idealidad y varía entre 1 y 2 dependiendo del proceso de fabricación y el tipo de semiconductor. Habitualmente se aproxima a 1.

El modelo tenía éxito en cuanto al modo de funcionamiento DC, sin embargo cuando este modelo se aplicaba a datos obtenidos en alimentación AC no era capaz de modelar la histéresis propia de las curvas $i(t)$ - $v(t)$ de los OLEDs siendo necesaria su modificación. Bonnaxieux et al introdujeron un modelo también en SPICE que incluía el acoplamiento eléctrico en matrices de píxeles.^[95] J.Kanicki amplió el modelo de Bender et al. añadiendo tres ramas de diodos en paralelo para modelizar simultáneamente varios tipos de conducción (IL y BL).^[96]

John C. Hitt , bajo la dirección de John F. Wager, ambos del mismo grupo de trabajo de Bender en la universidad Oregon State University, trabajaron en la modelización de dispositivos ACTFEL (AC Thin Film Electroluminiscent Devices) mediante la utilización de las técnicas de modelado en espacio de estados.^[97] Se

centraron en el paso directo de sus modelos electrónicos a ecuaciones en espacio de estados añadiendo fuentes de corriente dependientes cuyo comportamiento era gobernado por las ecuaciones físicas de funcionamiento. El conjunto de todos estos trabajos demuestran que el programa SPICE puede ser una herramienta de gran utilidad para construir modelos descriptivos de los dispositivos OLEDs.

Houili et al realizaron un software de simulación llamado MOLED^[98] que simula el funcionamiento de dispositivos OLEDs de manera mucho más precisa y que están basados en las ecuaciones físicas de inyección, transporte y recombinación de varios autores.

Gärditz et al. modelaron por primera vez mediante elementos finitos el impacto del calentamiento Joule sobre la homogeneidad en dispositivos OLEDs de gran superficie en un modelo unidimensional.^[99] Neyts et al realizaron un modelo teórico también unidimensional que incluía los voltajes y la corriente-luminosidad en función de las resistencias de ánodo y cátodo y lo resolvieron analíticamente para el caso de una simetría cilíndrica.^[100]

Estos modelos han supuesto un avance en cuanto a la simulación del comportamiento de OLEDs, especialmente destacables son los trabajos de Neyts y Gärditz para el caso de OLEDs precomerciales para iluminación al incluir el calentamiento y el efecto de las resistencias de ánodo y cátodo sobre la homogeneidad del dispositivo. Sin embargo los trabajos de Neyts y Gärditz, al igual que los de Bender et al. presentan la limitación de considerar toda la superficie del OLED como un único elemento, además de no tener en cuenta la influencia de los gradientes de temperatura sobre los flujos de corriente locales de la celda electroluminiscente. Esto demuestra lo interesante que sería un modelo electrónico tridimensional mediante SPICE que tuviese en cuenta la estructuración del OLED en elementos interconectados, y que considerase los efectos de las resistencias de ánodo y cátodo y de la temperatura. Para ello es necesario aumentar

la dimensionalidad de los modelos a fin de poder reproducir con mayor exactitud el comportamiento de un dispositivo real.

Es de destacar las simulaciones previas del comportamiento de la homogeneidad luminosa en paneles grandes de OLED realizadas en el centro Fraunhofer IPMS de Dresden donde se ha realizado parte de la presente tesis doctoral.^[101] Estos primeros modelos basados en el método de elementos finitos FEM (Finite Element Method) y que fueron realizados en un entorno ANSYS definían correctamente la distribución de corrientes en paneles grandes de OLEDs debida a los efectos producidos por las resistencias de ánodo y cátodo. La inclusión de la característica no lineal del OLED en el modelo aseguraba el funcionamiento en diversos regímenes de alimentación. Sin embargo la coincidencia de las simulaciones con las medidas reales únicamente se dio cuando la excitación de los paneles se realizó en corriente pulsada y se aplicó enfriamiento adicional de los paneles, es decir se anuló el calentamiento del dispositivo. Incluso en estas circunstancias los resultados no fueron totalmente satisfactorios. No estando del todo claro, parecía ser que las divergencias entre simulación y medidas reales eran debidas a la distribución no uniforme de la temperatura que se produce bajo un funcionamiento real de estos dispositivos (modo DC). Otro factor que parecía implicado en las diferencias entre los datos experimentales y la simulación cuando las medidas se realizaban en alimentación en pulsada (efectos térmicos eliminados) era la deposición no homogénea de las distintas capas del OLED. La Figura 18 muestra la distribución de luminosidad real observada en un único cuadrante de un panel grande de OLED comparada con las simulaciones realizadas por el Dr. Hoffman del IPMS de Dresden. Con fines comparativos, se ha introducido la homogeneidad de luminosidad $(L_{min}/L_{max}) \cdot 100$ en las esquinas de las imágenes de cada cuadrante del OLED observándose grandes divergencias entre el comportamiento real del dispositivo y la versión simulada de este.

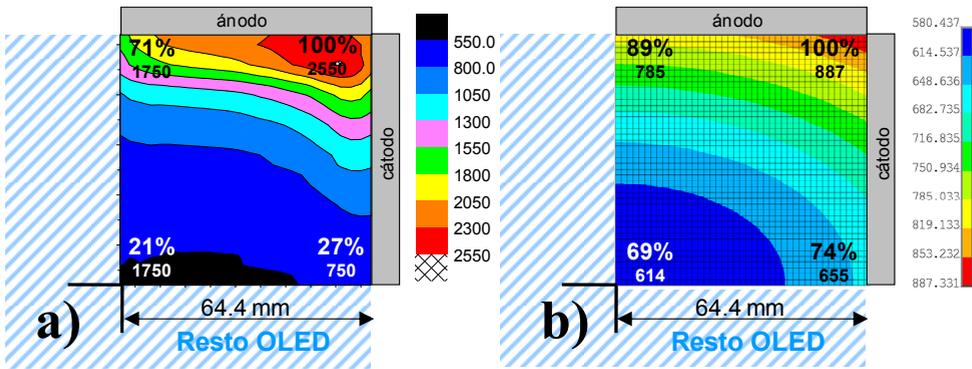


Figura 18. a) Mapa experimental de luminosidad de un panel real alimentado a 400mA y b) mapa de corrientes obtenido mediante simulación por FEM (Finit Element Method) del mismo panel a la misma corriente de entrada.

Sin embargo, si como se comentó se elimina la temperatura en el dispositivo, mediante aplicación de corriente pulsada y enfriamiento adicional del OLED, las medidas reales frente a las simulaciones presentan mapas de forma similares aunque siguen difiriendo en cuanto a los niveles de homogeneidad según se muestra en la Figura 19.

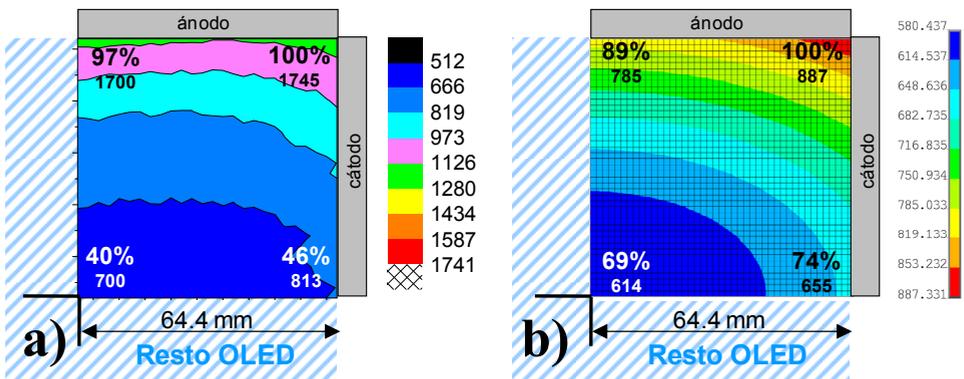


Figura 19. a) Mapa de luminosidad de un panel real alimentado en pulsado a 400mA(pw=2ms,T=200ms).b) Mapa de corrientes obtenido mediante simulación por FEM(Finit Element Method) del mismo a la misma corriente de entrada. Notese que la simulación b coincide con la de la Figura 18.

En estas simulaciones, parece ser que las principales divergencias entre simulación y experimental vienen determinadas por la no consideración de la temperatura como factor que afecta a la homogeneidad luminosa.

La no consideración de estos efectos en las simulaciones previas realizadas mediante FEM hacía imposible la obtención de mapas reales para un funcionamiento real del dispositivo (alimentación en DC).

Así pues, la realización de un modelo alternativo a la simulación por elementos finitos se ve como la clave para la mejor comprensión del comportamiento real de estos dispositivos y su perfeccionamiento en el futuro. Además, el modelo SPICE que se pretende emplear servirá para la mejora del modelo basado en FEM siendo la realización de este uno de los objetivos de la presente tesis.

I.6. Generación y Transmisión del calor.

Se pueden distinguir tres formas diferentes de transferencia de calor: **conducción**, **convección** y **radiación**. La **conducción** de calor se define como la transferencia de energía entre moléculas contiguas de una sustancia debido a un gradiente de temperatura. En los fluidos, la energía no se transmite únicamente por conducción, también lo hace a través del movimiento macroscópico del propio fluido. A este proceso se le llama transferencia de calor por **convección**. La tercera forma de transferencia de calor es la **radiación** o la capacidad que tiene cualquier cuerpo de emitir ondas electromagnéticas y de absorberlas transformando la energía en calor.

I.6.1. Transferencia de calor por conducción:

La ley de Fourier para el caso más simple uni-dimensional afirma que la velocidad de conducción de calor a través de un cuerpo por unidad de sección

transversal es proporcional al gradiente de temperatura que existe en el cuerpo (Ecuación 7).

$$\dot{Q} = \lambda \cdot \frac{A}{d} \cdot \Delta T = \left(\frac{\lambda_1}{d_1} + \dots + \frac{\lambda_n}{d_n} \right) \cdot A \cdot (T_a - T_j)$$

Ecuación 7. Ecuación básica de Fourier para la conducción de calor en el caso unidimensional.

Donde \dot{Q} es la cantidad de calor por unidad de tiempo, d es la sección normal a la superficie de área (A), (ΔT) es el gradiente de temperatura entre los puntos considerados y λ (W/m*K) es un parámetro propio del material llamado “conductividad térmica” e indica la facilidad con la cual un medio en particular conduce la temperatura.

1.6.2. Transferencia de calor por convección:

La convección de calor sucede cuando existe un contacto entre un sólido y un fluido. Ej. (vidrio-aire/nitrógeno). La transferencia por convección puede ser modelada mediante la siguiente ecuación:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot \Delta T = (\alpha_1 + \dots + \alpha_n) \cdot A \cdot (T_a - T_j)$$

Ecuación 8. Ecuación básica de Fourier para la transferencia de calor por convección para el caso unidimensional.

Donde $\alpha \left(\frac{W}{m^2 \cdot K} \right)$ es el coeficiente de transmisión de calor. Para el caso concreto de la transmisión de calor entre una superficie plana como el vidrio a un gas como el aire o nitrógeno el valor de α viene definido por la Ecuación 9.^[102]

$$\alpha_{FLATS-AIR} = -6 - 4 \cdot \sqrt{v}$$

Ecuación 9. Coeficiente de transmisión de calor de una superficie lisa a un gas.

donde v es la velocidad del aire.

El comportamiento térmico de un material puede ser descrito por medio de un único valor llamado resistencia térmica. Así es posible reordenar las ecuaciones anteriores según la siguiente tabla para la obtención de las resistencias térmicas correspondientes:

Tabla 2. Tipos de transmisión de calor considerados y sus resistencias térmicas equivalentes.

MODO DE TRANSFERENCIA	CANTIDAD DE CALOR TRANSMITIDO	RESISTENCIA TÉRMICA
CONDUCCIÓN	$\dot{Q} = \frac{(T_a - T_j)}{\left(\frac{d_1}{A \cdot \lambda_1} + \dots + \frac{d_n}{A \cdot \lambda_n} \right)}$	$R_{thC} = \sum_1^n \frac{d_n}{A \cdot \lambda_n}$
CONVECCIÓN	$\dot{Q} = \frac{(T_a - T_j)}{\left(\frac{1}{A \cdot \alpha_1} + \dots + \frac{1}{A \cdot \alpha_n} \right)}$	$R_{th} = \sum_1^n \frac{1}{A \cdot \alpha_n}$

1.6.3. Modelado de la temperatura en OLEDs:

Nuestra aproximación va a consistir en utilizar el mismo programa SPICE que se va a usar para el modelado de las corrientes y voltajes pero aplicado para simular el gradiente de temperaturas en un OLED. SPICE es un programa de simulación electrónica y trabaja con magnitudes de tipo voltaje-corriente. Para poder emplear el mismo programa con magnitudes térmicas es necesario realizar conversiones entre magnitudes eléctricas y térmicas. En este sentido, es una práctica común en la resolución de sistemas de transferencia de calor considerar el sistema como análogo a un circuito eléctrico equivalente.^[103] Esta aproximación es la que se ha tomado en este estudio, de forma que todos los procesos de tipo térmico son descritos en términos de sus análogos eléctricos. La Tabla 3 siguiente muestra las analogías entre un circuito eléctrico y uno térmico.

Tabla 3. Analogía circuito eléctrico-térmico.

Magnitudes Térmicas	Unidades	Magnitudes Eléctricas Análogos	Unidades
Flujo de Calor, Q	W	Flujo de Corriente, I	A
Temperatura, T^a	K	Voltaje, V	V
Resistencia Térmica, θ	K/W	Resistencia, R	Ω
Capacidad Térmica, C	J/K	Capacidad, C	F
Conductividad térmica, k	[W/°Cm]	Conductividad Eléctrica, σ	[1/ Ω m]

De esta forma se pueden combinar distintos modos de transmisión de calor a modo de resistencias térmicas y el sistema termo-eléctrico del OLED puede ser descrito como un sistema puramente eléctrico y ser simulado en SPICE. La Figura 20 muestra un circuito térmico unidimensional en donde se modela la transmisión de calor por conducción y por convección a modo de resistencias térmicas en un OLED formado por dos capas de vidrio y un compartimento intermedio de nitrógeno. El punto Q sería donde se generaría el calor (la capa orgánica). R_n son las resistencias de conducción en los distintos materiales. R_A es la resistencia de convección del interfaz vidrio-aire. La conducción de calor por la capa orgánica se desprecia dado los órdenes de magnitud del grosor de la capa orgánica frente al de las otras capas.

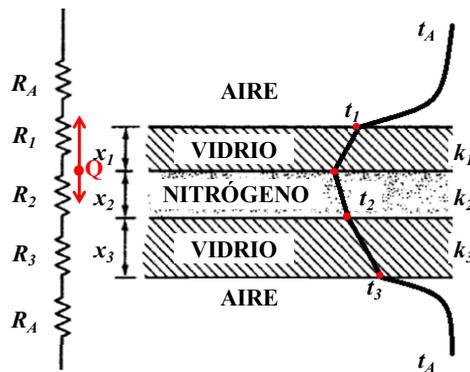
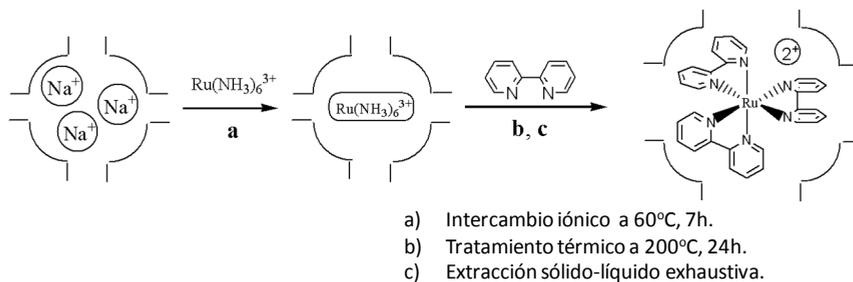


Figura 20. Esquema de la transmisión de calor en un OLED y su modelo de resistencias térmicas.

I.7. Materiales híbridos orgánicos/inorgánicos electroluminiscentes.

Las secciones anteriores describen dispositivos OLEDs basados en polímeros u oligómeros orgánicos, así como en pequeñas moléculas orgánicas luminiscentes cuya configuración, fabricación y condiciones de operación han sido optimizadas mediante costosos proyectos de investigación donde se han movilizado grandes cantidades de recursos y que se han realizado en colaboración con la industria tal y como se acaba de comentar. De esta manera se ha conseguido que estos dispositivos se encuentren en una fase inmediatamente anterior a su uso comercial de forma masiva en dispositivos de iluminación. Teniendo en cuenta todo el esfuerzo de investigación y desarrollo I+D que se ha llevado a cabo con estos dispositivos OLEDs precomerciales, es de esperar que, a partir de ahora sólo se pueda llegar a conseguir incrementos de eficiencia pequeños en este tipo de dispositivos. Además, para llevar a cabo investigación en este campo que pretenda introducir nuevos materiales, es necesario disponer de tecnología industrial (sala limpia, deposición controlada de espesores nanométricos, máscaras con suficiente resolución, electrodos de baja resistividad, etc.) que permita comparar la eficiencia de los nuevos compuestos con los que han mostrado ser los más adecuados. De otra manera, la comparación de eficiencias entre dispositivos optimizados en fase pre-industrial y dispositivos de laboratorio puede no reflejar la capacidad intrínseca de los materiales, sino más bien diferencias en el proceso de fabricación, en la calidad de la encapsulación y en la resistencia eléctrica en los contactos de las celdas.

En este contexto, una de las líneas de investigación del ITQ va encaminada a la preparación de materiales conceptualmente diferentes de los que se emplean en las celdas pre-industriales. La idea general es poder llegar a aumentar la estabilidad del componente emisor de luz y dificultar así su degradación mediante la incorporación de estos compuestos emisores en el interior de matrices mesoporosas inorgánicas (nanoencapsulación). El Esquema 5 ilustra el concepto en el que este tipo de materiales está basado.



Esquema 5. Concepto de la encapsulación de un material activo con el fin de aumentar su estabilidad.

De esta manera se trataría de materiales híbridos que estarían constituidos por un compuesto o polímero orgánico, que es el que dota al material de respuesta electroluminiscente y de una matriz inorgánica que encapsula a nivel molecular la molécula orgánica y la contiene. El material inorgánico posee una estructura nanoporosa y presenta canales y cavidades internas que son accesibles desde el exterior a través de aberturas de tamaño molecular. Estas matrices inorgánicas tienen una alta área superficial que corresponde en una gran proporción a la superficie interior de los poros, siendo la superficie exterior de la partícula muy inferior e incluso despreciable respecto al área total. Un ejemplo de este tipo de matrices son los silicatos mesoporosos estructurados conocidos como MCM (Mobil Composition of Matter). La Figura 21 muestra dos imágenes de microscopía electrónica de alta resolución donde se observan los poros del material MCM41. Al mismo tiempo, ésta imagen revela que la distribución de tamaño de los poros es sumamente uniforme y que estos se hallan dispuestos de forma regular.

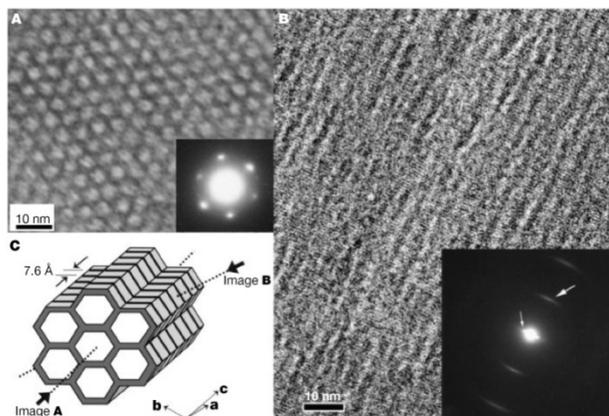


Figura 21. Esquema y foto de microscopia de alta resolución de la estructura periódica del silicato mesoporoso MCM-41.

En el interior de los canales de este tipo de matrices inorgánicas, se acomodarían los compuestos orgánicos que proporcionarían la funcionalidad del material. La Figura 22 muestra un esquema de un material híbrido orgánico compuesto de una zeolita faujasita Y que acomoda en su interior un polímero orgánico. De esta manera se conseguiría superar una de las limitaciones más importantes de los dispositivos OLEDs actuales y que es su baja durabilidad, que se traduce en cortos tiempos de servicio.

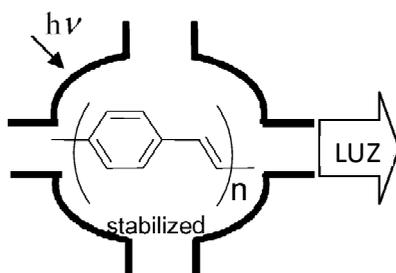
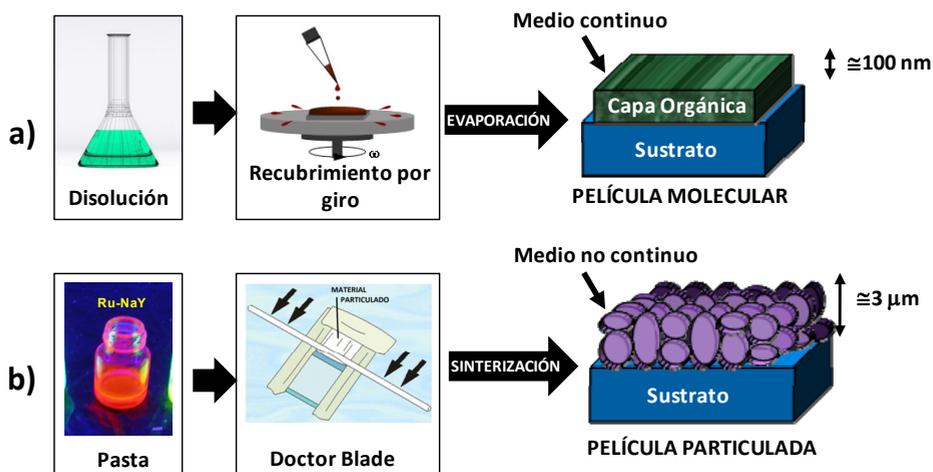


Figura 22. Representación de una faujasita Y acomodando en su interior un polímero orgánico conductor del tipo poli-p-fenileno vinileno.

El problema principal que plantea este tipo de materiales híbridos es su naturaleza particulada que deriva de la matriz inorgánica. Así mientras en los OLEDs pre-comerciales, basados en compuestos puramente orgánicos, producir

una capa fina de espesor nanométrico no plantea dificultades y se puede conseguir por simple evaporación de disoluciones de los polímeros, la fabricación de películas delgadas de materiales en polvo constituidos por partículas plantea una problemática específica que deriva de que la capa fina que se pretende sea uniforme y homogénea está compuesta de partículas primarias cuyas dimensiones no son despreciables a escala nanométrica. El Esquema 6 muestra los diferentes métodos de fabricación y la estructuración de capa resultante para los materiales de tipo polimérico y para los particulados. Como se ilustra en el esquema, estas diferencias derivan en gran parte del hecho de que las partículas inorgánicas, a diferencia de los compuestos orgánicos no son solubles en ningún disolvente.



Esquema 6. Diferencias en la preparación y morfología de películas moleculares (a) y de materiales particulados (b).

Como se ha indicado al principio de este capítulo introductorio, una parte de la presente tesis doctoral ha ido dirigida a desarrollar procedimientos de preparación y técnicas de caracterización de dispositivos electroluminiscentes no convencionales basados en materiales híbridos.

De lo dicho hasta ahora, se desprende que la fabricación de celdas emisoras de luz con materiales particulados no puede llevarse a cabo como se hace en

dispositivos OLEDs pre-comerciales, donde las capas activas se generan a partir de disoluciones o por deposición en fase de vapor de un compuesto. Ninguna de estas técnicas es posible para materiales particulados que contengan una matriz inorgánica. La preparación de estos dispositivos como materiales híbridos electroluminiscentes constituye un reto teniendo en cuenta que el espesor de las películas, y la formación de las mismas debe ser totalmente diferente al de los dispositivos OLEDs convencionales.

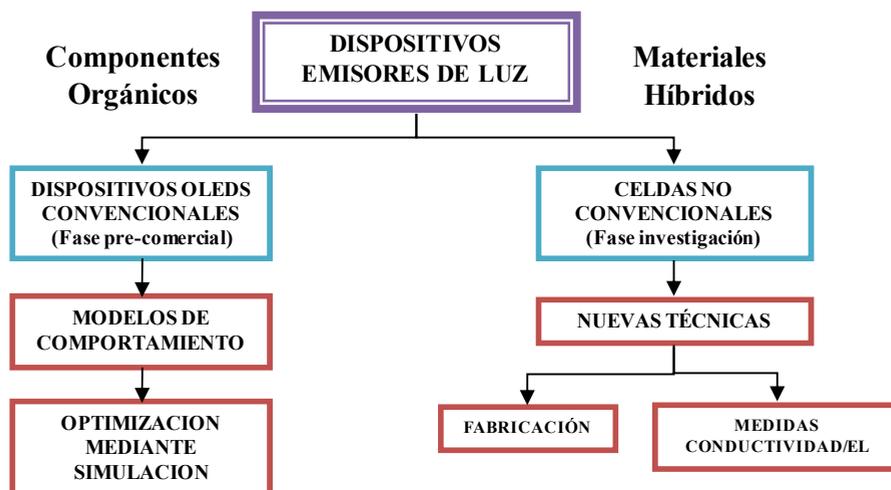
Por otro lado es igualmente necesario desarrollar técnicas de caracterización de películas constituidas por materiales híbridos, y en particular determinar condiciones reproducibles para la medida de valores de conductividad que permitan proponer mecanismos de transporte de cargas a través de las partículas. Como se ha indicado sucintamente en apartados anteriores, los dispositivos electroluminiscentes requieren migración de cargas y/e inyección de huecos y electrones. Es necesario por tanto establecer si este tipo de fenómenos tiene también lugar cuando un compuesto orgánico se encuentra incorporado dentro de una matriz inorgánica que pueda actuar como barrera al transporte de cargas. Además estas medidas presentan la complicación adicional de poder ser influidas por el grado de compactación en la película así como por la presencia o ausencia de humedad. En cuanto a la conductividad eléctrica, en el caso de películas orgánicas la naturaleza hidrofóbica de la mayoría este tipo de compuestos y las características de las películas orgánicas hacen irrelevantes parámetros tales como presión y humedad, que sin embargo pueden jugar un papel decisivo en matrices inorgánicas. Así el avance en la aplicación de materiales híbridos requiere del diseño y puesta a punto de técnicas experimentales que vayan encaminadas a la caracterización de la conductividad eléctrica y propiedades electrónicas de capas finas de materiales híbridos.

Por otra parte como la mayoría de dispositivos electrónicos de medida de eficiencia y luminosidad en dispositivos OLEDs no son suficientemente sensibles

para detectar emisión de luz en otros tipos de celdas emisoras menos desarrolladas que las de los OLEDs pre-industriales, es necesario diseñar o modificar equipos existentes de manera que sean capaces de detectar emisión débil y registrar datos de intensidad luminosa frente a corriente eléctrica para otro tipo de dispositivos menos investigados como son los basados en materiales híbridos.

De esta manera, si se consiguiera la fabricación de celdas emisoras con materiales particulados junto al desarrollo de equipos para la caracterización de las propiedades conductoras y electroluminiscentes de estas películas se podría desarrollar una tecnología nueva, alternativa a la de los OLEDs convencionales y que permitiría la aplicación de otro tipo de materiales a la construcción de dispositivos electroluminiscentes. Las ventajas enormes de este nuevo tipo de materiales derivaría de la propiedad intelectual sobre los mismos que podrían competir con los dispositivos OLEDs basados en polímeros.

En el Esquema 7 se presenta las dos partes de la presente tesis doctoral que se pretenden desarrollar en paralelo y que incluye el desarrollo de nuevas técnicas de medida y el modelado de dispositivos OLEDs convencionales. En rojo se señalan las tareas que han sido realizadas durante la presente tesis.



Esquema 7. Esquema de tareas realizadas durante la presente tesis doctoral.

En caso de que se pusieran a punto métodos de fabricación de dispositivos con materiales particulados junto con técnicas de caracterización específicas, se abriría un nuevo campo que facilitaría la investigación y el desarrollo de materiales insolubles particulados en dispositivos de iluminación. Por consiguiente, los resultados de esta tesis harían posible la investigación que se lleva a cabo en el ITQ sobre el empleo de materiales híbridos orgánicos/inorgánicos que actualmente se encuentra limitado por la falta de estas técnicas. De esta manera, una parte de la presente tesis doctoral se encuadra en un proyecto global encaminado al desarrollo de nuevos dispositivos electroluminiscentes basados en materiales particulados.

I.8. Referencias bibliográficas.

- [1] Bernanose, A.; Comte, M.; Vouaux, P. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1953**, *50*, 64.
- [2] Dresner, J. *Rca Review* **1969**, *30*, 322.
- [3] Vityuk, N. V.; Mikho, V. V. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **1973**, *6*, 1497.
- [4] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913.
- [5] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [6] Braun, D.; Heeger, A. J. *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 1982.
- [7] “Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination Update 2002,” 2002.
- [8] Hung, L. S.; Chen, C. H. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2002**, *39*, 143.
- [9] Gerloff, T.; Diekmann, K. *OLED100.eu NEWSLETTER February* **2010**.
- [10] Video Electronics Standards Association (VESA); Flat Panel Display Interface Committee, Flat Panel Display Measurements Standard Working Group, Flat Panel Display Measurements Standard FPDM Version 2; www.vesa.org, 2005
- [11] Baessler, H. *Physica Status Solidi B: Basic Research* **1993**, *175*, 15.
- [12] Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.; Tak, Y. H.; Bassler, H. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 848.
- [13] Piliago, C.; Mazzeo, M.; Salerno, M.; Cingolani, R.; Gigli, G.; Moro, A. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*.
- [14] Sprengard, R.; Bonrad, K.; Daubler, T. K.; Frank, T.; Hagemann, V.; Kohler, I.; Pommerehne, J.; Ottermann, C.; Voges, F.; Vingerling, B. 8th Conference on Organic Light-Emitting Materials and Devices, Denver, CO, 2004; p 173.
- [15] Garditz, C.; Patzold, R.; Buchhauser, D.; Wecker, J.; Winnacker, A., 2006; p 61920W.
- [16] Boroumand, F. A.; Hammiche, A.; Hill, G.; Lidzey, D. G. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 252.
- [17] Tessler, N.; Harrison, N. T.; Thomas, D. S.; Friend, R. H. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 732.
- [18] Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 265.
- [19] Choi, J. W.; Kim, J. S.; Oh, S. Y.; Lee, W. H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *371*, 285.

- [20] Sturm, J. C.; Wilson, W.; Iodice, H. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **1998**, *4*, 75.
- [21] Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M.; Thompson, M. E. *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 2922.
- [22] Higgins, L. M. *Advancing Microelectronics* **July/August 2003**, 6.
- [23] Chwang, A. B.; Rothman, M. A.; Mao, S. Y.; Hewitt, R. H.; Weaver, M. S.; Silvernail, J. A.; Rajan, K.; Hack, M.; Brown, J. J.; Chu, X.; Moro, L.; Krajewski, T.; Rutherford, N. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 413.
- [24] Wang, Y. Y.; Hsieh, T. E.; Chen, I. C.; Chen, C. H. *Ieee Transactions on Advanced Packaging* **2007**, *30*, 421.
- [25] Yamashita, K.; Mori, T.; Mizutani, T. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2001**, *34*, 740.
- [26] Ghosh, A. P.; Gerenser, L. J.; Jarman, C. M.; Fornalik, J. E. *Applied Physics Letters* **2005**, 86.
- [27] Park, S. H. K.; Oh, J.; Hwang, C. S.; Lee, J. I.; Yang, Y. S.; Chu, H. Y.; Kang, K. Y. *Etri Journal* **2005**, *27*, 545.
- [28] Henry, B. M.; Dinelli, F.; Zhao, K. Y.; Grovenor, C. R. M.; Kolosov, O. V.; Briggs, G. A. D.; Roberts, A. P.; Kumar, R. S.; Howson, R. P. *Thin Solid Films* **1999**, *356*, 500.
- [29] OLLA Project; <http://www.hitech-projects.com/euprojects/olla/index.html>,
- [30] OLED100.eu Project; <http://www.oled100.eu/homepage.asp>.
- [31] Bradley, D. D. C. *Advanced Materials* **1992**, *4*, 756.
- [32] Braun, D.; Brown, A.; Staring, E.; Meijer, E. W. *Synthetic Metals* **1994**, *65*, 85.
- [33] Brown, A. R.; Greenham, N. C.; Gymer, R. W.; Pichler, K.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Kraft, A.; Holmes, A. B. *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*; Kluwer Academic Press, 1993.
- [34] Friend, R.; Bradley, D.; Holmes, A. *Physics World* **1992**, *5*, 42.
- [35] Holmes, A. B.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Burn, P. L.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Gymer, R. W.; Halliday, D. A.; Jackson, R. W.; Kraft, A.; Martens, J. H. F.; Pichler, K.; Samuel, I. D. W. *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 4031.
- [36] Kido, J. *Trends in Polymer Science (Cambridge, United Kingdom)* **1994**, *2*, 350.
- [37] Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Optoelectronics--Devices and Technologies* **1991**, *6*, 25.
- [38] Allen, J. W. *Journal of Luminescence* **1994**, *60-1*, 912.
- [39] Hann, R. A. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, *236*, 65.
- [40] Kido, J. J. *Bulletin of Electrochemistry* **1994**, *10*, 1.
- [41] Mauch, R. H. *Applied Surface Science* **1996**, *92*, 589.
- [42] Saito, S.; Aminaka, E.; Tsutsui, T.; Era, M. *Journal of Luminescence* **1994**, *60-1*, 902.

- [43] Bredas, J. L.; Silbey, R. J.; Editors *Conjugated Polymers. The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, 1991.
- [44] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [45] Heeger, A. J. *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, *40*, 2591.
- [46] Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- [47] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578.
- [48] Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, *37*, 403.
- [49] Braun, D.; Heeger, A. J. *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 1982.
- [50] Rubner, M. F. Proceedings of the 49th Annual Conference of the Society for Imaging Science and Technology, Minneapolis, 19-24 May 1996; p 408.
- [51] Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science* **1995**, *267*, 1332.
- [52] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *Journal of Applied Physics* **1989**, *65*, 3610.
- [53] Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Burn, P. L.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; Kraft, A. In *Solid State Sciences*; Springer: Heildeberg: Germany, 1992; Vol. 107.
- [54] Davids, P. S.; Campbell, I. H.; Smith, D. L. *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*, 6319.
- [55] Campbell, I. H.; Hagler, T. W.; Smith, D. L.; Ferraris, J. P. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 1900.
- [56] Salaneck, W. R.; Bredas, J. L. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **1996**, *8*, 48.
- [57] Narioka, S.; Ishii, H.; Yoshimura, D.; Sei, M.; Ouchi, Y.; Seki, K.; Hasegawa, S.; Miyazaki, T.; Harima, Y.; et al. *Applied Physics Letters* **1995**, *67*, 1899.
- [58] Choong, V.; Park, Y.; Gao, Y.; Wehrmeister, T.; Muellen, K.; Hsieh, B. R.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 1492.
- [59] Hirose, Y.; Kahn, A.; Aristov, V.; Soukiassian, P.; Bullovic, V.; Forrest, S. R. *Physical Review B: Condensed Matter* **1996**, *54*, 13748.
- [60] Ishii, H.; Seki, K. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1997**, *44*, 1295.
- [61] Lee, S. T.; Hou, X. Y.; Mason, M. G.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1998**, *72*, 1593.
- [62] Harima, Y.; Okazaki, H.; Kunugi, Y.; Yamashita, K.; Ishii, H.; Seki, K. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 1059.
- [63] Campbell, I. H.; Ferraris, J. P.; Hagler, T. W.; Joswick, M. D.; Parker, I. D.; Smith, D. L. *Polymers for Advanced Technologies* **1997**, *8*, 417.

- [64] Yoshimura, D.; Ishii, H.; Narioka, S.; Sei, M.; Miyazaki, T.; Ouchi, Y.; Hasegawa, S.; Harima, Y.; Yamashita, K.; et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1996**, *78*, 359.
- [65] Sugiyama, K.; Yoshimura, D.; Ito, E.; Miyazaki, T.; Hamatani, Y.; Kawamoto, I.; Ishii, H.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Synthetic Metals* **1997**, *86*, 2425.
- [66] Rajagopal, A.; Kahn, A. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 355.
- [67] Parker, I. D. *Journal of Applied Physics* **1994**, *75*, 1656.
- [68] Kalinowski, J. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1993**, *1910*, 135.
- [69] Lampert, M. A. *Rept. Progr. Phys. (A. C. Stickland, editor. Inst. Phys. Phys. Soc., London)* **1964**, *27*, 329.
- [70] Vaubel, G.; Baessler, H.; Moebius, D. *Chemical Physics Letters* **1971**, *10*, 334.
- [71] Tsutsui, T.; Adachi, C.; Saito, S.; Watanabe, M.; Koishi, M. *Chemical Physics Letters* **1991**, *182*, 143.
- [72] Ziemelis, K. E.; Hussain, A. T.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Ruehe, J.; Wegner, G. *Physical Review Letters* **1991**, *66*, 2231.
- [73] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **1988**, *27*, L713.
- [74] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **1988**, *27*, L269.
- [75] Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 815.
- [76] Li, G.; Shinar, J. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 5359.
- [77] Ko, C. W.; Tao, Y. T. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 4234.
- [78] Tokito, S.; Iijima, T.; Tsuzuki, T.; Sato, F. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 2459.
- [79] Tung, Y. L. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1615.
- [80] D'Andrade, B. W.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 147.
- [81] Qin, D. S.; Tao, Y. *Applied Physics Letters* **2005**, *86*.
- [82] D'Andrade, B. W.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1032.
- [83] Feng, J.; Li, F.; Gao, W. B.; Liu, S. Y.; Liu, Y.; Wang, Y. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 3947.
- [84] Shiga, T.; Fujikawa, H.; Taga, Y. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 19.
- [85] Sun, J. X.; Zhu, X. L.; Peng, H. J.; Wong, M.; Kwok, H. S. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*.
- [86] Chuen, C. H.; Tao, Y. T. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 4499.
- [87] Shao, Y.; Yang, Y. *Applied Physics Letters* **2005**, *86*.

- [88] Braun, D. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2003**, *41*, 2622.
- [89] Lampert, M. A.; Mark, P. *Current Injection in Solids*, 1970.
- [90] Mark, P.; Helfrich, W. *Journal of Applied Physics* **1962**, *33*, 205.
- [91] Burrows, P. E.; Shen, Z.; Bulovic, V.; McCarty, D. M.; Forrest, S. R.; Cronin, J. A.; Thompson, M. E. *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 7991.
- [92] The Spice Page; <http://bwrc.eecs.berkeley.edu/classes/icbook/spice/>,
- [93] Ho, C. W.; Ruehli, A. E.; Brennan, P. A. *Ieee Transactions on Circuits and Systems* **1975**, *CA22*, 504.
- [94] Bender, J. P.; Wager, J. F. *IEEE Transactions on Electron Devices* **2000**, *47*, 1113.
- [95] Pinot, C.; Cloarec, H.; Martinez, J.-C.; Maindron, T.; Vaufrey, D.; Prat, C.; Doyeux, H.; Haas, G.; Bonnassieux, Y. *Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium* **2007**, *38*, 792.
- [96] Kanicki, J.; Lee, S. J.; Hong, Y.; Su, C. C. *Asia Display / IMID '04 Digest* **2004**, 91.
- [97] Hitt, J. C., Oregon State University, 2001.
- [98] Houili, H.; Tutis, E.; Lutjens, H.; Bussac, M. N.; Zuppiroli, L. *Computer Physics Communications* **2003**, *156*, 108.
- [99] Garditz, C.; Winnacker, A.; Schindler, F.; Paetzold, R. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.
- [100] Neyts, K.; Marescaux, M.; Nieto, A. U.; Elschner, A.; Lovenich, W.; Fehse, K.; Huang, Q.; Walzer, K.; Leo, K. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*.
- [101] Kunze, D.; Amelung, J.; Pätzold, R.; Gieres, G. 23rd CAD-FEM Users' Meeting 2005. International Congress on FEM Technology & ANSYS CFX & ICEM CFD Conference. 9.-11. , Bundeshaus Bonn, 2005.
- [102] Incropera, F. P.; DeWitt, D. P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*; 5th Edition ed.; Wiley, 2001.
- [103] Holman, J. P. In *Heat Transfer*; 7th ed ed.; London:McGraw-Hill, Ed., 1992.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo general de la presente tesis doctoral es avanzar en el conocimiento del fenómeno de electroluminiscencia (EL) combinando dos aspectos diferentes. Por un lado se plantea el desarrollo de equipos de medida que sean aplicables para la caracterización de nuevos materiales electroluminiscentes cuya eficiencia sea varios órdenes de magnitud inferior a la que se alcanza en dispositivos EL multicapa preindustriales. Por otro lado se pretende igualmente desarrollar modelos que describan adecuadamente el comportamiento de paneles grandes de electroluminiscencia con prestaciones adecuadas para su comercialización. Por consiguiente la tesis combina dos tipos de objetivos diferentes cuyo nexo común es el fenómeno de electroluminiscencia cubriendo desde una perspectiva amplia tanto el desarrollo de nuevos materiales y los equipos instrumentales necesarios para su caracterización como la modelización de dispositivos mucho más elaborados y eficientes con fabricación ya industrializada.

En la presente tesis doctoral que se desarrolla entre los dominios de la Química y la Electrónica nos planteamos los siguientes objetivos concretos divididos en dos partes claramente diferenciadas

Primera parte:

Dentro de estos dos objetivos generales y cuyas necesidades se han justificado en el capítulo de introducción, los objetivos concretos que han sido planteados en los capítulos que hacen referencia al desarrollo de técnicas instrumentales son los siguientes:

1.- Diseño y construcción de un equipo que permita la caracterización de la conductividad eléctrica y la electroluminiscencia en capas de materiales híbridos microparticulados con emisión débil. Es de especial interés a fin de conseguir medidas eléctricas reproducibles el tener control sobre parámetros tales como la temperatura, la presión y el grado de hidratación. La caracterización electroluminiscente deberá permitir la estimación de eficiencias de emisión y del espectro de electroluminiscencia.

2.- Con los equipos construidos se evaluarán las propiedades conductoras de una serie de zeolitas y materiales mesoporosos estructurados tratando de establecer la relación entre composición y estructura y conductividad. Igualmente se caracterizará la electroluminiscencia de capas delgadas de este tipo de materiales conteniendo huéspedes en los microporos.

Segunda parte:

El segundo caso comprende el estudio de OLEDs de gran superficie encaminados a iluminación. Estos trabajos se enmarcan dentro del proyecto OLLA, donde trabajando junto al Fraunhofer IPMS de Dresden, se pretende determinar qué factores afectan a la homogeneidad luminosa en paneles grandes OLEDs mediante el desarrollo de modelos de funcionamiento que permitan reproducir el comportamiento (luminosidad, distribución de la densidad de corriente y temperatura) de los paneles en función de sus parámetros constructivos y de determinados parámetros extraídos de celdas referencia. Los objetivos concretos correspondientes a esta segunda parte quedan desglosados a continuación:

1.- Realización de un conjunto de experimentos y medidas sobre paneles reales y celdas referencia de OLEDs para la extracción de datos y parámetros relevantes que sirvan para el desarrollo de nuevos modelos de comportamiento. Este conjunto de medidas ayudarán asimismo a entender que factores son los que limitan las prestaciones de estos paneles y como afectan a su homogeneidad.

2.- Elaboración de un modelo de funcionamiento basado en SPICE que permita simular las distribuciones locales de corriente, luminosidad, voltaje y temperatura en paneles grandes de OLEDs dedicados a iluminación general en función de los parámetros y datos obtenidos de estos. Se realizará la validación del modelo usando medidas reales.

3.- Predicción en base a los modelos obtenidos de mejoras que permitan incrementar la homogeneidad de futuros dispositivos OLEDs. Se pretende extraer de los modelos de simulación información útil que permita establecer que parámetros y en qué medida afectan a la homogeneidad luminosa de los paneles OLED, lo que dará ideas de cómo optimizar la fabricación de estos para maximizar su homogeneidad luminosa mediante la realización de simulaciones de tipo predictivo.

CAPÍTULO II

II. Sistemas electrónicos para la caracterización L-I-V de materiales híbridos pulverulentos.

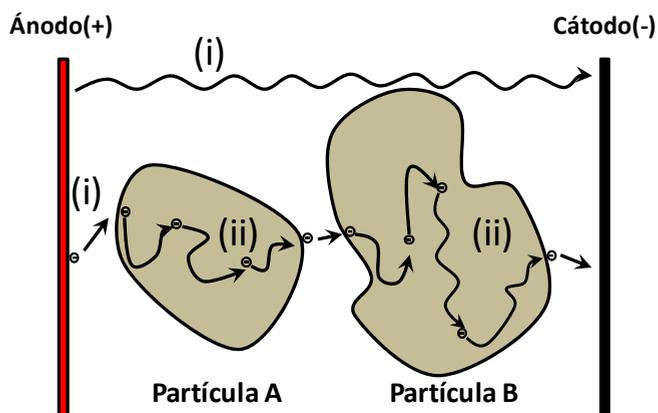
La conductividad eléctrica y el transporte de cargas son fenómenos fundamentales que ocurren en numerosos procesos de micro y nano-electrónica. Así procesos electroquímicos donde se producen cambios en los estados de oxidación en el seno de un material necesitan el transporte de carga desde electrodos macroscópicos hasta los lugares microscópicos del material donde la carga es almacenada. Esta acumulación de carga constituye también el fundamento de baterías y acumuladores. En particular, como se ha venido comentando, el fenómeno de la electroluminiscencia (EL) está basado en la recombinación de huecos y electrones en el seno de un material emisor de luz. La observación de EL requiere del transporte de cargas desde los electrodos hacia el interior del dispositivo por lo que la caracterización de materiales EL y la racionalización de su eficiencia relativa hace necesario el poder disponer de datos fiables sobre su conductividad.

La conductividad eléctrica ha sido objeto de estudio y modelización sobre todo en películas delgadas de polímeros orgánicos debido a su importancia en dispositivos transistores de efecto de campo y en diodos emisores de luz.^[1-4] Estos materiales plásticos forman unas capas uniformes en espesor sin rugosidad superficial y constituyen un medio continuo. En contraste el número de estudios dirigidos a determinar la conductividad en materiales constituidos por aglomerados de partículas es mucho menor. Las medidas de conductividad eléctrica son de especial importancia en la comprensión de los mecanismos de EL en materiales híbridos orgánicos/inorgánicos nanoparticulados. Aunque en las celdas basadas en compuestos orgánicos moleculares o polímeros la preparación de películas delgadas de espesor sub-micrométrico, típicamente inferior a 100 nm el papel de la conductividad en el transporte de huecos y electrones es de gran importancia,

cuando el espesor de la película es de un orden de magnitud superior y estas películas están constituidas por agregados de partículas individuales, los fenómenos de transporte adquieren aún más relevancia y pueden llegar a ser el fenómeno limitante de la eficiencia de emisión.

Por otra parte y como ya se comentó en el punto I.7 de la introducción (Esquema 6, p.51) en las capas constituidas por materiales orgánicos existe un contacto íntimo molecular entre los compuestos de la capa mientras que en materiales particulados la rigidez de la estructura determina que en las partículas existan espacios vacíos que son habitualmente denominados meso/macro poros dependiendo de que superen o no los 100 nm de diámetro.^[5-6] Teniendo en cuenta que la morfología de las partículas no es completamente regular y que existe una distribución de formas y tamaños en los materiales particulados, la formación de películas uniformes con estos materiales siempre deja poros y espacios vacíos entre partículas. Además el contacto eléctrico entre los electrodos externos y la película del material particulado está también dificultado por la superficie de contacto a nivel sub-micrométrico entre ambas fases.

La situación es aún más complicada cuando, como en el caso objeto de estudio, las partículas que constituyen el material pulverulento poseen poros que hacen accesibles los espacios intracrystalinos. En estos materiales porosos se puede producir un transporte de cargas exclusivamente en el espacio exterior sin que este transporte tenga lugar en el interior de los microporos de la partícula. Así podría haber un transporte intra o inter partículas que implicaría saltos electrónicos entre trampas en la superficie externa o en la superficie interna del material. Además sería posible una combinación de estas dos posibilidades. El Esquema 8 resume el fenómeno de transporte de cargas en capas delgadas de materiales nanoparticulados.



Esquema 8. Mecanismos de transporte de e^- entre electrodos externos por el exterior de las partículas (i) y por el interior de las partículas de un material poroso (ii).

Por consiguiente en los materiales (meso y micro) porosos objeto de estudio es de gran importancia poder conseguir discriminar entre el transporte de cargas que tiene lugar exclusivamente por la superficie externa y el componente donde la migración de cargas implica el transporte en el interior de los canales del material poroso.

Por otro lado, debido a las potenciales aplicaciones de la electroluminiscencia en dispositivos de iluminación y pantallas, existe un gran interés en desarrollar materiales completamente nuevos diferentes a los polímeros conductores y sobre los que no exista propiedad intelectual ni protección mediante patente. Estos materiales nuevos, representan además un reto desde el punto de vista científico puesto que deben basarse en compuestos y/o mecanismos de operación diferentes a los ya conocidos. Sin embargo los materiales basados en polímeros conductores presentan una eficiencia muy elevada puesto han sido objeto de numerosas mejoras conseguidas mediante un gran número de estudios a lo largo de varios años. Así pues el desarrollo de materiales electroluminiscentes novedosos, a pesar de su interés, presenta el inconveniente de que por el hecho de no estar optimizados poseen una emisión considerablemente menos intensa que la

que se alcanza en dispositivos pre-industriales cuyo modelado constituye el objeto de los capítulos V, VI y VII de la presente tesis doctoral.

En concreto debido a los conocimientos del grupo de investigación los materiales electroluminiscentes en los que estábamos interesados eran aquellos donde un huésped orgánico se encuentra alojado en el interior de las cavidades de un sólido microporoso tales como las zeolitas. El interés de estos materiales huésped-hospedador deriva del hecho de que estudios previos del grupo habían demostrado^[7-8] que la encapsulación de un compuesto fluorescente en el interior de las cavidades de zeolitas produce entre otros, dos efectos notables que serían de interés en su aplicación para materiales con actividad electroluminiscente. Por un lado el rendimiento cuántico de emisión del material adsorbido en las zeolitas aumenta como consecuencia de su inmovilización en un espacio rígido de dimensiones similares a las de la molécula.^[7] Por otro lado la estabilidad química del compuesto adsorbido también aumenta notablemente debido al confinamiento ya que el ataque de agentes externos y particularmente el oxígeno ambiental y la humedad se encuentra dificultado cuando el huésped se encuentra alojado en las cavidades de la zeolita.^[9-11] Sin embargo, aunque no existían datos en el momento de comenzar la presente tesis doctoral, era de suponer que la intensidad de la emisión de estos materiales sería débil por lo que era necesario tener en cuenta esta consideración a la hora de realizar la caracterización de este tipo de materiales.

Así, y tal como se ha indicado en el capítulo de objetivos uno de los propósitos de la presente tesis doctoral es el dotar de instrumentos de medida adecuados para la caracterización electroluminiscente de materiales híbridos particulados.

Los equipos diseñados constan de dos partes diferenciadas. Por un lado se ha realizado un instrumento que permite el control de los parámetros influyentes sobre la conductividad en materiales particulados, por otro lado se ha desarrollado un sistema de medida electrónico que permite la caracterización

electroluminiscente de estos nuevos materiales. Así en la Sección II.1 se describe el instrumento que permite el control de los parámetros y la II.2 se describe la realización del sistema electrónico de caracterización electroluminiscente.

II.1. Dispositivo para llevar a cabo medidas de conductividad en materiales particulados.

Los materiales mesoporosos poseen una serie de características y cualidades que hacen muy complicado la determinación de sus propiedades eléctricas. Al tratarse de materiales particulados y algunos de ellos con propiedades semiconductoras, parámetros tales como la humedad, la presencia de gases adsorbidos en los canales, el grado de compactación o la temperatura modifican enormemente su conductividad.

Mientras que los metales presentan una pequeña variación de su conductividad DC con la temperatura, un no metal posee una conductividad mucho menor pero que aumenta significativamente con la temperatura. Así, tanto los materiales mesoporosos como cualquier material semiconductor tienen una fuerte dependencia de su conductividad con la temperatura.^[12-13] Un problema adicional respecto a la temperatura, es que la baja conductividad térmica de los silicatos y otros materiales inorgánicos determina que puedan alcanzarse temperaturas localmente elevadas sin que se produzca un equilibrio rápido en el entorno.

Por otra parte, la humedad afecta notablemente la conductividad de los materiales mesoporosos estudiados. El agua presente en la estructura zeolítica influye claramente en la movilidad, y en la esfera de coordinación de los iones metálicos. En estado hidratado, los cationes se coordinan con las moléculas de agua, siendo su interacción con la estructura zeolítica menor.^[14-15]

También se han observado cambios en la conducción iónica en zeolitas sometidas a diferentes presiones y diferentes concentraciones de agua.^[16] La mayoría de los materiales porosos son altamente hidrofílicos y pueden llegar a

alcanzar porcentajes en peso de agua adsorbida superiores al 25%. Además, la completa evacuación de esta agua adsorbida puede requerir temperaturas de tratamiento elevadas en torno a 300°C y/o evaporación a presión reducida.

II.1.1. Parámetros más importantes que influyen en la conductividad eléctrica de materiales pulverulentos del tipo zeolítico.

Para poder realizar medidas eléctricas fiables y reproducibles en este tipo de materiales, es necesario disponer de una herramienta específica que permita el control de estos parámetros en la muestra objeto de medida. Así, el instrumento de medida deberá combinar el control de los parámetros que se enumeran a continuación:

Control de la compactación:

La compactación de las películas de materiales particulados debe ser reproducible de manera que se minimicen las variaciones en las medidas de las conductividades de estas películas. La compactación determina la densidad de la película objeto de medida y la superficie de contacto entre las nanopartículas.

Control de la humedad:

El módulo a realizar debe permitir la evacuación de la humedad de la muestra y evitar la readsorción de agua tras la evacuación mediante la aplicación continua de vacío. La conductividad, particularmente la debida a la migración de iones, se ve notablemente alterada por la presencia de agua, incluso a bajos porcentajes.

Control de la temperatura:

Asimismo deberá ser posible poder controlar la temperatura de la muestra para poder realizar medidas a temperatura constante que permitan comparar datos en las mismas condiciones y estudiar la influencia de la temperatura sobre la conductividad.

A continuación se describen los módulos que se han diseñado para llevar a cabo las medidas de conductividad en muestras de zeolitas y en materiales mesoporosos estructurados. En el capítulo III se comentarán las medidas realizadas con el equipo diseñado y las conclusiones que se han alcanzado.

II.1.2. Equipo para la determinación de la conductividad eléctrica de materiales particulados.

El dispositivo consiste en un cuerpo metálico al que se le ha anclado un cilindro neumático en la parte superior. Esta base, además de servir de sujeción y de otorgar rigidez mecánica, define una cámara en su parte inferior en la que se introducirá el porta-muestras. Con esta estructura, al aplicar una presión de gas conocida al cilindro neumático, el vástago descenderá sobre el portamuestras comprimiendo la muestra con una fuerza en newtons determinada por la presión de gas aplicada y las características del cilindro. Esta presión es controlable en el rango entre 0-10 bares mediante válvulas, y se regula mediante un manómetro acoplado al sistema. El portamuestras basado en un pastillador comercial modificado permite tanto la aplicación de vacío con el fin de mantener la deshidratación de la muestra, como el control de la temperatura del experimento. El vacío de hasta 10^{-2} mmHg se consigue con una bomba rotatoria de aceite conectada al sistema a través de una trampa que adsorbe el vapor de la muestra y minimiza el riesgo de contaminación. La temperatura del portamuestras se mide con un termopar alojado en la misma. Mediante un dispositivo de control se introduce el valor de la temperatura de medida y una resistencia calefactora permite calentar la muestra entre temperatura ambiente y 300 °C. El equipo de caracterización eléctrica que se desarrolló permite bajo estas circunstancias la aplicación de barridos de corriente-tensión y la obtención de la característica eléctrica de la muestra objeto de estudio. Por otra parte, la medida del grosor y peso de las pastillas de material objeto de medida permitirá el cálculo de la densidad del

material para un grado de compactación determinado y su conductividad eléctrica asociada. La Figura 23 muestra un esquema del sistema de medida que ha sido diseñado y construido para determinar la conductividad eléctrica de materiales pulverulentos. La parte de caracterización eléctrica (en rojo) se describe posteriormente en la Sección II.2 (p.77).

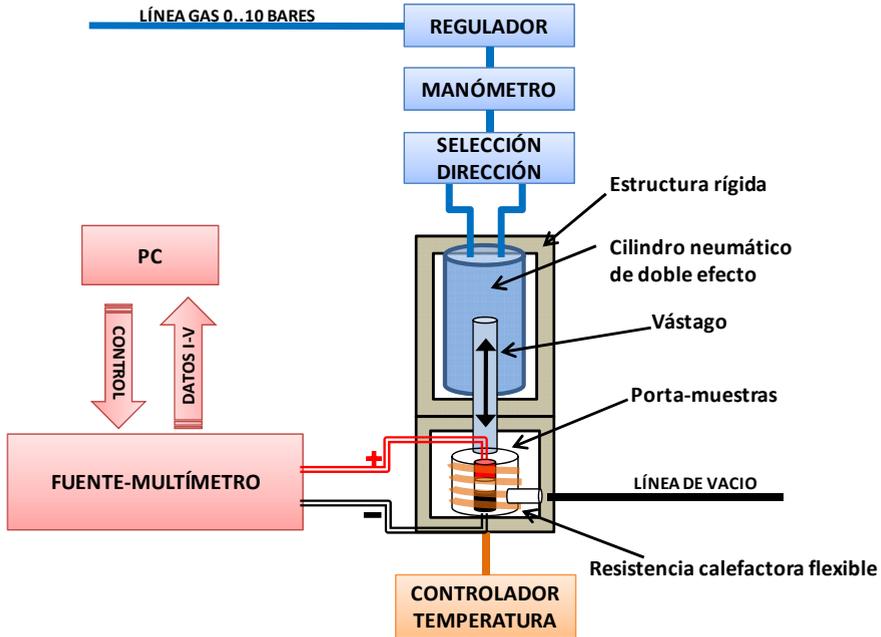


Figura 23. Esquema del sistema de medida de conductividad de materiales particulados donde se muestran las diferentes partes. En azul el Sistema de control de presión, en naranja el módulo de temperatura y deshidratación, y en rojo el módulo de caracterización eléctrica. El conjunto actúa sobre la celda de medida que se encuentra alojado en una estructura rígida que soporta el conjunto.

Así el dispositivo se compone de los siguientes elementos:

II.1.2.1. Estructura.

Sirve de sujeción al cilindro neumático y permite el alojamiento del portamuestras y de los conectores eléctricos para las medidas de conductividad.

II.1.2.2. *Módulo de presión.*

Persigue la aplicación de una fuerza constante sobre la muestra objeto de estudio. Este módulo lo conforman tanto los elementos de control de presión (regulador y sensor) como el cilindro neumático utilizado (actuador). El bloque de control está formado por un regulador neumático de precisión de la marca Norgren junto a un sensor de presión digital que permite regular y conocer la presión exacta en bares (0-10) aplicada sobre el actuador.

El bloque actuador está formado por un cilindro neumático de doble efecto de la casa Norgren (serie VDMA) de dimensiones 50x100 mm cuyas características de presión de entrada-Newton se indican en Tabla 4.

II.1.2.3. *Portamuestras.*

Se utilizó un pastillador comercial de la casa Internationalcrystal de 13,2 mm de diámetro habitualmente utilizado para la realización de pastillas para espectroscopia de infrarrojos que fue adaptado para las medidas de conductividad. Consta de dos secciones realizadas en acero endurecido de grado aeroespacial y pulido óptico que al encajar conforman una región cilíndrica donde ajusta con precisión micrométrica un émbolo y dos pequeños cilindros metálicos de 1,275 cm de diámetro (superficie $1,267\text{cm}^2$) según la Figura 24. Al disponer entre las dos piezas pequeñas el material objeto de estudio y presionar con presión conocida mediante el émbolo es posible realizar medidas in situ de pastillas de diámetro conocido. La Tabla 4 muestra la presión aplicada en pascales sobre la muestra conocida la presión de entrada en bares al pistón y la superficie de la pastilla.

Tabla 4. Relación de presiones aplicadas sobre la muestra en pascales para cada presión de entrada al pistón en bares siendo la superficie de la muestra de $1,2767 \text{ cm}^2$.

Bares	Newtons cilindro	GPa muestra
1	196	1,53
2	392	3,07
3	589	4,61
4	785	6,15
5	981	7,68
6	1180	9,24
7	1370	10,73
8	1570	12,30
9	1770	13,86
10	1960	15,35

Para conseguir la deshidratación de la muestra, el conjunto posee una entrada auxiliar comunicada con el compartimento de la pastilla para la realización de vacío durante la medida, además la utilización de juntas de vitón permite el sellado en la parte superior donde sobresale el émbolo. El dispositivo comercial se modificó mediante la inclusión de una pieza intermedia mecanizada en teflón la cual evita el cortocircuito eléctrico entre las dos piezas cilíndricas que actúan como contactos y que contienen el material a medir (Figura 24).

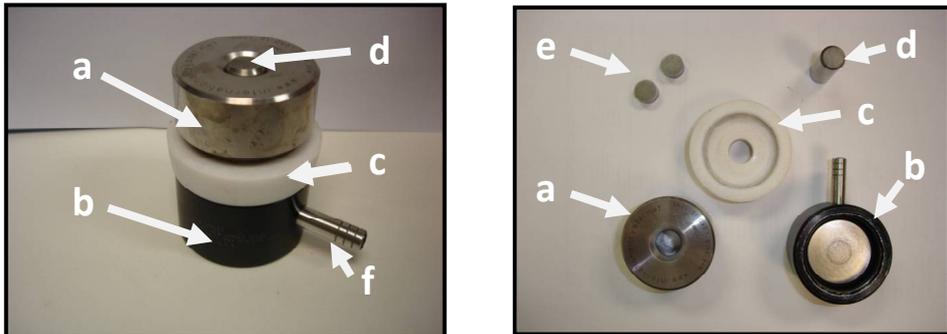


Figura 24. Portamuestras modificado utilizado para la realización de medidas de conductividad en materiales particulados bajo condiciones controladas. a) Cuerpo superior b) Cuerpo inferior c) Separador eléctrico mecanizado en teflón d) Émbolo donde se ejerce la presión e) Cilindros en acero donde se aloja la pastilla y que actúan además como contactos eléctricos. f) Conexión para la realización de vacío.

II.1.2.4. *Módulo calefactor.*

El control de la temperatura de la muestra se consiguió mediante el empleo de una resistencia flexible que se enrolla alrededor del pastillador junto con un controlador industrial que actúa sobre la resistencia a fin de mantener constante la temperatura al valor prefijado.

II.1.2.5. *Módulo de caracterización y adquisición de datos.*

Este módulo lo conforman la instrumentación electrónica realizada junto al ordenador y el software de control y recogida de datos. Este sistema es el mismo que se utiliza para la caracterización electroluminiscente de los materiales objeto de estudio y se describe en detalle en la Sección II.2.

Para la interconexión entre el dispositivo realizado y el sistema de caracterización eléctrica se añadieron dos contactos eléctricos anclados a la parte superior e inferior del alojamiento de la pastilla de material. El primero se situó en el vástago del cilindro neumático mediante la inclusión de una capucha en cobre aislada eléctricamente del cilindro neumático por una cubierta aislante, el segundo contacto se dispuso en la base del alojamiento del portamuestras (f en Figura 25). Mediante 4 conectores BNC situados en la estructura soporte del sistema (g en Figura 25) es posible acceder a estos contactos en una configuración de 4 hilos desde el equipo de medida. De esta forma cuando se ejerce presión sobre el portamuestras mediante el accionamiento del cilindro neumático, el equipo de medida queda conectado eléctricamente a las muestras y es posible realizar medidas de las muestras deshidratadas bajo condiciones de temperatura y presión conocidas. El sistema completo de medida puede verse en la Figura 25.

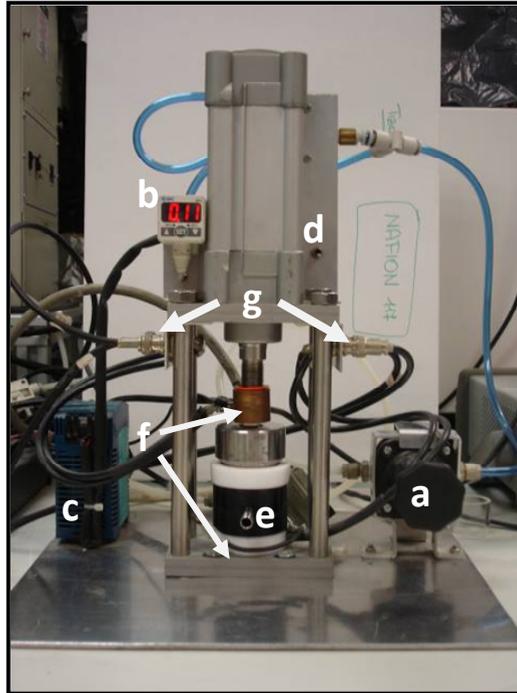


Figura 25. Fotografía del dispositivo de medida de la conductividad eléctrica de materiales pulverulentos construido en la presente tesis doctoral a) Manorreductor b) Sensor de presión c) Fuente de alimentación del sensor de presión d) Selección de dirección del cilindro neumático e) Celda de medida f) Contactos eléctricos g) Salida al equipo de caracterización eléctrica mediante conectores tipo BNC en configuración 4 hilos.

II.1.2.6. *Protocolo de medida:*

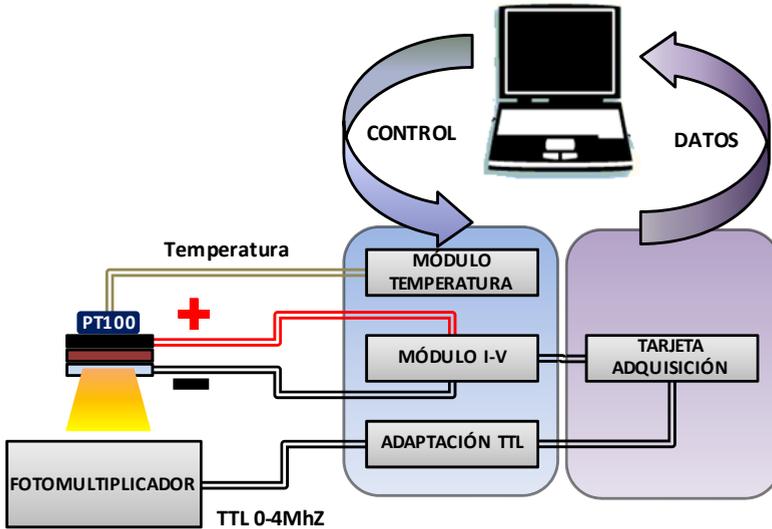
Con el equipo que se acaba de describir es posible realizar medidas de conductividad que conllevan las siguientes etapas **a)** Preparación de las muestras, **b)** Fijación sobre el electrodo, **c)** Compresión de la pastilla alojada en el módulo, **d)** Obtención de los datos de conductividad **e)** Cálculo de conductividades.

La sección experimental (§VII.1.4, p.202) describe con mayor detalle cada una de las etapas anteriores indicando los parámetros experimentales que deben ser controlados.

II.2. Equipo para la caracterización L-I-V de materiales con emisiones electroluminiscentes débiles.

El instrumento diseñado permite obtener la característica de voltaje (V), corriente (I) y luminosidad (L) de celdas electroluminiscentes basadas en materiales híbridos particulados y conocer la temperatura asociada a cada uno de los ensayos. Para la medida de la luminosidad, y debido a las condiciones de baja emisión de las celdas objeto de estudio, se adaptó un fotomultiplicador comercial de alta ganancia. Todo el conjunto es manejado a través de un ordenador y de la aplicación correspondiente. El programa de control, registro, y tratamiento de datos fue implementado en un entorno virtual de programación orientado a la instrumentación. Entre otras funcionalidades, el sistema permite el control de la medida, la visualización y la representación de los datos obtenidos, así como su exportación para la generación de informes. El conjunto se compone de un ordenador personal, una tarjeta de adquisición de datos, el sistema de instrumentación virtual, las aplicaciones desarrolladas y la instrumentación electrónica.

Por otro lado, la utilización de este bloque de caracterización en el dispositivo realizado en la sección anterior permite la caracterización eléctrica de muestras de materiales pulverulentos bajo condiciones controladas. El Esquema 9 muestra un diagrama de las diferentes partes que conforman el equipo:



Esquema 9. Sistema para la medida de electroluminiscencia en materiales con emisión débil. Mediante el ordenador, la tarjeta de adquisición y la aplicación realizada se controla la caracterización de la celda y la recogida de datos a través de la instrumentación electrónica específica.

Para su descripción el equipo se ha dividido en dos partes; instrumentación electrónica y programación.

II.2.1. Instrumentación Electrónica.

Básicamente el sistema de medida está compuesto por una tarjeta de adquisición de National Instruments modelo NI6014 y la instrumentación electrónica asociada. Está formado por los siguientes componentes:

II.2.1.1. Sistema de adquisición de datos.

Este sistema está compuesto por un ordenador y una tarjeta de adquisición cuyas características mínimas deben ser: 1 canal de salida analógico, 3 canales de entrada analógicos diferenciales de ganancia programable y 2 contadores/temporizadores de 4 MHz.

II.2.1.2. *Caracterización V-I.*

Este bloque está formado por un convertidor voltaje-corriente del tipo XTR110 y un reductor de tensión del tipo INA146 para la adquisición de la tensión.

Mediante la aplicación informática realizada y a través de la tarjeta de adquisición se genera una rampa de voltaje que es transformado a corriente mediante el convertidor voltaje-corriente (XTR110). La corriente es entonces aplicada al dispositivo a medir y el voltaje resultante es posteriormente atenuado 1/10 a través del reductor de tensión INA146 para evitar alcanzar los límites máximos de la tarjeta (10 V). La medida se realiza a 4 hilos para evitar las caídas de tensión en los cables y minimizar en lo posible las interferencias que generan ruido electrónico en los cables de medida.

El equipo se calibró mediante una resistencia patrón de 2000Ω (0.1%). Para ello se realizó un barrido en corriente de 0 a 20 mA y se registró el voltaje asociado a cada punto de corriente, obteniendo así la curva de calibración del convertidor I-V. De esta forma y mediante la aplicación que controla la adquisición de datos se corrigieron los errores debidos a las no linealidades del convertidor. Los rangos de medida del sistema son: $I_o \in [0..20mA]$; $V \in [0..40V]$.

II.2.1.3. *Medida de la luminosidad:*

Para la obtención de la señal de intensidad luminosa, se utilizó un fotomultiplicador externo PTI (Photon Technology Internacional®) modelo 810 que puede verse en la Figura 26:

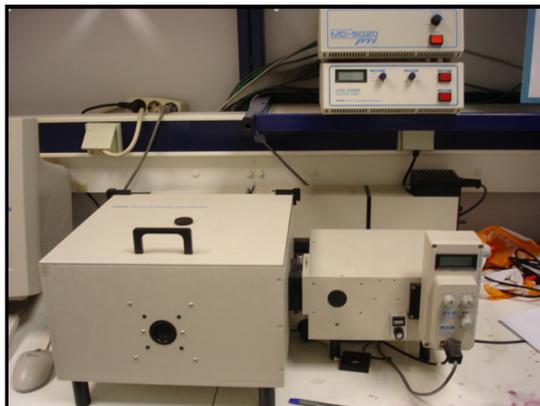


Figura 26. Espectrofluorímetro adaptado para las medidas de electroluminiscencia.

Siendo un equipo pensado para realizar medidas de fluorescencia fue necesario su adaptación para poder realizar medidas de electroluminiscencia. Inicialmente fue necesario bloquear mediante una pantalla opaca la fuente de excitación durante la realización del barrido de detección para evitar interferencias en la medida. De esta forma ya es posible obtener espectros en longitud de onda de los dispositivos a medir haciendo un barrido del monocromador de detección. Pero además interesaba obtener las curvas de luminosidad asociadas a cada uno de los puntos V-I. Se comprobó que el detector del equipo funcionaba de manera independiente del resto del equipo, y que este genera una señal TTL de frecuencia variable entre 0 y 4 MHz proporcional al número de fotones detectados para una longitud de onda determinada. Esta señal TTL de frecuencia proporcional a la emisión luminosa es la que se transfirió al medidor de frecuencia de la tarjeta de adquisición. Así el procedimiento de medida consistió en:

- 1.-** La realización de un barrido inicial en todo el rango de emisión y localización de la longitud de onda asociada al pico máximo de emisión;
- 2.-** Ajuste del detector del equipo a dicha longitud de onda.
- 3.-** Realización de un barrido V-I y captación de la frecuencia asociada a cada uno de los puntos mediante el interfaz y la aplicación desarrollada.
- 4.-** Transformación de los datos de frecuencia obtenidos en valores reales de luminosidad.

II.2.1.4. *Medición de la temperatura.*

Como sensor se escogió una Pt1000 (Labfacility). Se trata de una resistencia de platino de película delgada de alta velocidad de respuesta con una sensibilidad de $3.85 \Omega/^{\circ}\text{C}$. Para excitar la resistencia de platino se utilizó el circuito integrado REF200 que contiene una doble referencia de corriente de $100 \mu\text{A}$ (0.5%) junto a un espejo de corriente; como amplificador se utilizó el amplificador de instrumentación de ganancia programable (PGIA) de la tarjeta de adquisición. La Figura 27 muestra el esquema del circuito:

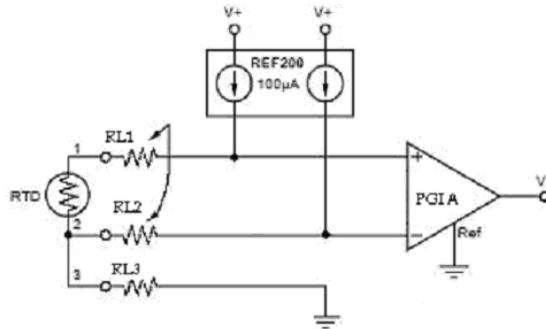


Figura 27. Sistema a 3 hilos con doble fuente de corriente.

La Ecuación 10 indica la salida de tensión en función de la temperatura del circuito anterior:

$$V_s = 100\mu \cdot RTD \cdot G_{AMP}$$

Ecuación 10. Relación de la tensión de salida en función del valor de resistencia del sensor Pt1000.

Donde V_s es la tensión registrada por la tarjeta, RTD es el valor de resistencia de la Pt1000 y G_{AMP} es la ganancia del PGIA.

Los rangos máximos y mínimos de temperatura se especificaron en $\pm 100^{\circ}\text{C}$. Para esta temperatura máxima se tiene en bornes de la RTD un incremento de tensión de 138mV.

Se fijó la ganancia del PGIA de la tarjeta de adquisición en 50, que corresponde a unos rangos de entrada de $\pm 500\text{mV}$. Para esta ganancia, la precisión en la adquisición corresponde al LSB del convertidor A/D de la tarjeta siendo de $15.3\ \mu\text{V}$, por lo que el error en grados centígrados debido al convertidor A/D es:

$$E(^{\circ}\text{C}) = \frac{15.3\ \mu\text{V}}{385\ \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}} = 0.03974^{\circ}\text{C}$$

Ecuación 11. Error de conversión del sensor de temperatura.

La Figura 28 muestra un esquema de la instrumentación electrónica del equipo realizado y de su conexión con la tarjeta de adquisición.

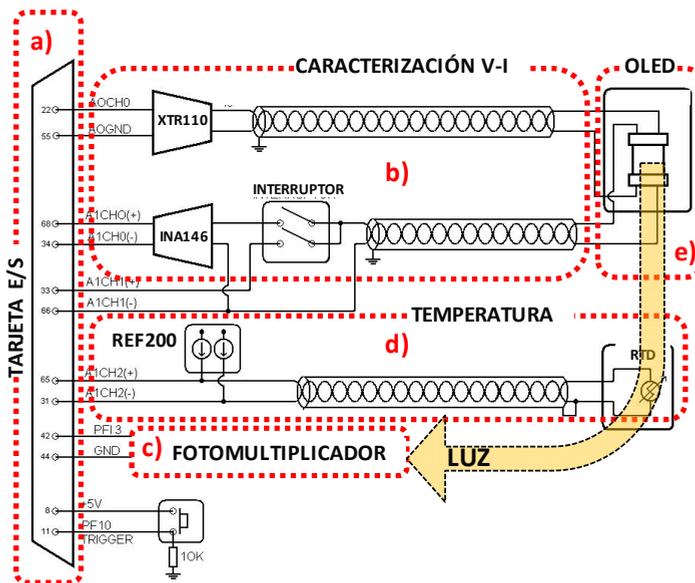


Figura 28. Esquema de la instrumentación electrónica del sistema de medida y su interconexión con la tarjeta de adquisición. a) Tarjeta de adquisición b) Módulo de captación de la característica V-I, c) Módulo de obtención de la luminosidad, d) Medida de la temperatura, e) Dispositivo electroluminiscente.

La Figura 29 muestra la implementación de la instrumentación electrónica del dispositivo de medida realizado.

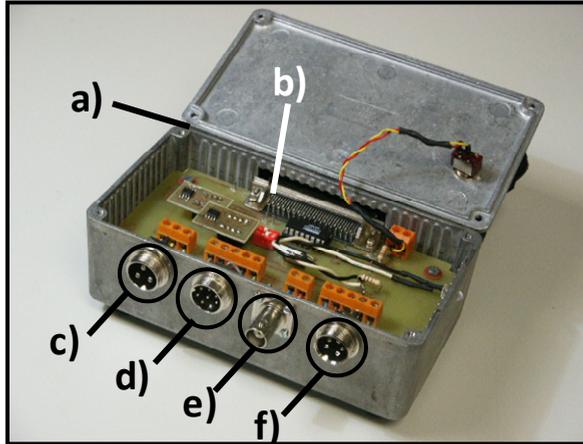


Figura 29. Fotografía del equipo de medida realizado. a) Carcasa. b) Conexión con la tarjeta de adquisición c) Entrada de alimentación del equipo. d) Conexión para la caracterización V-I e) Captación de la luminosidad. f) Conexión del sensor de temperatura.

II.2.2. Programación.

El software para el control del equipo se programó en el entorno de programación Labview® de National Instruments y permite el control de la caracterización eléctrica de las muestras al excitar por corriente escogiendo entre distintos tipos de forma de señal (rampa, pulsos, logarítmico). Además es posible realizar múltiples barridos seleccionando el espaciado entre niveles de excitación y entre barridos pudiéndose comprobar de esta forma la estabilidad y repetibilidad de las medidas. El programa principal consta de cuatro subprogramas: generación, recuperación/exportación, visualización y calibración según el diagrama de flujo de la Figura 30.

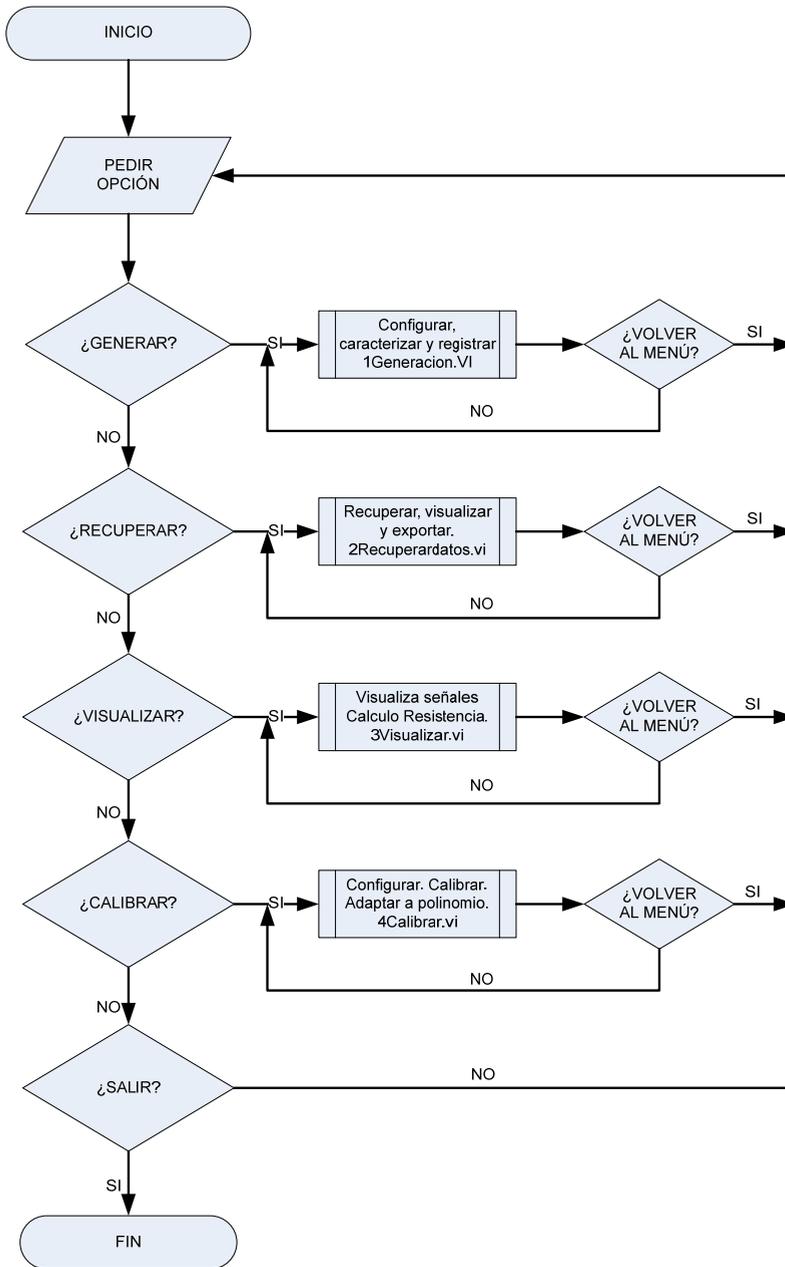


Figura 30. Diagrama de flujo básico de la estructura del programa.

Generación: Realiza la caracterización estática y dinámica de los componentes. El usuario puede seleccionar entre otros parámetros de la caracterización los siguientes: I.mínima, I.máxima, Incremento de I, N° de gráficas simultáneas, N° de puntos generados/adquiridos por paso, retardo entre gráfica y gráfica. Este módulo permite la grabación en el disco de las gráficas junto a los parámetros de caracterización en el formato propio del entorno “datalog”.

Recuperación: Es posible la recuperación de los datos grabados y su posterior exportación a formatos genéricos de uso habitual entre la comunidad científica. Lo que permite trabajar con los datos y realizar comparativas entre los distintos compuestos utilizados en la investigación.

Visualización: Este subprograma permite la visualización en pantalla de los datos, así como diferentes operaciones con ellos: cálculo de potencias, resistencias, corte con los ejes, ajuste a recta o a exponencial. Permite la clasificación de las diferentes muestras tomadas por parámetros como tensión de codo, corte con ejes, resistencia dinámica, etc.

Calibración: El programa desarrollado también contiene un módulo que permite la calibración de los distintos integrados utilizados mediante el uso de resistencias de precisión.

La Figura 31 muestra una pantalla de funcionamiento del programa de caracterización.

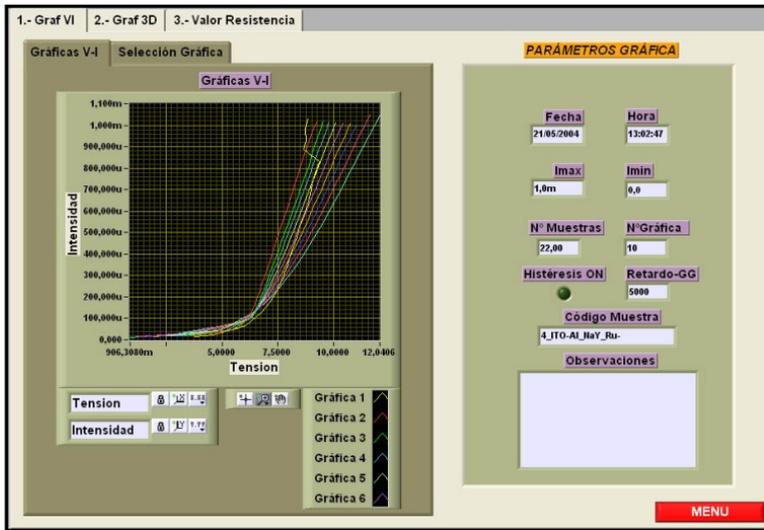


Figura 31. Pantalla del programa diseñado para la caracterización múltiple de OLEDs.

II.3. Referencias bibliográficas.

- [1] Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99.
- [2] Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, *280*, 1741.
- [3] Chua, L. L.; Zausseil, J.; Chang, J. F.; Ou, E. C. W.; Ho, P. K. H.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. *Nature* **2005**, *434*, 194.
- [4] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [5] Zhang, B. J.; Davis, S. A.; Mann, S. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1369.
- [6] Guliant, V. V.; Carreon, M. A.; Lin, Y. S. *Journal of Membrane Science* **2004**, *235*, 53.
- [7] Scaiano, J. C.; Garcia, H. *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 783.
- [8] Alvaro, M.; Corma, A.; Ferrer, B.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Peris, E. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 2142.
- [9] Garcia, H.; Roth, H. D. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3947.
- [10] Ramamurthy, V. *Chimia* **1992**, *46*, 359.
- [11] Ramamurthy, V.; Caspar, J. V.; Corbin, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 594.
- [12] Introduction to Solid State Physics; <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047141526X.html>, 1995
- [13] Murashov, V. V. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1999**, *11*, 1261.
- [14] Abdoulaye, A.; Zanchetta, J. V.; Di Renzo, F.; Giuntini, J. C.; Vanderschueren, J.; Chabanis, G. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *34*, 317.
- [15] Qiu, P.; Huang, Y. N.; Secco, R. A.; Balog, P. S. *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 281.
- [16] Secco, R. A.; Goryainov, S. V.; Huang, Y. N. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2005**, *242*, R73.

CAPÍTULO III

III. Estudio de la conductividad en materiales sólidos particulados:

Con el equipo de medida de conductividad que se ha descrito en el capítulo II se va a proceder en el presente capítulo a llevar a cabo la caracterización de la conductividad eléctrica de una serie de zeolitas y materiales mesoporosos bien característicos a fin de poder correlacionar la estructura y propiedades fisicoquímicas de estos materiales con las propiedades de conductividad eléctrica.

III.1. Determinación de la conductividad en zeolitas:

III.1.1. Estructura cristalina de las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura define canales y cavidades del orden de nanómetros. Debido a la presencia de aluminio la red cristalina posee una carga neta negativa que es compensada por la presencia de cationes metálicos. Mediante estudios estructurales de difracción de rayos X y de neutrones se ha determinado que estos cationes de compensación de carga se encuentran en los espacios interiores ocupando posiciones preferentes en la red. La Figura 32 muestra una celda unidad de la zeolita denominada faujasita donde se indican las posiciones preferentes de los cationes de compensación.

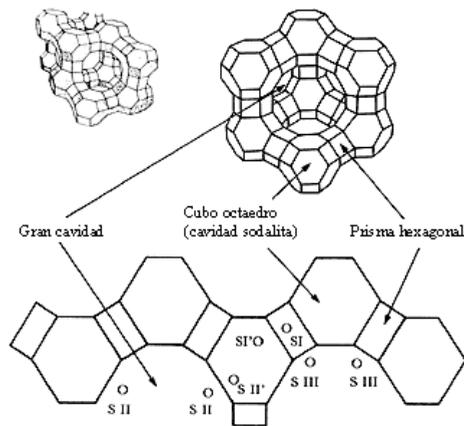


Figura 32. Estructura de una zeolita faujasita donde se indican los tres sitios cristalográficos donde se colocan los cationes de compensación de carga.

Esta zeolita faujasita es una de las que ha sido objeto de estudio en la presente tesis doctoral. En la figura anterior se observa como la red cristalina (tetraedros de Al y Si) define una cavidad de 1.4 nm que posee cuatro ventanas de acceso de alrededor de 0.74 nm y donde existen tres posiciones (denominados sitios I, II y III) donde se colocan los cationes de compensación. Los sitios I corresponden a cationes en el interior de los prismas hexagonales y por tanto se encuentran fuertemente inmovilizados por la estructura no siendo posible su intercambio. Igualmente el sitio II corresponde a cationes en el interior de las cajas de sodalita (icosaedros truncados) que tampoco permiten su migración al exterior de la partícula. Finalmente los sitios III corresponden a posiciones en el interior de las cajas esféricas de gran tamaño y son libres de emigrar a través de las ventanas de esas cavidades. Los escasos trabajos en esta área consideran que las zeolitas son conductores iónicos.^[1] Según este modelo, cuando películas de zeolitas se encuentran sometidas a un campo eléctrico los cationes, en el caso de la faujasita aquellos que ocupan posiciones III, que sean libres para migrar pueden responder a estos campos y sufren un desplazamiento que es detectado como transporte

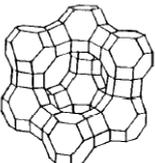
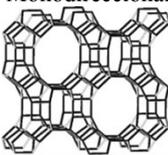
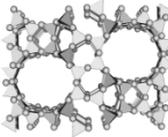
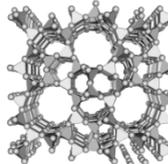
eléctrico. Esta conductividad iónica depende principalmente de los siguientes factores:

1.- Estructura cristalina de la zeolita y en particular de las dimensiones de los poros y de su direccionalidad. 2.- Naturaleza del catión de intercambio. 3.- Contenido de aluminio en la zeolita que es el que determina el contenido de cationes. 4.- Parámetros experimentales tales como el contenido de agua en los espacios intracristalinos, la temperatura y el grado de compactación de las películas entre otros.

III.1.2. Medidas de conductividad de las zeolitas objeto de estudio

Con el dispositivo experimental cuyos componentes se han descrito en el capítulo anterior se pretende realizar medidas de conductividad iónica de una serie de zeolitas donde se ha variado la estructura cristalina, la naturaleza del catión de intercambio y la relación Si/Al. La lista de materiales que ha sido objeto de estudio se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Información analítica y estructural de las zeolitas empleadas en las medidas de conductividad eléctrica.

Estructura	Muestra	Si/Al (propor. atom.)	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de cristal (µm)
Tridireccional 	NaX	1.1	800	13
	LiY	2.7	700	0.2 - 0.4
	NaY (2.7)			
	NaY (15)	15	780	
	NaY (20)	20	750	
	KY	2.7	700	
	RbY			
	CsY			
	CoY			
	HY (3)	3	550	0.7 - 1
	HY (15)	15	630	
HY (20)	20	600		
Monodireccional 	Mordenita H	7.5	400	1 - 3
	Mordenita Na	9.5	360	0.1 - 0.5
Bidireccional 	Beta H	12.5	730	3 - 6
	Beta Na	12.5	730	3 - 6
Bidireccional 	ZSM-5 H	75	420	7 - 12
	ZSM-5 Na	15	430	7 - 12

La caracterización eléctrica de las muestras se realizó de acuerdo al procedimiento de la Sección II.1.2.6 (p.76). Siendo materiales de propiedades densiométricas bajas y similares, se estableció un peso de 200 mg de muestra ya deshidratada a 400 °C para la realización de las medidas. Se aplicó al pistón una presión de 9 bares (13.86 GPa, Tabla 4) y se procedió a medir los perfiles I-V. Tras las medidas se midió el grosor de pastilla alcanzado, comprobándose que en todos los casos se alcanzaron grosores similares de 400 µm con un error de ± 20 µm.

Siendo el grosor fijo, y el área la indicada en la Sección II.1.2.3 ($A=1,267 \text{ cm}^2$) el volumen de las pastillas estudiadas fue similar. Así, y únicamente con fines comparativos, en el presente estudio se contrastan directamente las curvas I-V dado que todas las muestras comparten un volumen similar siendo inmediato y proporcional el transformar estas curvas a densidad de corriente. La Figura 33 muestra el aspecto tras la finalización del experimento de una pastilla del material zeolítico NaY (2.7 Si/Al) donde se observa la consistencia y homogeneidad alcanzada.

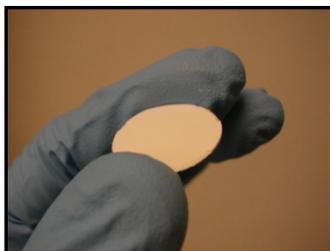


Figura 33. Imagen de una pastilla del material NaY tras la realización de la medida.

Inicialmente se estableció la reproducibilidad y la fiabilidad de las medidas. Para ello se prepararon varias celdas de zeolita NaY (Si/Al 2.7) y se midió su perfil I-V varias veces. Los datos obtenidos se presentan en la Figura 34-i los cuales proporcionan de forma visual una idea clara de la reproducibilidad de nuestro sistema (comparación entre las curvas a-d). La Figura 34-i muestra también el comportamiento característico de las zeolitas en comparación con otros óxidos amorfos.

Las curvas I-V de la zeolita NaY presentan dos regímenes: a voltaje bajo la zeolita es básicamente un material aislante, mientras que se observa un segundo régimen a partir de un voltaje de ruptura donde la conductividad aumenta notablemente. En este aspecto, el comportamiento de las películas de NaY (Si/Al 2.7) es similar al de un semiconductor.

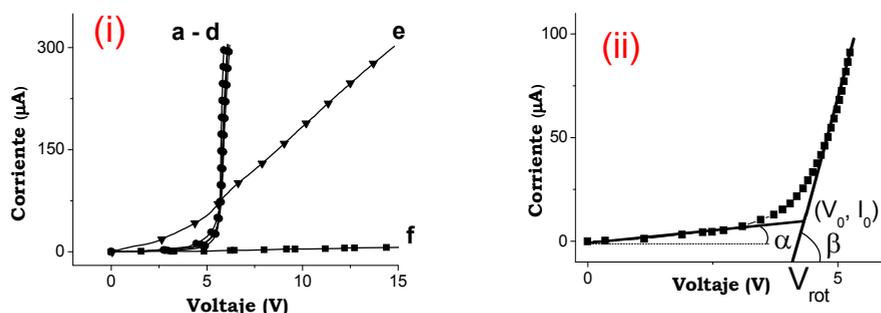


Figura 34. (i) Gráfica I-V comparando el comportamiento semiconductor de la zeolita con el comportamiento aislante de otros materiales: (a-d) NaY (Si/Al 2.7), (e) óxido de cerio y (f) sílice. (ii) Curva I-V de una zeolita NaY donde se indican los diferentes regímenes de funcionamiento y los cuatro parámetros que se emplean para caracterizar la conductividad.

Por ello se seleccionaron cuatro parámetros para la caracterización del perfil semiconductor de las zeolitas I-V que pueden verse en la Figura 34-ii:

1. La coordenada del punto de corte definido por las líneas rectas correspondiente a la linealización de los regímenes aislante y conductor.
- 2.- El voltaje de ruptura (V_{rot}).
- 3.- La pendiente de la región aislante (α).
- 4.- La pendiente de la región conductora de la curva I-V (β).

Es de suponer que el voltaje de rotura y el resto de parámetros varíen de manera significativa en función de la estructura de la zeolita y de la relación Si/Al de la red.

Mediante el sistema diseñado se midieron las diferentes zeolitas indicadas en la Tabla 5 en las que se varió el catión de compensación de carga, la estructura cristalina y la relación Si/Al de la red. La Figura 35 muestra las medidas de conductividad obtenidas con el equipo desarrollado cuando se varía la naturaleza del ión metálico alcalino (i) y las gráficas obtenidas al modificar la proporción Si/Al del retículo cristalino en una zeolita NaY (ii).

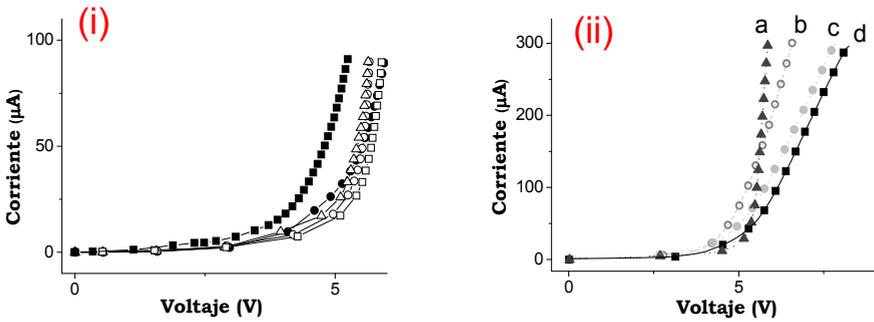


Figura 35. (i) Curvas I-V medidas para una serie de faujasitas con diferentes iones metálicos alcalinos: (●) LiY, (Δ) NaY (2.7), (○) KY, (□) RbY y (■) CsY. (ii) Curvas I-V de una serie de faujasitas que difieren únicamente en la proporción Si/Al de la estructura (a) NaY (Si/Al 2.7), (b) NaY (Si/Al 15), (c) NaY (Si/Al 20) y (d) NaX (Si/Al 1.1).

De la misma forma, mediante el equipo diseñado se estudió la influencia de la hidratación (Figura 36-i) y de la estructura cristalina (Figura 36-ii) sobre la conductividad de las zeolitas estudiadas.

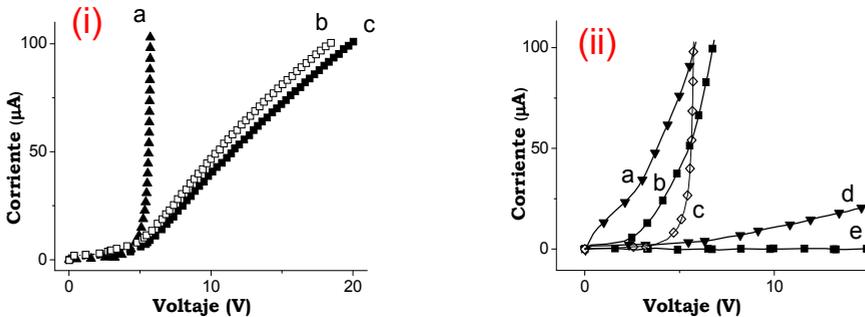


Figura 36. (i) Gráficas I-V para determinar la influencia del agua en las medidas de conductividad eléctrica: (a) NaY (Si/Al 2.7), (b) CoY hidratado (Si/Al 2.7) y (c) CoY (Si/Al 2.7) deshidratado. (ii) Conductividad eléctrica de las zeolitas ZSM-5 y mordenita en su forma H⁺ y Na⁺ comparada con el comportamiento de una zeolita NaY (a) Na ZSM-5, (b) Na mordenita, (c) NaY (Si/Al 2.7), (d) H⁺ ZSM-5 y (e) H⁺ mordenita.

Los datos de conductividad obtenidos para las zeolitas permiten extraer de las figuras anteriores los cuatro parámetros característicos anteriormente comentados. La Tabla 6 resume los valores de los parámetros de conductividad para las muestras objeto de estudio.

Tabla 6. Datos de conductividad eléctrica obtenidos de varias zeolitas que se diferencian en el catión de compensación de carga, en la estructura cristalina y en la relación Si/Al de la red. V_{rot} es el voltaje de rotura; α y β son las pendientes del régimen aislante y conductor respectivamente; (V_0, I_0) son las coordenadas del punto de corte entre los regímenes aislante y conductor. La mordenita H se comporta como un aislante.

Muestra	(V_0, I_0) (V, A)	V_{rot} (V)	$1/\tan \alpha$ ($k\Omega$)	$1/\tan \beta$ ($k\Omega$)
LiY	4.96, 17.32	4.58	473.933	13.931
NaY	5.09, 17.31	4.84	456.621	8.448
KY	5.31, 21.56	5.06	537.634	6.547
RbY	5.43, 17.85	5.25	617.283	6.529
CsY	4.14, 16.79	3.89	281.690	13.585
CoY (hidratada)	4.66, 6.74	3.92	1.176.470	155.520
Mordenita H	-	-	-	-
Mordenita Na	3.83, 10.14	3.30	505.050	38.022
Beta H	7.08, 1.17	3.31	529.100	305.810
Beta Na	6.31, 2.46	2.00	251.256	151.515
ZSM-5 H	7.54, 3.88	4.80	2.083.333	480.769
ZSM-5 Na	2.83, 27.21	1.63	92.506	43.103

III.1.3. Parámetros influyentes en la conductividad de las zeolitas objeto de estudio.

III.1.3.1. Cati3n compensaci3n. Conductividad i3nica.

Es destacable que la forma prot3nica (HY) (Figura 36-ii) muestra un comportamiento diferente y es, en general, mucho menos conductora que la serie de faujasitas intercambiadas alcalinas. Esto no es sorprendente considerando que el enlace del prot3n con la red cristalina en el punto Br3nsted es fundamentalmente covalente y no puramente i3nico como en el caso de los iones met3licos alcalinos. Por consiguiente, los resultados medidos para la zeolita prot3nica comparados con los obtenidos para las zeolitas intercambiadas (Figura 35-i) indican que el fen3meno de conductividad el3ctrica observado es, fundamentalmente, un fen3meno de migraci3n i3nica. Por otro lado, en la Figura 35-i se observa que mientras las gr3ficas $I-V$ para las zeolitas intercambiadas con Na^+ , K^+ y Rb^+ son

muy similares, el comportamiento de LiY y CsY es significativamente diferente. LiY presenta una pauta más resistiva con una diferencia de pendiente entre el régimen conductor y aislante de sólo 34 veces. En el otro extremo, CsY es la zeolita más conductora y exhibe un punto de rotura de 3.89 V, siendo éste un voltaje significativamente más pequeño que en el caso de las demás faujasitas.

Una suposición razonable para explicar la aparición de un voltaje de rotura y el aumento de la conductividad eléctrica tras éste es que el potencial de rotura es el valor de potencial umbral para vencer la atracción electrostática de cada ión en la posición cristalográfica de equilibrio. A potenciales superiores al de rotura, los iones son móviles y pueden migrar de sus posiciones cristalográficas definidas. Así, este voltaje de rotura proporciona información cuantitativa sobre la intensidad de la interacción entre la estructura de aluminosilicato de la zeolita y el catión de balance de carga.

III.1.3.2. *Relación Si/Al.*

Con respecto a la influencia de la relación Si/Al en la estructura, la serie de zeolitas estudiada poseen en común la misma estructura y naturaleza del catión de balance de carga, pero que difieren en la proporción de Si/Al en el rango de 1.1-20. El contenido en aluminio es un parámetro importante puesto que controla la densidad de cargas negativas en la estructura, el número de cationes por celda unidad y, por lo tanto, el espaciado catión-catión y la energía de las barreras de potencial para el salto de iones. Los resultados obtenidos en la Figura 35-**i** cuyos parámetros comparativos quedan reflejados en la Tabla 6 muestran que la relación Si/Al de la zeolita influye significativamente en el comportamiento eléctrico de la zeolita. Particularmente notable es la variación abrupta entre el régimen aislante y conductor de la zeolita NaY (Si/Al 2.7). De estos datos se deduce que puede haber una relación Si/Al óptima, donde la densidad de iones por celda unidad y la fuerza

de la interacción entre la red y el catión de compensación presenten un balance adecuado que maximice el paso de corriente en el régimen conductor.

III.1.3.3. *Contenido de agua.*

Uno de los objetivos del equipo de medida desarrollado es el control de la hidratación con el fin de obtener resultados reproducibles. Con el fin de evaluar la influencia de la hidratación y justificar así, por otra parte, la necesidad de un sistema que permita el control de estos parámetros se realizó un experimento en el que se preparó una zeolita Y intercambiada con cobalto.

Es bien sabido que los iones de cobalto encapsulados en el interior de la zeolita exhiben visualmente color azul o rosa dependiendo de su estado de hidratación.^[2] Por esto se realizaron dos medidas de la zeolita Y conteniendo iones cobalto encapsulados en su interior. En una de ellas la zeolita estaba hidratada (color rosa) y en la otra la zeolita había sido previamente deshidratada a 200°C durante 2h y aplicación de vacío dinámico y presentaba color azul. Para la comparación se añadió la gráfica de NaY (Si/Al 2.7). Las gráficas de conductividad *I-V* presentadas en la (Figura 36-i) muestran como la presencia de agua adsorbida no afecta de manera importante al perfil de la gráfica *I-V*, disminuyendo únicamente de forma suave la conductividad eléctrica de la película de zeolita hidratada. Es más, parece que las rectas de conductividad son paralelas, por lo que sus pendientes son prácticamente idénticas.

Por lo tanto, en este caso el efecto del contenido en agua no es tan grande como el de otras variables, como la naturaleza del catión de balance de carga o la estructura de la zeolita. Con respecto a la Figura 36-i y, en especial, a la gran diferencia observada entre las gráficas *I-V* de NaY (Si/Al 2.7) y CoY, la explicación más probable para la mayor conductividad eléctrica de NaY (2.7) podría ser la mayor densidad de carga del ión Co^{2+} , que determina que su interacción con el retículo cristalino sea más fuerte siendo así menor su movilidad

comparada con la de los iones Na^+ y con la del resto de iones metálicos alcalinos. Se comprobó mediante análisis espectroscópico y fotoelectrónico de rayos X, al observar los picos de cobalto, que este elemento está prácticamente ausente de la superficie externa de la zeolita CoY, lo que descarta la presencia de óxidos de cobalto en la superficie externa de la zeolita ya que podrían enmascarar las medidas de conductividad. Otras especies de cobalto, particularmente los óxidos, son bastante insensibles a la presencia de humedad comparadas con los iones libres. Debido a esto, todos los datos disponibles indican que la diferencia de comportamiento I/V entre NaY (Si/Al 2.7) y CoY (Si/Al 2.7) (tanto hidratado como deshidratado) refleja realmente la influencia del catión de balance de carga en la conductividad.

III.1.3.4. *Influencia de la estructura cristalina en la conductividad.*

La estructura cristalina de la zeolita es uno de los parámetros más importantes que controla el comportamiento de las zeolitas. Parece lógico esperar que también la conductividad eléctrica de las películas de zeolita dependa de la estructura cristalina. La Figura 36-ii nos muestra las gráficas de conductividad de las zeolitas mordenita y ZSM-5 en sus formas H^+ y Na^+ . Además, a efectos de establecer una comparación válida, se incluye también la gráfica de NaY (Si/Al 2.7).

De la Figura 36-ii podemos deducir tres conclusiones, la primera de las cuales es que las películas de zeolita en su forma H^+ se comportan como resistencias en vez de como semiconductores y son siempre menos conductoras que sus formas Na^+ . Esto está de acuerdo con la naturaleza covalente del enlace de los protones unidos a la red y con el carácter iónico de la interacción entre el ión sodio y la estructura, tal y como se ha discutido.

La segunda conclusión es que hay una proporción Si/Al óptima que hace que la zeolita presente la mayor conductividad: una proporción Si/Al mayor o

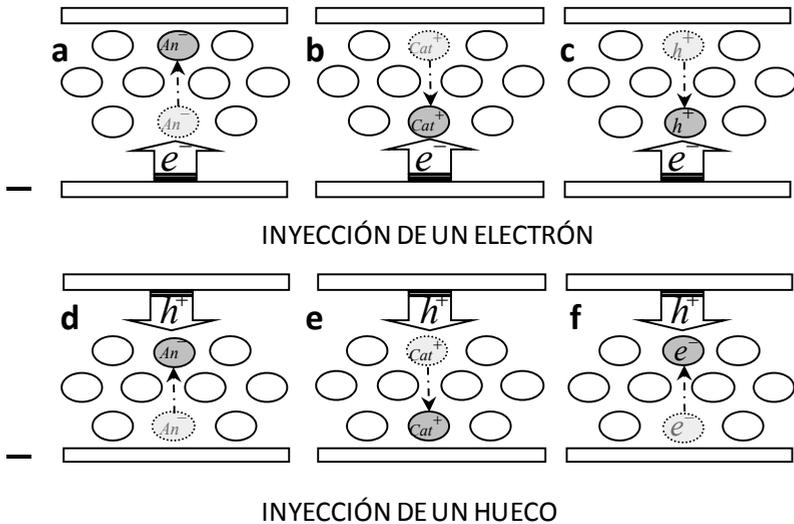
menor juega un papel negativo en la conductividad de películas de zeolita. Este valor óptimo sugiere la participación de dos factores opuestos que se contrarrestan. Así por un lado la conductividad debe aumentar al incrementarse la proporción Si/Al y por otro debe disminuir al aumentar la proporción de Si/Al. Pensamos que el primero de estos factores puede ser debido a la cantidad de iones sodio, que aumenta cuando disminuye la proporción Si/Al, lo cual aumentaría la conductividad eléctrica, mientras que el segundo factor podría ser la barrera de difusión energética que debería ser mayor al aumentar la proporción Si/Al en la estructura, dificultando la movilidad iónica. Esto podría explicarse admitiendo que la interacción entre el catión y la estructura de la zeolita aumenta en fuerza al disminuir el contenido en aluminio.

La tercera conclusión es que hay diferencias notables en la conductividad eléctrica dependiendo de la estructura de la zeolita. Aunque la razón de este comportamiento diferente todavía no está clara, hay que hacer notar que la variación en la estructura de la zeolita conlleva cambios en otros parámetros como la posición cristalográfica de los iones, el área superficial, el tamaño de partícula e incluso la proporción Si/Al en la red (ver Tabla 5). La razón de esto es que la síntesis de cada estructura de zeolita requiere una composición de gel y condiciones de síntesis particulares, dando lugar a partículas de un tamaño determinado y a unas dimensiones de poro y área superficial características.^[3] En otras palabras, cuando variamos la estructura de la zeolita, la mayoría de los parámetros físico-químicos necesariamente varía también.

En general, estos resultados permiten concluir que las faujasitas conteniendo metales alcalinos son más conductoras cuanto mayor es su contenido de Al y a medida que la relación carga/radio del catión disminuye.

III.1.4. Mecanismo de conducción eléctrica en zeolitas

Con respecto al mecanismo de transporte de carga a través de la película de zeolita se pueden proponer diversas posibilidades, incluyendo migración iónica, transporte de huecos o electrones o una combinación de todos estos. El Esquema 10 resume las propuestas de conducción en las películas de zeolita. Electrones y huecos serán creados cuando la diferencia de potencial entre los electrodos sea suficientemente elevada para iniciar un proceso redox y vendrán acompañados de una redistribución de los cationes de compensación de carga.



Esquema 10. Diferentes posibilidades para la conducción eléctrica intrazeolítica desde los electrodos externos al interior de la zeolita. Arriba: un electrón entra en la zeolita acompañado de una redistribución de aniones (a), cationes (b) o huecos (c). Abajo: la inyección de un hueco viene acompañada por una reorganización de aniones (d), cationes (e) o electrones (f) para mantener la electronegatividad de la partícula.

Con respecto a la estructura de la zeolita, la inyección de carga desde los electrodos externos hacia el interior de la película vendrá acompañada de una reorganización de los cationes de balance de carga móviles en la superficie externa y dentro de los microporos, por lo que la movilidad de los iones de la zeolita es un factor importante que debe tener lugar simultáneamente a la inyección de huecos y

electrones. Con respecto al transporte de carga en el interior de la partícula de zeolita, existen varios precedentes de los grupos de Mallouk, Dutta y Kochi, entre otros, que han explicado con detalle las migraciones de carga intracristalina.^[4-10] Además, los mecanismos de migración de carga han sido discutidos por Bedouhi et al.,^[11-12] Rollison et al.^[13-14] y nosotros^[15-16] en el contexto de la observación de respuesta electroquímica de los huéspedes incorporados en el interior de zeolitas. Nuestras medidas de conductividad eléctrica no nos permiten distinguir los diferentes mecanismos de transporte de carga indicados en el Esquema 10. La distinción entre huecos positivos o electrones negativos en el mecanismo de transporte de carga se podría llevar a cabo aplicando el efecto Hall, basado en los efectos del campo magnético que desvían los transportadores de carga en función de que estos sean positivos o negativos.

III.2. Determinación de la conductividad en materiales mesoporosos estructurados.

En el apartado anterior se ha comentado la conductividad iónica de las zeolitas. En la presente sección se describen las medidas de conductividad eléctrica de diferentes óxidos mesoporosos periódicos obtenidos por autoensamblaje de nanopartículas de óxido de estaño como unidad primaria constitutiva.

El SnO₂ es el óxido metálico con propiedades conductoras más ampliamente utilizado.^[17] El material objeto de estudio se preparó efectuando la hidrólisis del tetracloruro de estaño en condiciones de pH y temperatura controladas para dar lugar a nanopartículas de SnO₂ con una distribución entre 2 y 5 nm. Estas nanopartículas de SnO₂ han sido empleadas en combinación con tetraetil ortosilicato (TEOS) y en presencia de bromuro de cetil trimetil amonio (CTABr) como agente director en la formación de dos sólidos mesoporosos mpSnO₂-100 y mpSnO₂-50 (mp indica que son mesoporosos mientras que el número indica el porcentaje en peso de SnO₂).

Dado el interés del grupo en la utilización de este tipo de materiales en dispositivos electroluminiscentes se realizó la polimerización in situ de poli (1,4-dimetoxi-p-fenilenvinileno) (PPV) en el interior de los canales del material mpSnO₂-100. Nos referiremos a este material como PPV@mpSnO₂-100. El proceso de síntesis se describe en la sección experimental, (§VII.1.2, p.201). La Tabla 7 muestra las propiedades de porosidad de los materiales estudiados, mientras que la Figura 37 muestra imágenes de los materiales estructurados donde se observa la presencia de porosidad. Es en estos canales donde posteriormente se acomodará el polímero conductor del tipo polifenilenvinileno.

Tabla 7. Datos de composición y porosidad de los materiales utilizados en el presente estudio.

	Agente director de estructura	Relación SnO ₂ /TEOS (% peso)	Tamaño de poro Å	Área superficial m ² x g ⁻¹
preSnO ₂	-	100/0	-	40
mpSnO ₂ -50	CTAB	50/50	33	357
mpSnO ₂ -100	CTAB	100/0	37/78	94
MCM-41	CTAB	0/100	32	986

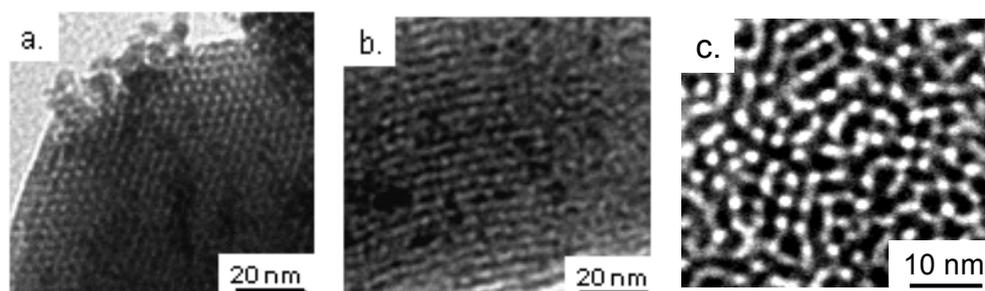


Figura 37. Imágenes de TEM mostrando vistas frontal (a) y paralela (b) de los mesoporos del material mpSnO₂-50 y la estructura de tamaño de poro homogénea del material mpSnO₂-100 (c).

Siguiendo el procedimiento de medida que se ha comentado en el punto II.1.2.6 y en la sección experimental en detalle (§VII.1.4, p.202), en la siguiente

tabla se detallan las distintas medidas realizadas para cada una de las muestras objeto de estudio con el fin de obtener el volumen de pastilla resultante y la densidad de los materiales sometidos a 9 bares de presión equivalentes a 13.86 GPa (Tabla 4, p.74). Estos datos son necesarios para establecer la conductividad eléctrica de cada una de las muestras.

Tabla 8. Relación de muestras estudiadas y volumen y densidad de las pastillas caracterizadas.

MUESTRA	Grosor (cm)	Peso (g)	Volumen (cm ³)	Densidad (g/cm ³)
SnO ₂ @25°C	0.042	0.140	0.053	2.611
SnO ₂ @400°C	0.052	0.140	0.067	2.109
mpSnO ₂ -100/A@200°C	0.0443	0.156	0.056	2.758
mpSnO ₂ -100/B@25°C	0.054	0.153	0.069	2.219
mpSnO ₂ -100/C@300°C	0.0358	0.100	0.045	2.188
mpSnO ₂ -50/A@25°C	0.059	0.100	0.075	1.327
mpSnO ₂ -50/B@300°C	0.052	0.850	0.066	1.280
PPV@mpSnO ₂ -100@100°C	0.0397	0.770	0.051	1.519

III.2.1. Factores que influyen en la conductividad de materiales mesoporosos estructurados basados en nanopartículas de estaño.

Se estudió la influencia sobre la conductividad de los parámetros externos y de la composición de los materiales de la Tabla 8.

III.2.1.1. Hidratación y reproducibilidad.

La Figura 38-i muestra la conductividad del material mpSnO₂-50 hidratado y sin hidratar comparado con el mpSnO₂-100 conteniendo PPV. La Figura 38-ii muestra el efecto del agua sobre el material mpSnO₂-100. En ambas Figuras se observa un cambio de resistividad más acusado para voltajes bajos que para voltajes altos donde la resistividad tiende a ser independiente de la hidratación. Las propiedades del mesoporoso mpSnO₂-100 conteniendo PPV aumenta su resistividad a valores comparables a los del material del 50% de estaño. Además la comparación de dos muestras diferentes y deshidratadas del mesoporoso 100% de

estaño (Figura 38-ii, gráficas b y c) muestra la reproducibilidad del sistema de caracterización.

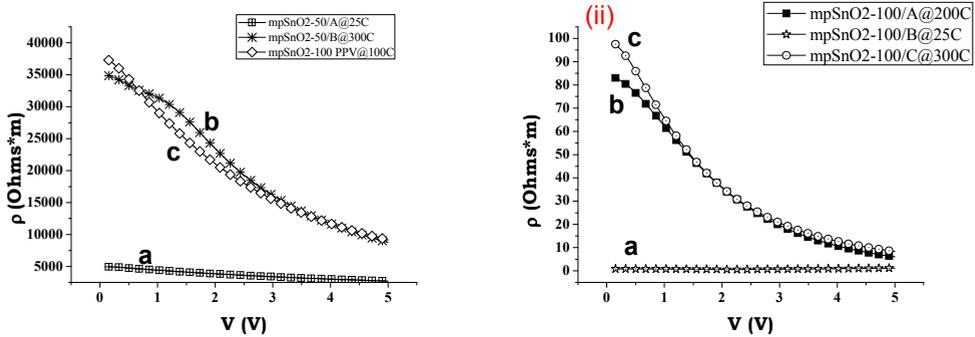


Figura 38. (i) Gráficas de resistividad del material mpSnO₂-50 a) hidratado, b) deshidratado a 300°C comparadas con PPV@mpSnO₂-100 deshidratado a 100°C (c). (ii) Gráficas de conductividad del mpSnO₂-100. a) Muestra hidratada. b) Muestra A deshidratada a 200°C. c) Muestra B deshidratada a 300°C.

III.2.1.2. Influencia de la composición del material.

El conjunto de medidas de conductividad llevadas a cabo con el dispositivo de medida comentado anteriormente en ausencia de humedad se presentan en la Figura 39.

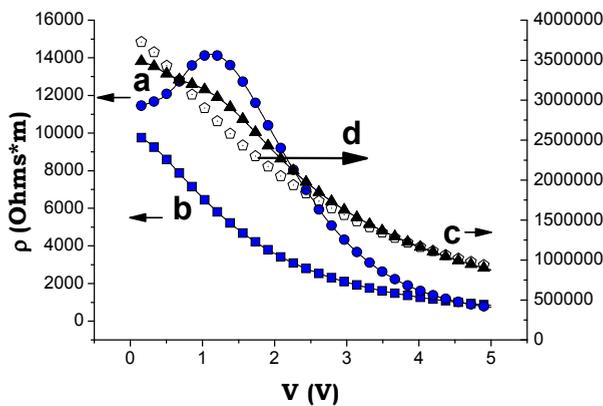


Figura 39. Gráfica de resistividad frente a voltaje de las nanopartículas preSnO₂ (a), y los materiales porosos mpSnO₂-100 (b) mpSnO₂-50 (c) y PPV@mpSnO₂-100 (d)

registradas a vacío en el dispositivo de medida tras deshidratación a 400 °C durante 1 h. Se debe tener en cuenta las diferentes escalas empleadas en las distintas curvas.

Los datos obtenidos muestran que el material mpSnO₂-100 posee una conductividad 9 órdenes de magnitud mayor que la de la muestra de sílice MCM-41 que es un material aislante. Se observa en la Figura 39 que la sílice introducida en la síntesis junto a las nanopartículas de SnO₂ juega un papel negativo en la conductividad eléctrica como se deduce del hecho de que el material mpSnO₂-50 presenta una conductividad 3 órdenes de magnitud inferior a la de mpSnO₂-100.

Por otra parte se observa que la conductividad del material mesoestructurado mpSnO₂-100 es superior al que exhiben las nanopartículas de SnO₂ usadas como unidades primarias en la síntesis del mesoporoso pero sin haber sido estructuradas. Estos resultados sugieren que el ordenamiento espacial de las nanopartículas que es el origen de su mayor área superficial y porosidad (ver Tabla 7) es también el parámetro que determina una mayor conductividad eléctrica en el material.

Por otra parte, el hecho de que la conductividad del mesoporoso PPV@mpSnO₂-100 disminuya a los valores correspondientes al mesoporoso mpSnO₂-50 nos indica que conductividad electrónica queda impedida cuando las cadenas poliméricas llenan los vacíos internos de los mesoporos.

Como se ha indicado en el capítulo de objetivos la determinación de la conductividad eléctrica en sólidos particulados requiere del diseño y la construcción de equipos de medida específicos que tengan en cuenta las particularidades de estos materiales. Especialmente importante es poder realizar medidas en condiciones de presión y humedad controlables y reproducibles. En el presente capítulo se ha aplicado con éxito el equipo de medida descrito en el capítulo II para determinar conductividad en materiales que presentan transporte iónico (zeolitas) o conductividad electrónica tal como el óxido de estaño. Las medidas realizadas confirman la influencia del grado de hidratación de estos

materiales por lo que es necesario eliminar el agua de los materiales para obtener resultados reproducibles. Los datos experimentales obtenidos y la reproducibilidad de los mismos avalan la adecuación del equipo diseñado para llevar a cabo las medidas de conductividad de este tipo de materiales.

III.3. Referencias bibliográficas.

- [1] Kelemen, G.; Schön, G. *Journal of Materials Science* **1992**, *27*, 6036.
- [2] Verberckmoes, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Pelgrims, J.; Schoonheydt, R. A. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 15222.
- [3] Thompson, R. W. In *Molecular Sieves Vol I*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [4] Garcia, H.; Roth, H. D. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3947.
- [5] Brigham, E. S.; Snowden, P. T.; Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 8650.
- [6] Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 2879.
- [7] Yonemoto, E. H.; Kim, Y. I.; Schmehl, R. H.; Wallin, J. O.; Shoulders, B. A.; Richardson, B. R.; Haw, J. F.; Mallouk, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 10557.
- [8] O'Neill, M. A.; Cozens, F. L.; Schepp, N. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 12746.
- [9] Vitale, M.; Castagnola, N. B.; Ortins, N. J.; Brooke, J. A.; Vaidyalngam, A.; Dutta, P. K. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 2408.
- [10] Yoon, K. B.; Park, Y. S.; Kochi, J. K. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 12710.
- [11] Bedioui, F.; Roue, L.; Briot, E.; Devynck, J.; Bell, S. L.; Balkus, K. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *373*, 19.
- [12] Devynck, J.; Bedioui, F. *Journal De Physique Iv* **1994**, *4*, 131.
- [13] Rolison, D. R. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 867.
- [14] Rolison, D. R.; Bessel, C. A. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 737.
- [15] Domenech, A.; Garcia, H.; Alvaro, M.; Carbonell, E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3040.
- [16] Domenech, A.; Garcia, H.; Domenech-Carbo, M. T.; Galletero, M. S. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 562.
- [17] Exarhos, G. J.; Zhou, X. D. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7025.

CAPÍTULO IV

IV. Medidas de electroluminiscencia de materiales híbridos con emisión débil.

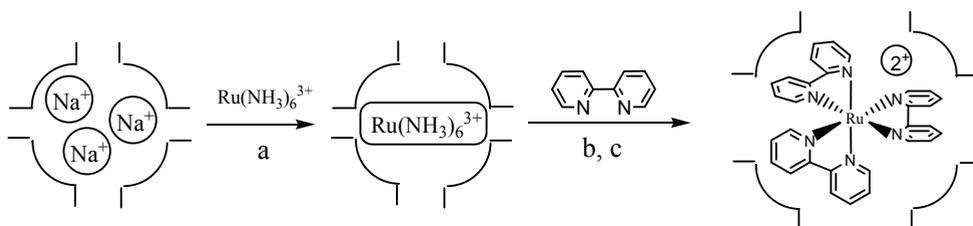
Teniendo en común el fenómeno de la electroluminiscencia en el cual se origina luz por recombinación de electrones y huecos en una capa delgada, el presente capítulo se diferencia de los siguientes capítulos en que los materiales que van a ser objeto de medida presentan una emisión electroluminiscente sumamente débil la cual no sería detectable con los equipos de rutina disponibles para medida de OLEDs. Así, para la caracterización electroluminiscente de las muestras desarrolladas por el grupo, se utilizó el equipo desarrollado y que ha sido descrito en el capítulo II.

IV.1. Medidas de electroluminiscencia de un dispositivo cuya capa activa consiste en el complejo rutenio tris-bipiridilo encapsulado en las supercajas de la zeolita Y [(Ru(bpy)₃²⁺)@zeolita Y].

Hasta la fecha anterior a la realización de la presente Tesis Doctoral no se había estudiado ningún dispositivo electroluminiscente basado en sistemas huésped-hospedador empleando zeolitas. Por ello los resultados obtenidos en esta sección abren un nuevo campo encaminado a desarrollar y aumentar la eficiencia electroluminiscente de materiales basados en zeolitas. El principal problema a superar en estos materiales es el transporte de cargas por el interior de las cavidades de la zeolita.

El material objeto de medida consiste en el complejo metálico tris(2,2'-bipiridil) rutenio (II) que se encuentra acomodado en el interior de las cavidades de la zeolita Y. El Esquema 11 muestra las varias etapas necesarias para la preparación de este complejo encapsulado en el interior de la zeolita Y. Existen en la literatura varios precedentes que han demostrado que es posible preparar este

complejo de rutenio en el interior de la zeolita mediante un procedimiento denominado “barco en botella”^[1-14].



Esquema 11. Síntesis del complejo de rutenio tris-bipiridilo encapsulado en el interior de la zeolita Y mediante el proceso de barco en botella. a) Intercambio iónico a 60 °C, 7h. b) Tratamiento térmico a 200 °C, 24h. c) Extracción sólido-líquido de manera exhaustiva.

Los datos bibliográficos proporcionan suficiente evidencia demostrando que el complejo metálico se encuentra alojado en el interior de las cavidades de la zeolita.

El material estudiado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ contiene un promedio de 0.11 complejos por supercelda determinado mediante análisis químico. De la muestra inicial se preparó otra muestra análoga donde se intercambió el catión Na^+ por el catión Cs^+ . La razón de este intercambio son los resultados mostrados en el Capítulo III donde se determinó que la presencia de Cs^+ aumentaba la conductividad eléctrica de la zeolita.

IV.1.1. Celda electroluminiscente

En vista del extenso uso del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en la preparación de celdas electroquimioluminiscentes (LEECs; Light Emitting Electrochemical Cells) estábamos interesados en establecer si es posible observar electroquimioluminiscencia en la muestra de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{zeolita}$. La electroquimioluminiscencia es una variante de la EL donde el compuesto emisor de

luz sufre a los potenciales de operación de la celda reducción (en el cátodo) y oxidación (en el ánodo), estableciendo un gradiente de concentraciones en la celda desde el ánodo al cátodo entre $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(I)}$. La emisión de luz se origina cuando una especie oxidada Ru (III) reacciona con otra reducida Ru(I) para dar dos especies Ru(II) y un fotón. Para demostrar la viabilidad de este concepto original en dispositivos LEECs, se preparó una celda consistente en una película delgada de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ entre un ánodo transparente conductor de óxido de indio (ITO) y un contraelectrodo de aluminio según la Figura 40.

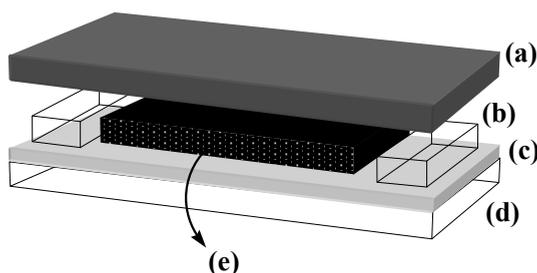


Figura 40. Partes de la celda electroquimioluminiscente que utiliza $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ como componente electroluminiscente: a) aluminio, b) sellado, c) ITO, d) vidrio, e) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$.

Una vez construida la celda electroquimioluminiscente se introdujo en el compartimento del fotomultiplicador y mediante el equipo de medida descrito en el Capítulo II se estudiaron las propiedades electroluminiscentes de las celdas ensayándose los dispositivos en corriente continua a voltajes entre 0 y 10 V.

IV.1.2. Estudio de la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica de estas celdas tras la aplicación de corriente continua exhibe una relación de intensidad frente voltaje típica de los semiconductores, con un voltaje de ruptura de 5.1 V en corriente directa (DC) (Figura 41).

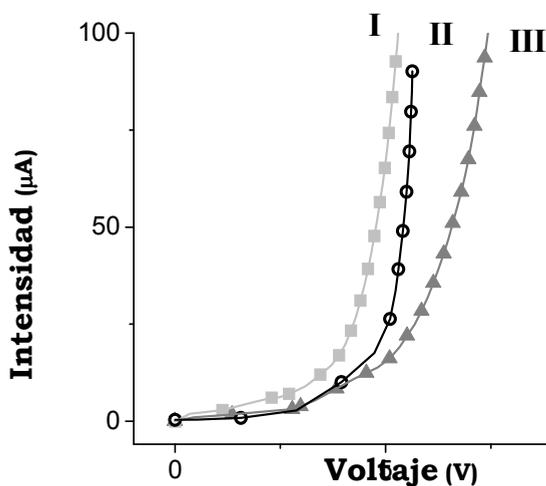


Figura 41. Comparación del comportamiento I-V para películas de: I) CsY, II) NaY, III) [Ru(bpy)₃]@NaY

La comparación entre la conductividad eléctrica de [Ru(bpy)₃]@NaY con otra muestra de NaY sin contener complejo (gráfica II, Figura 41) muestra que la última tiene mayor conductividad y menor voltaje de ruptura. Esta relación de aspecto I-V en zeolitas parece ser debida a la conductividad iónica tal y como se ha comentado en un capítulo anterior, es decir, los cationes internos migran en un campo eléctrico suficientemente elevado. Esta migración de iones es similar en [Ru(bpy)₃]@NaY y NaY, aunque, cuando el complejo de rutenio está ocluido en el interior de las cavidades de la zeolita, éstas imponen algunas restricciones sobre la movilidad de los cationes Na⁺. Esto explicaría que la conductividad de NaY sea más elevada que la de la muestra [Ru(bpy)₃]@NaY. Por otra parte, la muestra CsY presenta un voltaje de rotura menor que la de NaY.

IV.1.3. Estudio de la electroquimioluminiscencia.

No se observó emisión alguna en aquellas celdas donde no se adicionó electrolito. Es frecuente en electroluminiscencia la presencia de aditivos y

electrolitos que mejoren la inyección de huecos o electrones desde los electrodos hacia la capa activa. Puesto que en nuestros dispositivos la capa electroluminiscente está constituida por partículas de zeolita independientes sin conectividad eléctrica entre ellas es de suponer que el transporte de cargas entre las partículas esté impedido y se vea favorecido por la presencia de un aditivo transportador de huecos o electrones. Por esta razón se añadió a las capas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3@ \text{NaY}]$ polietilenglicol (PEG peso molecular medio 6000). El objetivo era que el PEG ocupara los espacios entre las partículas de zeolita, facilitando de esta manera la conductividad de huecos a través de la capa. Tras la adición de PEG fuimos capaces de observar emisión electroluminiscente proveniente del material $[\text{Ru}(\text{bpy})_3@ \text{NaY}]$. Aparentemente el PEG actúa como un polielectrolito sólido y desempeña un papel crucial en el transporte de carga entre las partículas a través de la capa de zeolitas. Este transporte de carga es necesario para que la celda LEEC funcione. El PEG es un polímero transportador de huecos cuyo mecanismo de transporte está basado en los pares de electrones solitarios de los átomos de oxígeno. Este papel del PEG como polielectrolito sólido ha justificado el uso de este polímero para otras aplicaciones en sílice y otros silicatos.^[15-17]

Para apoyar nuestra interpretación sobre el mecanismo de actuación del PEG en las celdas LEECs, se probaron otros electrolitos como alternativa al PEG, tales como la poli(acrilamida-co-2-hidroxietil acrilato) y el 1-butil-4-metilimidazolio hexafluorofosfato. Se observó que al igual que el PEG, ambos compuestos también exhiben una capacidad análoga de activar la electroquimioluminiscencia del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado en la zeolita.

La Figura 42 muestra el espectro de electroluminiscencia registrado para un dispositivo conteniendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3@ \text{NaY}]$. Esta emisión EL coincide con el espectro de fotoluminiscencia medido para esta muestra. Esta coincidencia demuestra que el estado excitado triplete del complejo de rutenio (que es la responsable de la fotoluminiscencia) es la especie que se genera en dispositivos

electroluminiscentes y es la responsable de la emisión de luz. Mediante el equipo realizado se determinó que el voltaje óptimo para la electroluminiscencia era 3 V; voltajes superiores o inferiores conducen a una disminución de la intensidad de la emisión.

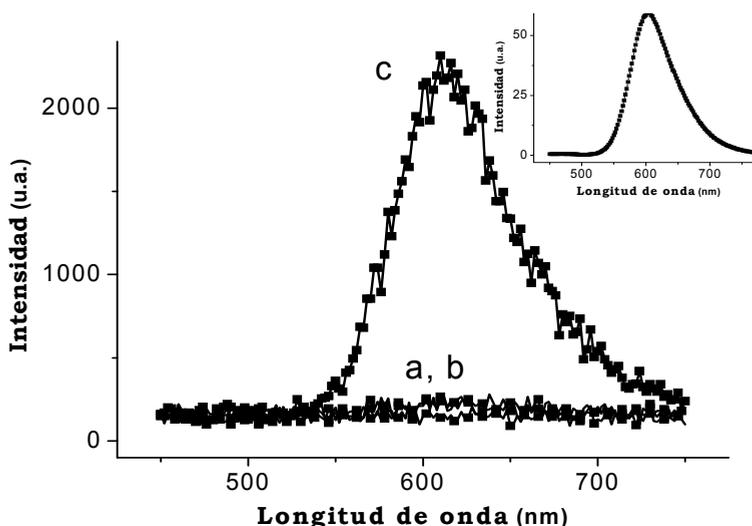
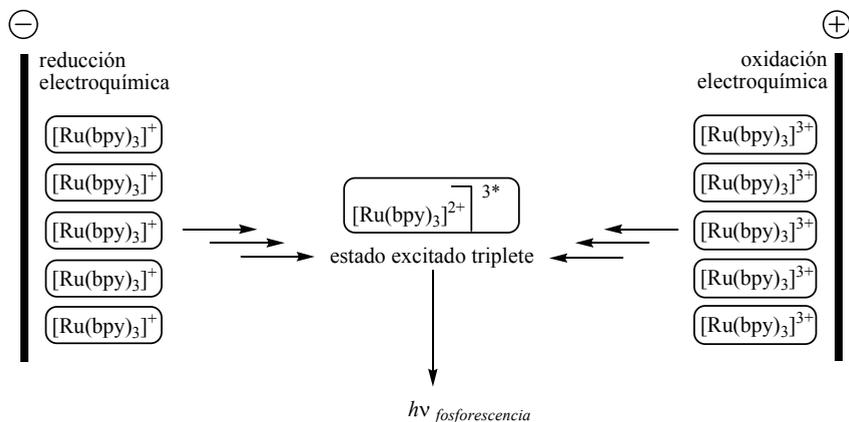


Figura 42. Gráfica de la intensidad de la luz emitida frente a la longitud de onda para una celda electroluminiscente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. Voltajes aplicados sobre la celda: a) 1 V, b) 2 V y c) 3 V. Recuadro: Espectro de fotoluminiscencia de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ ($\lambda_{\text{exc}} 470 \text{ nm}$).

IV.1.4. Mecanismo de la emisión electroquimioluminiscente.

Es muy probable que el mecanismo de electroquimioluminiscencia que opera en la celda conteniendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado en zeolita sea análogo al mecanismo propuesto para las películas finas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ puro. Este mecanismo se basa en la oxidación electroquímica del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ cerca del ánodo y la reducción electroquímica de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ en las proximidades del cátodo.^[18-20] Se produce así un gradiente de concentraciones $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ a lo largo del espesor de la capa. El estado excitado triplete es generado en la región intermedia como consecuencia de la aniquilación entre un catión $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y un complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (Esquema 12).



Esquema 12. Mecanismo propuesto para la emisión electroquimioluminiscente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@NaY$. En las inmediaciones de los electrodos se genera un gradiente de concentraciones entre las especies oxidada y reducida del complejo de rutenio. El colapso entre los iones $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ da lugar a la emisión de luz proveniente del estado excitado triplete en el interior de la capa delgada del material.

Se configuró el equipo de medida para la adquisición de la luminiscencia del dispositivo LEEC fijando el monocromador a 610 nm y aplicando un voltaje continuo de 3 V sobre la celda. La señal de intensidad luminosa muestra un periodo inicial de crecimiento rápido hasta alcanzar un régimen estacionario donde la intensidad luminosa se mantiene estable por periodos de tiempo superiores a 45 minutos. Ciclos de interrupción de voltaje y re-encendido dan lugar a una rápida desaparición y reaparición de la emisión electroluminiscente, recuperándose la intensidad luminosa anterior al apagado del dispositivo. El perfil temporal de la emisión puede observarse en la Figura 43.

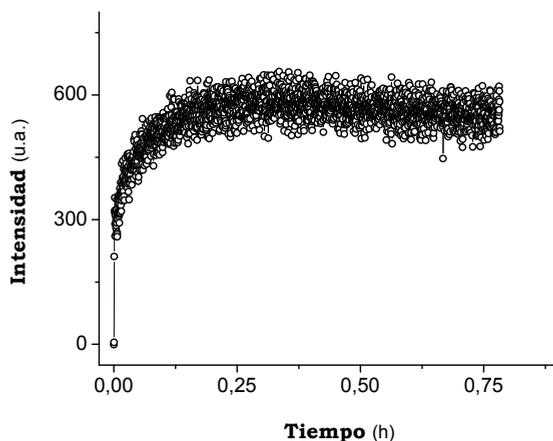


Figura 43. Intensidad de luz emitida a $\lambda_{\text{max}}=610$ nm frente al tiempo de funcionamiento para una celda electroluminiscente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+ @ \text{NaY}$.

La existencia de una etapa inicial de aumento gradual de la intensidad de emisión se encuentra suficientemente documentada en dispositivos LEECs basados en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y ha sido explicada considerando que en el interior de la celda se produce la generación gradual de un gradiente de concentración de la especie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ que va decayendo desde el ánodo hacia el interior de la película mientras que de igual manera se forma en el cátodo otro gradiente de concentración de la especie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ que va decayendo hacia el centro de la capa delgada. La formación de estos gradientes requiere de un tiempo tras el encendido de la celda hasta alcanzar concentraciones estacionarias que son las que emiten la máxima intensidad luminosa. Por analogía con el mecanismo electroquimioluminiscente de capas nanométricas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ puras, nosotros proponemos que los mismos procesos redox están ocurriendo en el interior de los microporos de las zeolitas con la generación electroquímica de especies $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ las cuales son equivalentes a huecos y electrones respectivamente.

En apoyo de nuestra propuesta cabe mencionar que la respuesta electroquímica de huéspedes encapsulados en el interior de zeolitas está bien

documentada y ha sido objeto de numerosos estudios y aplicación en campos tales como catálisis, sensores, dispositivos de almacenamiento de carga, etc.^[11,21-23] Por otra parte, la oxidación/reducción electroquímica de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado en el interior de zeolitas fue publicada hace algún tiempo.^[24-25]

Puesto que el fenómeno de la electroquimioluminiscencia requiere el transporte de electrones y huecos por el interior y exterior de las partículas de zeolita donde se aloja el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, era razonable esperar que cambiando la naturaleza del catión de compensación de carga fuese posible modificar la eficiencia de la celda LEEC. De hecho se observó que la eficiencia de electroquimioluminiscencia aumentó al doble cuando el catión Na^+ es reemplazado por el catión Cs^+ . La Figura 44 muestra los espectros de electroquimioluminiscencia de la celda de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$ registrados a diferentes voltajes con el equipo que se ha comentado en la sección anterior. Además el recuadro de la Figura 44 presenta una comparación entre muestras de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. Estas medidas, recogidas mediante el equipo diseñado, permiten estimar que la celda de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$ posee una luminancia de 0.4 cd/m^2 y una eficiencia de conversión eléctrica de $2.5 \text{ lumen} \times \text{W}^{-1}$.

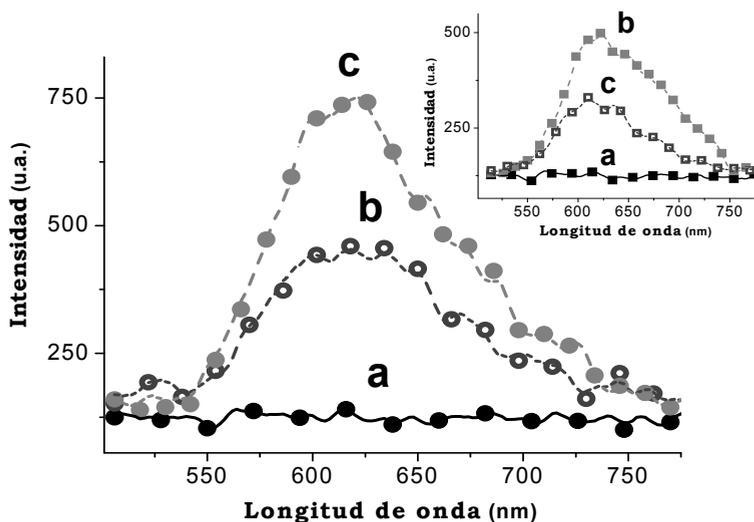


Figura 44. Intensidad de luz emitida frente a la longitud de onda para la celda electroquimioluminiscente de [Ru(bpy)₃]@CsY. Voltajes aplicados a la muestra: a) 0 V, b) 3 V sin deposición de calcio y c) 3 V después de la deposición de calcio y tras 24 horas de estabilización. Recuadro: Intensidad de luz emitida frente a la longitud de onda para la celda electroluminiscente de [Ru(bpy)₃]@zeolita: a) [Ru(bpy)₃]@CsY a 0 V, b) [Ru(bpy)₃]@CsY a 3 V y c) [Ru(bpy)₃]@NaY a 3 V.

Siguiendo las estrategias previamente descritas para favorecer el transporte de cargas por el interior de las partículas de zeolita mediante aditivos, procedimos a llevar a cabo la deposición de calcio metálico sobre muestras de zeolita conteniendo [Ru(bpy)₃]²⁺. La deposición de películas metálicas es un procedimiento común para aumentar la eficiencia de celdas electroluminiscentes al promover la inyección de huecos en la capa activa.

Se observó que mientras la deposición por vapor de calcio sobre una superficie de vidrio produce un espejo metálico que resulta inmediatamente oxidado cuando es expuesta a la atmósfera, la sublimación de calcio sobre las muestras [Ru(bpy)₃]@NaY y [Ru(bpy)₃]@CsY no da lugar a la formación de una película con apariencia especular, lo que sugiere que los átomos de calcio han difundido por el interior de los microporos de la zeolita.

La influencia beneficiosa de la deposición de calcio en la operación de la celda electroquimioluminiscente se manifestó por un incremento de la eficiencia de emisión. Así, como muestra la Figura 44 la deposición de calcio aumenta al doble la emisión proveniente del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$. Un efecto análogo se observa cuando se deposita calcio sobre la muestra de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$.

El efecto del calcio sobre las zeolitas es aún más destacable cuando se considera que la muestra ha estado expuesta a la atmósfera, y que las medidas de electroquimioluminiscencia se efectuaron 24 horas después de dicha exposición.

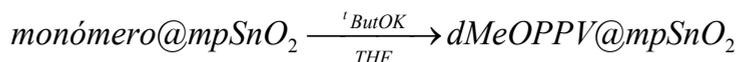
IV.2. Medidas de electroluminiscencia de un material híbrido mesoporoso de óxido de estaño estructurado conteniendo el poli(1,4-dimetoxi-p-fenilvinileno) como compuesto electroluminiscente.

Una de las posibles aplicaciones de los materiales mesoporosos conductores sería su empleo en dispositivos EL. En este tipo de dispositivos un polímero conductor podría estar incorporado en los canales de una matriz porosa lo que por un lado permitiría el transporte de cargas con los electrodos externos y el polímero conductor y por otro presentaría la ventaja de aumentar la estabilidad química del polímero conductor debida a la protección de las paredes de la matriz frente al ataque de reactivos externos.

En el capítulo anterior se han comentado las propiedades conductoras de materiales mesoporosos estructurados basados en nanopartículas de óxido de estaño como unidades primarias. Este material poroso puede servir como matriz donde incluir un polímero electroluminiscente del tipo polifenilvinileno.

Así se procedió a preparar el polímero conductor poli(1,4-dimetoxi-p-fenilvinileno) (dMeOPPv) en el interior del material mesoporoso mpSnO_2 -100. El proceso de inclusión del polímero en los canales del material se realizó mediante polimerización “in situ” del compuesto 2,5-bis-(clorometil)-1,4-

dimetoxibenceno mediante el uso de K^tBuO.^[26] El Esquema 13 ilustra el proceso de obtención de la muestra.



Esquema 13. Proceso de polimerización in situ del polímero conductor del tipo polifenilvinileno en el mesoporoso estructurado de estaño.

La formación de este polímero se demuestra por espectroscopia óptica donde se observa que el material mpSnO₂-100 conteniendo el polímero conductor presenta una banda a 480 nm debida a la absorción óptica del polímero y que está ausente en la matriz mesoporosa. Los análisis de combustión establecen que el contenido del polímero en el material es del 12 % en peso.

A efectos de comparación se preparó de forma análoga un material similar donde el mismo polímero conductor se encuentra incorporado en un material mesoporoso puramente silíceo (MCM-41) que es conocido por ser aislante eléctrico. Con estos materiales “*composites*” (polímero orgánico con componente inorgánico) formados por el huésped mesoporoso (mpSnO₂-100 o MCM-41) se prepararon dos celdas EL cuya configuración fue FTO/Composite/Al. Los beneficios de la conductividad eléctrica del material mesoporoso conductor mpSnO₂-100 frente a la sílice aislante MCM-41 se ponen de manifiesto por el hecho de que únicamente para este material se observó emisión electroluminiscente a voltajes inferiores a 10 V DC. La Figura 45 presenta los espectros de EL a 7 V para estos dos materiales composites. Se observó que el voltaje de encendido de la emisión para el polímero conductor encapsulado en mpSnO₂-100 fue de 4V y que la intensidad de esta emisión crece en el rango de voltaje entre 4 y 10 V

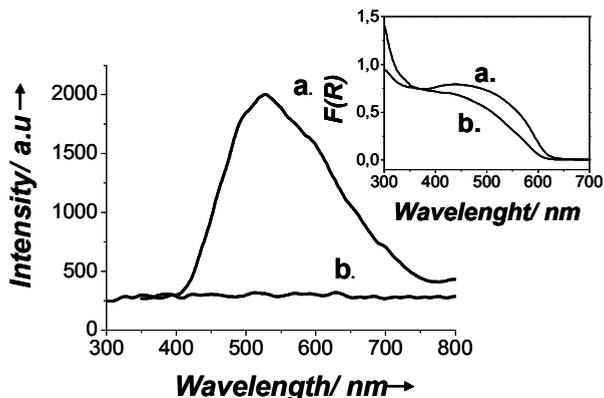


Figura 45. Espectro electroluminiscente de poli (1,4-dimetoxi-p-fenilvinileno) incorporado en mpSnO₂-100 (a) y MCM-41 (b) a 7 V. El recuadro muestra el espectro óptico de reflectancia difusa del poli(1,4-dimetoxi-p-fenilvinileno) en mpSnO₂ (a.) y preSnO₂ (b).

En conjunto, los datos presentados en este capítulo demuestran que existen materiales novedosos que exhiben una emisión EL notablemente inferior a la de los dispositivos electroluminiscentes pre-comerciales cuya intensidad es superior a 50 cd/m² y que el equipo de medida que se ha preparado en el Capítulo II es adecuado para la caracterización LIV de este tipo de emisiones considerablemente menos intensas.

IV.3. Referencias bibliográficas.

- [1] Alvaro, M.; Corma, A.; Ferrer, B.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Peris, E. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 2142.
- [2] Brigham, E. S.; Snowden, P. T.; Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 8650.
- [3] Corma, A.; Diaz, U.; Ferrer, B.; Fornes, V.; Galletero, M. S.; Garcia, H. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1170.
- [4] Das, S. K.; Dutta, P. K. *Langmuir* **1998**, *14*, 5121.
- [5] Dutta, P. K.; Turbeville, W. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 9410.
- [6] Freeman, D. C.; Stamires, D. N. *Journal of Chemical Physics* **1961**, *35*, 799.
- [7] Garcia, H.; Roth, H. D. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3947.
- [8] Gratzel, M. *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 8.
- [9] Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 2879.
- [10] O'Neill, M. A.; Cozens, F. L.; Schepp, N. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 12746.
- [11] Rolison, D. R. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 867.
- [12] Verberckmoes, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Pelgrims, J.; Schoonheydt, R. A. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 15222.
- [13] Vitale, M.; Castagnola, N. B.; Ortins, N. J.; Brooke, J. A.; Vaidyalingam, A.; Dutta, P. K. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 2408.
- [14] Yonemoto, E. H.; Kim, Y. I.; Schmehl, R. H.; Wallin, J. O.; Shoulders, B. A.; Richardson, B. R.; Haw, J. F.; Mallouk, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 10557.
- [15] Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1417.
- [16] Aranda, P.; Darder, M.; Fernandez-Saavedra, R.; Lopez-Blanco, M.; Ruiz-Hitzky, E. *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 104.
- [17] Jeffrey, K. R.; Wiczorek, W.; Raducha, D.; Stevens, J. R. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 7474.
- [18] Handy, E. S.; Pal, A. J.; Rubner, M. F. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3525.
- [19] Rudmann, H.; Rubner, M. F. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4338.
- [20] Rudmann, H.; Shimada, S.; Rubner, M. F. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4918.

- [21] Rolison, D. R.; Bessel, C. A. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 737.
- [22] Domenech, A.; Formentin, P.; Garcia, H.; Sabater, M. J. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 574.
- [23] Domenech, A.; Garcia, H.; Domenech-Carbo, M. T.; Galletero, M. S. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 562.
- [24] Briot, E.; Bedioui, F.; Balkus, K. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *454*, 83.
- [25] Rong, D. T.; Hong, H. G.; Kim, Y. I.; Krueger, J. S.; Mayer, J. E.; Mallouk, T. E. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, *97*, 237.
- [26] Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 402.

CAPÍTULO V

-Esta parte de la tesis se realizó en el Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems IPMS de Dresde en la división de Materiales Orgánicos y Sistemas dirigida por el Dr. Christian May bajo la tutela del Dr. Michael Hoffmann.

-Se agradece la posibilidad de la estancia y del uso de sus instalaciones y dispositivos para la realización de esta parte de la tesis doctoral.

V. Modelado mediante SPICE de paneles grandes de OLEDs dedicados a iluminación general.

Como se ha venido comentando desde la introducción, la presente tesis doctoral tiene dos partes diferenciadas cuyo nexo en común es el fenómeno de la electroluminiscencia. En los capítulos anteriores se han descrito dispositivos de medida que han sido diseñados y realizados para llevar a cabo medidas de conductividad y electroluminiscencia de materiales innovadores que poseen aún baja eficiencia de emisión. En el presente capítulo y en el siguiente se describe la parte de la tesis doctoral que trata de elaborar distintos modelos mediante SPICE que permitan la reproducción del comportamiento electroluminiscente y térmico de dispositivos OLEDs preindustriales para iluminación general. El disponer de una herramienta de simulación que reproduzca el funcionamiento de estos dispositivos permitirá la posterior realización de simulaciones predictivas que servirán para entender aquellos parámetros que limitan la homogeneidad luminosa en este tipo de paneles.

Las celdas y paneles utilizados en esta parte de la tesis doctoral han sido preparadas en una línea de producción preindustrial en el instituto tecnológico Fraunhofer IPMS de Dresde. Por las características de la línea, que se encuentra muy próxima a una línea de producción industrial real, la operación de la misma es llevada a cabo por personal especializado dedicado exclusivamente a la manipulación de la misma. Por otra parte, además de que los dispositivos han sido construidos por personal ajeno a la presente tesis doctoral en una línea de producción automatizada localizada en un espacio limpio, debido a motivos de propiedad intelectual tampoco la composición y componentes exactos de las celdas utilizadas nos son totalmente conocidos. Sin embargo, el hecho de que la naturaleza de los compuestos activos, naturaleza de los aditivos y composición de capas no sea de dominio público, no disminuye el interés ni impide la elaboración

de modelos que permitan reproducir los parámetros eléctricos y de temperatura de estos dispositivos. Así resulta obvio que dispositivos OLEDs preparados con otros componentes o con otra configuración exhibirán un comportamiento diferente pero que también podría ser modelado siguiendo la presente metodología. Es aquí donde entra en juego la flexibilidad del modelo realizado, puesto que con un breve estudio de las propiedades de Luminosidad (L), Corriente (I), Voltaje (V) y Temperatura (T) de pequeñas celdas referencia, debería ser posible extrapolar los datos obtenidos a OLEDs de mayor área como son los empleados en iluminación general, no siendo necesario el conocer la estructura de capas, los grosores o las propiedades electrónicas de los materiales. De esta forma, el modelo de simulación seguiría siendo válido independientemente de la composición interna de los OLEDs estudiados.

Inicialmente en el presente capítulo se detallarán las características de los paneles y celdas referencia objeto de estudio. Posteriormente se describirá el modelo eléctrico que persigue describir el comportamiento del panel en términos de luminosidad y flujo de corriente y el modelo térmico basado en las ecuaciones de transmisión de calor. Asimismo se indicará la forma de implementación en el entorno de simulación eléctrica SPICE y cómo combinar ambos comportamientos (eléctrico-térmico) en un entorno puramente eléctrico.

Para la obtención del modelo y para su validación será necesario obtener datos experimentales en condiciones de operación de varios dispositivos de este tipo con el fin de obtener los parámetros de entrada al modelo. El conjunto de técnicas y procedimientos necesarios para obtener este conjunto de parámetros y las medidas experimentales con las que se validará el modelo se incluyen en el Capítulo VII (Procedimientos Experimentales) de la presente tesis. Mediante este conjunto de parámetros y medidas experimentales, en el Capítulo VI se validarán los modelos y se emplearán estos modelos para simular y predecir el comportamiento de dispositivos donde se hayan optimizado las prestaciones de

homogeneidad luminosa de los mismos en base a cambios de diseño y condiciones de operación. De lo que se trata es de poseer capacidad predictiva que permita mejorar y optimizar el diseño y las prestaciones de dispositivos OLEDs preindustriales dedicados a iluminación.

Por otro lado, conviene mencionar que los modelos Eléctrico-Térmicos que se describen en el presente capítulo son en sí mismo resultados de la presente tesis. Estos modelos junto a los procedimientos de extracción de datos de entrada al modelo a partir de ensayos realizados en dispositivos reales forman parte de un trabajo original en el que se partió prácticamente de cero. En particular, tal como se ha descrito, en el modelo se ha incluido la temperatura en cada zona del OLED como un parámetro clave que determina la distribución de luminosidad del dispositivo no habiéndose encontrado precedentes significativos de modelos parecidos en la literatura. Sin embargo y con el fin de mejorar la legibilidad de la presente tesis doctoral, se optó por presentar inicialmente el modelo, para ofrecer los resultados de la simulación en el Capítulo siguiente.

V.1. Celdas electroluminiscentes objeto de estudio.

En la presente tesis doctoral se han utilizado dos tipos diferentes de celdas fabricadas en el centro de investigación IPMS de Dresde. Paneles grandes de OLEDs blancos de dos tamaños (150x150mm y 200x200mm) enfocados a iluminación y celdas referencia de menor tamaño formadas por 4 cuadrantes (4Q) de diferentes áreas fabricadas con la misma configuración y estructura de capas que los paneles grandes. Estas celdas referencia (4Q) son aptas para el estudio de las propiedades intrínsecas L-I-V-T de cada combinación de capas al no sufrir los problemas asociados al escalado a superficies mayores (inhomogeneidades en la deposición, presencia de agujeros, caída de tensión en los electrodos, etc.). En la Figura 46 se pueden ver las fotografías de los dos tipos de celdas utilizadas.

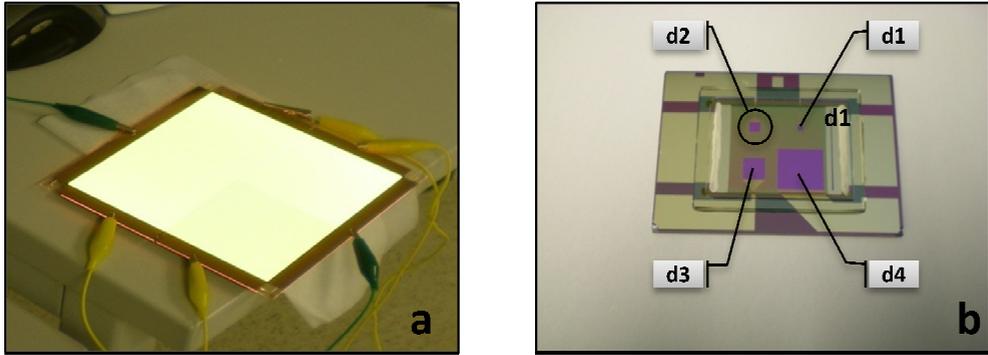


Figura 46. Dispositivos estudiados. a) panel grande para iluminación general. B) Celda referencia de 4Q (d1-d4).

Con el fin de obtener datos suficientes para la evaluación del modelo, en la presente tesis doctoral se han estudiado cuatro configuraciones diferentes de capas y dos tamaños de paneles. En concreto se han utilizado tres paneles grandes de 150x150mm (SA, SB, y SC) y dos de 200x200mm (LA, LM). Para cada panel estudiado existe una celda referencia de composición idéntica que se utilizará para el estudio de las propiedades del OLED, la notación que se seguirá para las celdas referencia será anteponiendo Ref al nombre del panel OLED (ej. RefSA, RefSB etc.).

Mediante el estudio de diferentes tamaños y composiciones se pretende demostrar como el modelo desarrollado y el método o protocolo de extracción de parámetros elegido es totalmente independiente tanto de la composición interna del OLED como del tamaño final del panel a simular. También se pretende confirmar cómo diferentes composiciones de capas, incluso para tamaños de panel idénticos ofrecen resultados experimentales completamente diferentes para una misma corriente y modo de alimentación, adaptándose el modelo en todos los casos al funcionamiento de los diferentes paneles estudiados.

V.1.1. Fabricación de los dispositivos.

Los dispositivos precomerciales objeto de modelado que han sido empleados en la presente tesis doctoral han sido fabricados en el Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) en Dresden, uno de los centros punteros en la investigación de OLEDs. La división encargada de la fabricación de los dispositivos utilizados en la presente tesis fue el COMEDD “Center for Organic Materials and Electronic Devices Dresden”.

Este departamento cuenta para la fabricación de los dispositivos con una habitación limpia de 900 m² en la que se ubica el sistema de fabricación en línea VES400 de Applied Films. Este sistema está operado por personal especializado y consta de once cámaras de deposición: una para el atacado de los sustratos de ITO; dos cámaras de deposición física de vapor PVD para la deposición de ITO y Al; dos fuentes de evaporación para el Yb y el Mg; y 12 fuentes de evaporación de materiales orgánicos.

La fabricación en línea permite la realización de dispositivos de gran calidad y reproducibilidad. Entre las ventajas de este procedimiento se encuentran: Gran homogeneidad de las capas ($\leq \pm 5\%$); elevada utilización del material ($\geq 50\%$); preparación de estructuras OLEDs complejas (elevado número de capas, y dopado in situ de los materiales) así como la posibilidad de fabricar dispositivos de hasta 370x470mm con una alta productividad y un mínimo de manipulación manual. La estructura de fabricación en línea puede observarse en la Figura 47.

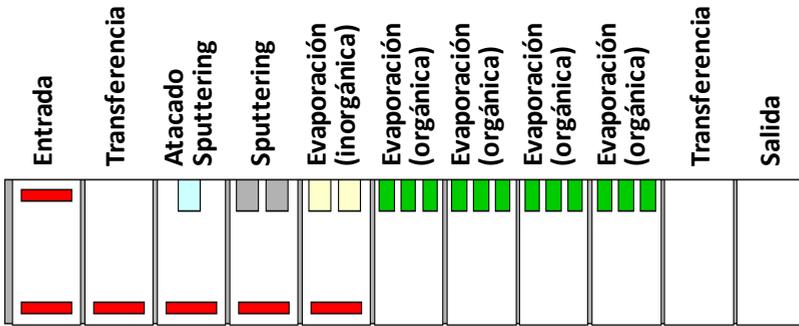


Figura 47. Sistema en línea VES400 de Applied Films para la fabricación de dispositivos OLEDs instalado en el IPMS.

Los paneles de iluminación y los sustratos referencia 4Q fueron fabricados en el sistema en línea de la Figura 47. Los sustratos de vidrio se disponen en un soporte vertical (Figura 48) en un área de trabajo sellada (glove box). Este soporte tiene capacidad para 4 paneles grandes (Pos 1-4) y tres celdas referencia de 4Q (Pos 5-7). A continuación se introduce el soporte con los sustratos en el sistema de deposición en línea en un raíl que se desplaza por cada una de las cámaras del sistema en línea de la Figura 47 donde existe un alto vacío. Mediante diferentes máscaras opacas se realiza la deposición de cada una de las capas. En general la secuencia de deposición es:

- 1.-Deposición del ITO, 2.- Deposición de los contactos. 3.- Capa de pasivación resistiva. 4.- Deposición(-es) orgánica(-s). 5.- Deposición del cátodo.

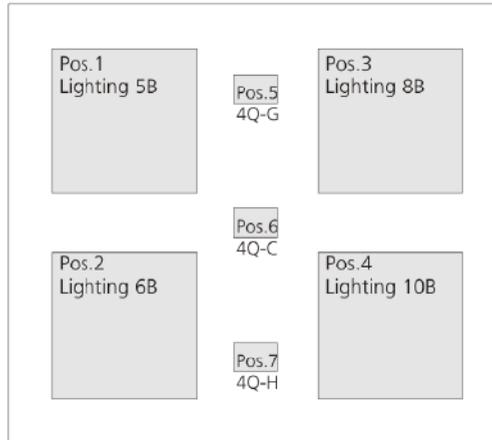


Figura 48. Posición de los sustratos en el soporte vertical del sistema en línea.

La composición de los OLEDs para iluminación general se basa en el concepto de Novaled de tecnología PIN-White, que consiste en la inclusión de una capa transportadora de huecos dopada tipo “P”, una capa intrínseca emisora “I” (puede ser un emisor dopado) y una capa transportadora de electrones con dopaje tipo “N” según la Figura 49.

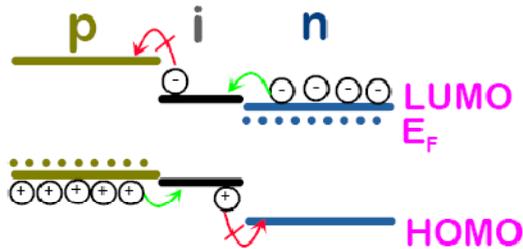


Figura 49. Concepto de tecnología PIN de Novadle basado en el dopado de las capas inyectoras de huecos y electrones.

Para la emisión del blanco se usa el sistema de Kodak de emisión singlete de dos colores (combinación de azul y amarillo).

Es necesario destacar que la composición y estructura de las capas de los OLEDs utilizados en la presente tesis no es relevante en cuanto a que nuestro modelo no considera cómo afecta esta estructura al comportamiento del dispositivo

excepto para el grosor y el material de ánodo y cátodo utilizados. Entendemos que diferentes estructuras se comportarán de forma diferente y que para su simulación posteriormente bastaría con adaptar los parámetros de entrada a los valores nuevos que correspondan a los dispositivos objeto de estudio.

V.1.2. Diseño de las celdas.

V.1.2.1. Diseño de los Paneles de iluminación.

En este estudio se han utilizado dos tamaños diferentes de paneles grandes de OLED de dimensiones externas 150x150x0.7 mm y de 200x200x0.7 mm. Los paneles están divididos en 4 cuadrantes idénticos que disponen de un único ánodo y un cátodo común conformando 4 OLEDs que pueden ser alimentados de forma individual. El área correspondiente a cada cuadrante es de 41.124cm² para los paneles pequeños y de 68.65cm² para los grandes. El ánodo híbrido formado por ITO (Indium Tin Oxide) y barras de cobre que sirven para disminuir la resistencia laminar del ITO, se encuentra soportado sobre un sustrato de vidrio. A continuación se disponen las capas activas orgánicas y el cátodo de aluminio. Todo el conjunto queda sellado con resina epoxi mediante una cubierta de vidrio conformando una cavidad intermedia de 0.39 mm de grosor que se rellena con nitrógeno. Además, y para preservar aún más el material orgánico del contacto con agentes externos como pueden ser la humedad y el oxígeno, la cubierta de vidrio cuenta con 9 láminas absorbentes de CaO adheridas en su superficie. El diseño y las dimensiones de estos paneles puede verse en la Figura 50.

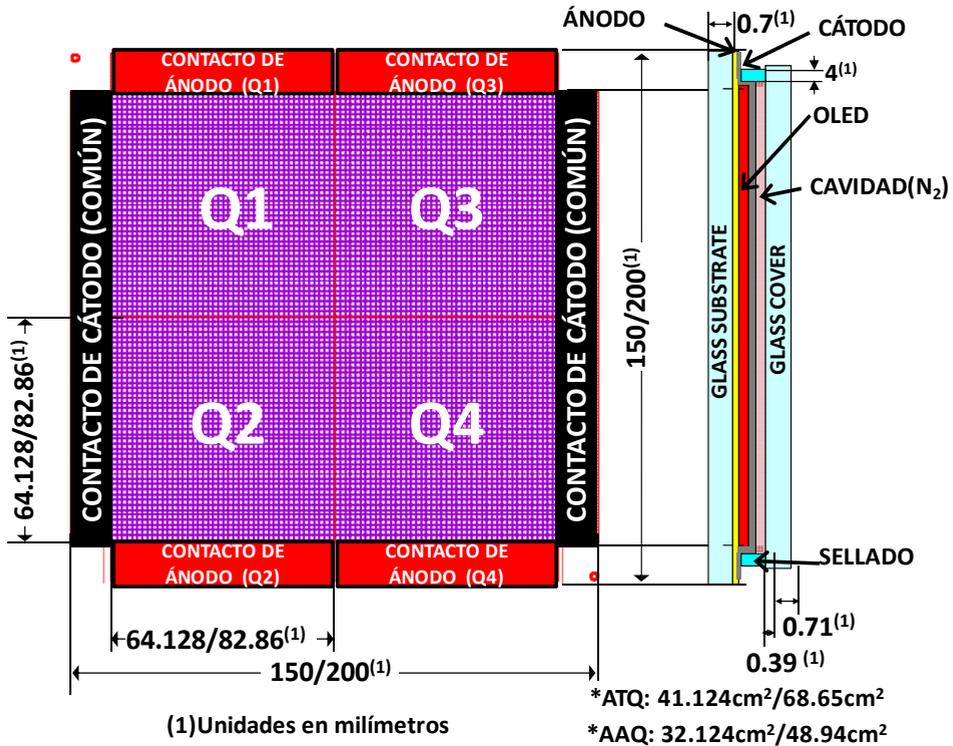


Figura 50. Estructura y dimensiones de los paneles de 150x150mm/200x200mm. *A efectos de la simulación se ha calculado el área total por cuadrante (ATQ) y el área activa por cuadrante (AAQ).

Como ya se comentó en la introducción, uno de los problemas importantes en la aplicación de los OLEDs en iluminación consiste en disponer de una inyección de corriente homogénea en grandes superficies. La gran resistencia laminar de los sustratos de ITO ($R_{shITO}=30 \Omega/\text{sq}$, dato del fabricante) conduce a grandes caídas de tensión en el ánodo de los OLEDs de gran superficie. Por ello, y para mejorar la distribución lateral de corriente, el ITO se encuentra reforzado por una rejilla de cobre con el fin de reducir su resistencia laminar efectiva.^[1-3] La Figura 51 muestra la estructura de barras metálica comentada superpuesta a un sustrato de ITO.

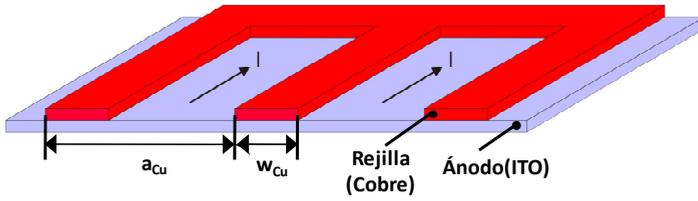


Figura 51. Detalle del sistema de barras de cobre para la mejora de la distribución lateral de corriente.

Esta rejilla tiene una anchura de $200 \mu\text{m}$ (w_{Cu}), una altura de $1 \mu\text{m}$ y se encuentra rodeada de una capa de pasivación de $50 \mu\text{m}$ por cada lado para evitar el cortocircuito eléctrico. Se encuentra superpuesta al ITO de 90 nm de espesor (Figura 51) que posee una resistencia laminar de $30 \text{ m}\Omega/\text{sq}$, dividiendo cada cuadrante en 26×26 pequeñas áreas activas para los paneles de $150 \times 150 \text{ mm}$ y en 44×44 pequeñas áreas para el caso de los paneles de $200 \times 200 \text{ mm}$. La Ecuación 12 muestra el cálculo de la nueva resistencia laminar del ITO tras la aplicación del sistema de barras de cobre a partir de las dimensiones de la Figura 51.

$$\frac{1}{R_{sh,ano}} = \frac{1}{R_{sh,ITO}} + \frac{1}{\frac{a_{Cu}}{w_{Cu}} \cdot R_{sh,Cu}} \Rightarrow R_{sh,ano} \cong \frac{a_{Cu}}{w_{Cu}} \cdot R_{sh,Cu}$$

Ecuación 12. Obtención de la nueva resistencia laminar tras la aplicación del sistema de barras de cobre sobre el ITO.

Donde R_{sh} es la resistencia laminar del ánodo (ano), del ITO y del cobre (Cu). De esta forma se mejora la homogeneidad, la eficiencia energética (al ser menor la potencia disipada en el ánodo) y la durabilidad del dispositivo (al disminuir los gradientes de temperatura). La rejilla metálica si bien aumenta la conductividad del ánodo, provoca que el área efectiva de cada uno de los cuadrantes quede reducida a 32.067 cm^2 para los paneles grandes y a 48.94 cm^2 según lo indicado en la Figura 50.

La resistencia laminar de los ánodos de ITO modificado de los paneles fue determinada por medidas independientes en el IPMS de Dresden mediante medidas

a 4 puntos existiendo dos versiones V1 y V2 según la estructura de la rejilla metálica.

Siendo 0.35 Ohms/sq para los paneles de tipo V1 (SA y SB), 0.62 Ohms/sq para el panel V2 de numeración SC y 0.47 para el panel de 200x200 mm LA.

V.1.2.2. *Diseño de las celdas referencia (4Q)*

Estas celdas referencia (4Q) se emplearon para la extracción de la característica electroluminiscente en función de la temperatura y para el estudio del efecto de la deposición. Los dispositivos presentan un área total de 50x35 mm². Constan de 4 diodos (D1, D2, D3 y D4) de áreas activas diferentes, un cátodo común de 500 nm de Yb con acceso por ambos laterales del dispositivo a través de un puente de ITO y cuatro ánodos individuales acabados en contactos de cobre según la Figura 52. Los tamaños de las superficies activas de estos diodos se dan en la Tabla 9.

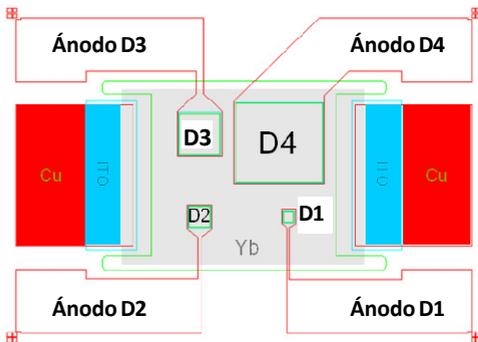


Tabla 9. Áreas de las zonas activas de los cuatro diodos del sustrato referencia 4Q

Diodo	Área activa/mm ²
D1	1.275
D2	4.977
D3	19.909
D4	79.645

Figura 52. Diseño del sustrato 4Q.

Para los estudios realizados únicamente se utilizó el cuadrante D2 de 4.977 mm². Tamaños más grandes pueden presentar inhomogeneidades en la deposición así como comenzar a acusar el efecto de la caída de tensión en el ánodo de ITO y problemas de autocalentamiento, mientras que tamaños más pequeños (D1) rozan el límite del área de detección del aparato disponible para la medida de la luminiscencia.

V.1.2.3. *Diseño del sustrato especial multidiodo.*

También se utilizó un sustrato especial (RefLM) fabricado expresamente para estudiar el efecto que tiene la deposición sobre el comportamiento de los paneles OLEDs. El sustrato RefLM se compone de 16 celdas referencia-4Q como las anteriormente mostradas fabricadas en una misma deposición y dispuestas en una matriz de 4x4 elementos con un tamaño igual y misma estructura de capas que el panel equivalente de un panel de 200x200 mm. De la misma forma en la que se fabrica un panel grande se depositaron las capas sobre este sustrato para posteriormente cortar y separar los diferentes OLEDs individuales. Dependiendo de la posición en el OLED, si la deposición de las capas orgánicas no es uniforme, el comportamiento electroluminiscente de cada diodo individual será distinto. La figura siguiente muestra la estructura de estos sustratos formados por 16 diodos individuales (4 por cuadrante).

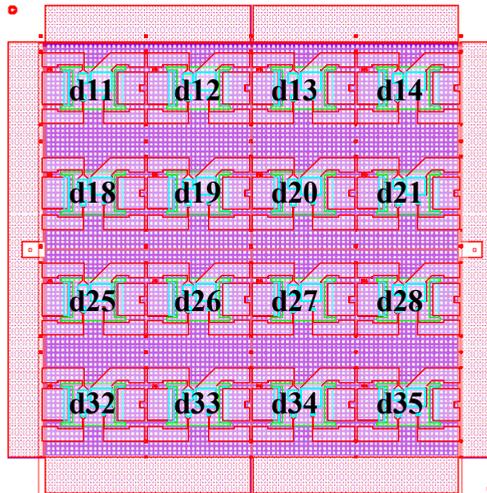


Figura 53. Sustrato formado por 16 diodos individuales (4 por cuadrante) fabricado para la comprobación de los efectos que tiene una deposición no uniforme.

V.2. Modelos realizados.

A fin de reproducir los datos experimentales de luminosidad y temperatura de los paneles OLED estudiados, en la presente tesis doctoral se han aplicado cuatro modelos de complejidad creciente. Esta evolución ha permitido llegar a proponer un modelo final que es el que mejor se ajusta al comportamiento experimental y es el que se utilizará para predecir el comportamiento de nuevos paneles OLEDs en los que se variarán ciertos parámetros constructivos. A continuación se comentarán los distintos modelos considerados.

V.2.1. Modelo Eléctrico Unidimensional.

V.2.1.1. Descripción del modelo.

Partiendo del trabajo previo realizado por el Dr. Michael Hoffman en el IPMS, el primer modelo que se consideró fue un modelo unidimensional del comportamiento eléctrico de un cuadrante de OLED que básicamente consiste en una linealización del OLED en su punto de funcionamiento. Para ello se modeló el OLED en SPICE discretizándolo mediante una batería de resistencias en cascada como la de la Figura 54. Este modelo permite cuantificar la caída de tensión que se produce a lo largo de un OLED debido a las resistencias de ánodo y cátodo y sus efectos sobre la homogeneidad de corrientes en un OLED (I_{min}/I_{max}).

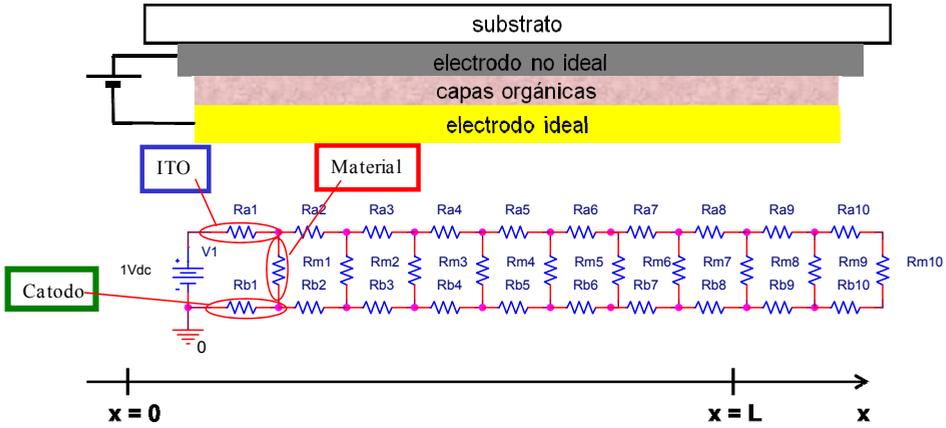


Figura 54. Esquema unidimensional de un OLED y circuito SPICE equivalente linealizado en el punto de funcionamiento.

V.2.1.2. Obtención de los parámetros de entrada.

En el modelo, las resistencias en cascada (R_{a_n}) mostradas en la Figura 54 tienen en cuenta la resistencia de la capa de ITO, las intermedias corresponden a las del material (R_{m_n}) calculadas para la resistencia que presenta el OLED en el punto de funcionamiento (linealización) y las de abajo las del cátodo metálico (R_{b_n}). Si consideramos una estructura de OLED dividida en “n” elementos unidimensionales, los valores de las resistencias de ánodo y de cátodo para la simulación serán el valor de la resistencia laminar del contacto dividido entre el número de elementos en que consideramos dividido el OLED según la Ecuación 13.

$$Ra|_{1xn} = \frac{R_{shITO}}{n}; Rb|_{1xn} = \frac{R_{shCAT}}{n}$$

Ecuación 13. Cálculo de las resistencias de ánodo y cátodo en el sistema unidimensional a partir de la resistencia laminar.

El valor de la resistencia intermedia necesario para la simulación se obtiene de la inversa de la pendiente de la curva del OLED en el punto de funcionamiento. El dato obtenido se conoce como resistencia dinámica para el caso de que las unidades fuesen Ohmios. Dado que se trata de densidad de corriente a este valor se

le ha llamado “**resistencia vertical de área**” (r) y sus unidades vienen dadas en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. La Ecuación 14 muestra la obtención de la resistencia intermedia “ R_m ” correspondiente al comportamiento del material en el modelo unidimensional donde S es la superficie del OLED considerada y n el número de elementos en que este se ha discretizado.

$$R_m|_{1 \times 10} = \frac{r}{S} \cdot n$$

Ecuación 14. Cálculo de las resistencias del material en el sistema unidimensional cuando es conocida la “resistencia vertical de área”, la superficie del OLED y el número de elementos en los que se ha dividido.

El voltaje a aplicar en el circuito (**Vdc**) será el incremento entre el punto de funcionamiento y el corte del ajuste lineal con el eje X. En la práctica es como desplazar la función linealizada en el punto de funcionamiento al origen y aplicar el incremento de voltaje. Los pasos a realizar para la obtención del valor de resistencia son los siguientes y pueden verse en la Figura 55.

- 1.- Linealización de la curva del OLED en el punto de funcionamiento.
- 2.- Cálculo del punto de intersección con el eje x (j) $V|_{j=0} = \frac{-a}{b}$.
- 3.- Cálculo del voltaje de alimentación $\Delta V = V|_{WP} - V|_{j=0}$
- 4.- Cálculo de la resistencia vertical de área: $r = \frac{\Delta V}{\Delta j} = \frac{1}{b} \Omega \cdot \text{cm}^2$

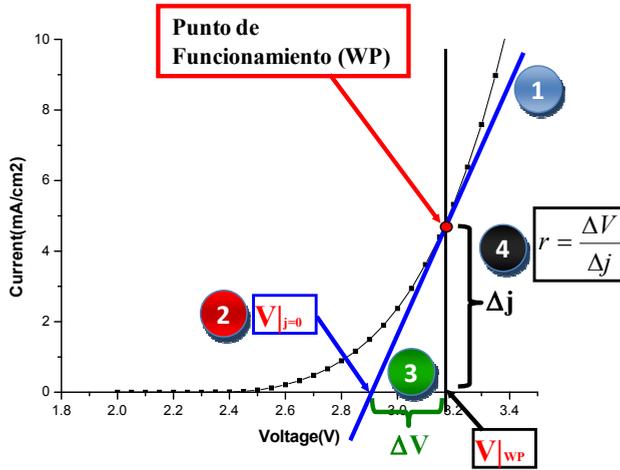


Figura 55. Procedimiento para la obtención del valor del elemento intermedio del modelo unidimensional. 1.- Linealización de la curva del OLED. 2.- Cálculo del punto de intersección con el eje x; 3.-Obtención del voltaje de alimentación. 4.-obtención del valor de Rm.

V.2.1.3. Evaluación de la homogeneidad mediante el Modelo Eléctrico Unidimensional.

Mediante este modelo se pretende observar la caída de homogeneidad en corriente que se produce por efecto de la resistencia de los contactos. Para ello la homogeneidad vendrá definida por la Ecuación 1 y se obtendrá dividiendo la mínima corriente que siempre circulará por la resistencia intermedia más alejada de la fuente de alimentación (R_{m10} en Figura 54) entre la máxima corriente que circulará por el elemento más próximo a la fuente (R_{m1}).

Para el sistema unidimensional de la Figura 54, Hoffman introdujo la siguiente ecuación que relaciona la homogeneidad en términos de corriente con la longitud del OLED (L) y un término que él llamó longitud característica (Λ) que depende de la resistencia laminar del ánodo y la “resistencia vertical de área” (r) según Ecuación 15.^[4]

$$H = \frac{j_{\min}}{j_{\max}} = \cosh^{-1} \frac{L}{\Lambda} \text{ donde } \Lambda = \sqrt{\frac{r}{R_{sh}}}$$

Ecuación 15. Ecuación que relaciona la homogeneidad en corrientes con los parámetros constructivos del OLED para el caso unidimensional.^[4]

En la Ecuación 15 se cumple que cuando la longitud del OLED “L” es igual a “ Λ ” la homogeneidad del dispositivo es del 65%. La simulación de este circuito permite comprobar la validez de la ecuación de Hoffman para el caso unidimensional. Los resultados se presentan posteriormente en el Capítulo VI (§VI.1, p.165).

V.2.2. Modelo 3D Eléctrico en Punto de Trabajo.

V.2.2.1. Descripción del modelo.

En este segundo modelo eléctrico se amplió el concepto del sistema unidimensional anterior y se implementó un sistema tridimensional formado por una matriz de resistencias cuadrada de nxn elementos para el ánodo, otra simétrica para el cátodo y una resistencia intermedia de enlace entre ambas calculada para el punto de funcionamiento del OLED (Pendiente de la recta en el punto de funcionamiento). La Figura 56 muestra la idea en la que se basa el modelo “3D Eléctrico en Punto de trabajo”.

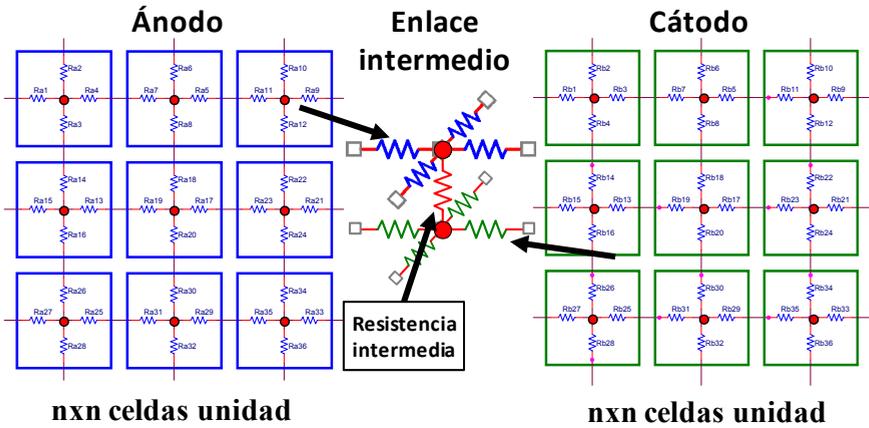


Figura 56. Modelo de las resistencias de ánodo y cátodo que tiene en cuenta las caídas de voltaje que sufre un OLED de grandes dimensiones y elemento intermedio calculado para el punto de funcionamiento del OLED.

V.2.2.2. Circuito SPICE.

Las ideas anteriores en las que se basa el modelo se implementaron en el software SPICE de la siguiente manera. Mediante el interfaz gráfico bidimensional de SPICE se introduce una estructura tridimensional emulando un sistema de elementos finitos mediante la incorporación de pequeños elementos interconectados entre sí. La implementación en SPICE se realizó por medio de celdas unitarias de tamaño n , cada una de las cuales incorpora la resistencia de ánodo, la de cátodo y la del elemento intermedio. Mediante la repetición de esta celda unidad en forma de matrices cuadradas de $n \times n$ elementos es posible la simulación en corriente y voltaje de paneles grandes de OLED. De esta forma es posible convertir una superficie grande en pequeños elementos finitos y observar así el comportamiento en cada uno de sus nodos intermedios. La Figura 57 recoge la implementación en SPICE de la celda unitaria y la forma en que se enlazan los elementos individuales para formar matrices de $n \times n$ elementos.

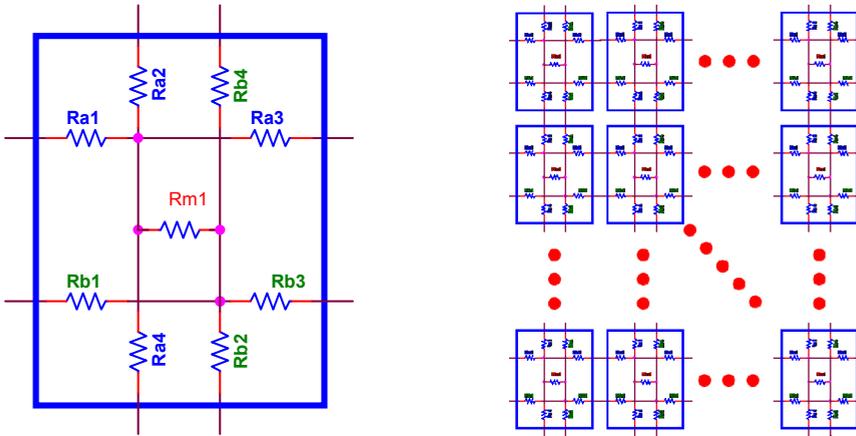


Figura 57. Celda unitaria del modelo estático 3D y forma en la que se enlazan las celdas unitarias para dividir el OLED en una matriz de nxn elementos.

V.2.2.3. Obtención de los parámetros de entrada.

En este tipo de estructuras cuadradas formadas por resistencias (ver Figura 56) y según la definición dada de resistencia laminar (§I.3.1.1, p9), el valor que se utilizará para cada una de las resistencias de ánodo/cátodo del circuito anterior será la mitad de la resistencia laminar (Rsh) correspondiente (ya que existen 2 resistencias en cada dirección por celda). Todos los valores de la simulación se introdujeron en SPICE mediante entradas por parámetros, de esta forma es posible cambiar rápidamente tanto las dimensiones de la estructura considerada, como los valores de las resistencias. A continuación se detallan cada uno de los parámetros de entrada al modelo.

V_{DC}: Es el voltaje a aplicar para la simulación, su extracción es idéntica a la realizada para el modelo unidimensional (§V.2.1.2, p.138)

Raval: ½ del valor de la resistencia de ánodo del panel a simular. Modifica todos los valores de las resistencias del ánodo del modelo (Ra).

Rbval: $\frac{1}{2}$ del valor de la resistencia de cátodo del panel a simular. Modifica todos los valores de las resistencias del cátodo del modelo (R_b).

Rmval: Este valor se calcula siguiendo el mismo procedimiento que se hizo en el caso del modelo anterior, pero tras la adaptación de las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) a curvas del tipo corriente-voltaje (I-V) a partir del área considerada de cada uno de los elementos de la simulación. La Ecuación 16 permite calcular el valor a utilizar para la resistencia del material en el punto de funcionamiento a partir del valor de “**resistencia vertical de área**” calculado en el punto anterior.

$$Rm'(\Omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{r(\Omega \cdot m^2)}{\frac{S}{n}}$$

Ecuación 16. Definición de resistencia vertical de área.

Donde r es la resistencia vertical de área, S es la superficie total del OLED a simular, y n es el número de elementos en que dividimos el OLED.

El tener los valores en corriente y no en densidad de corriente permite conocer directamente el valor de corriente total que circula por cada uno de las partes en que se dividió el OLED durante la simulación. Para las simulaciones realizadas en la presente tesis se utilizaron siempre matrices de 10x10 elementos.

Mediante la simulación del circuito anterior es posible obtener la corriente absoluta que circula por cada uno de los elementos intermedios de cada una de las celdas en que se dividió el OLED y obtener así mapas estáticos de la distribución de corrientes en un OLED.

V.2.3. Modelo 3D Eléctrico Extendido.

V.2.3.1. Descripción del modelo.

El modelo anterior supone que el comportamiento del OLED es el mismo para cualquier voltaje de entrada (linealización en el punto de funcionamiento)

cuando la realidad es bien distinta puesto que la curva del diodo es no lineal y el efecto de las caídas de tensión en las resistencias de ánodo y cátodo hace que en cada nodo tengamos un voltaje diferente. Este tercer modelo solventa las limitaciones del anterior mediante la inclusión de la característica completa del diodo. Para ello se intercambi6 el elemento intermedio resistivo por un elemento que permitiese incorporar este comportamiento. La Figura 58 presenta el esquema el6ctrico de la celda unidad en que se basa el modelo. La repetici6n de esta celda unitaria permite recrear la estructura tipo s6ndwich de un OLED.

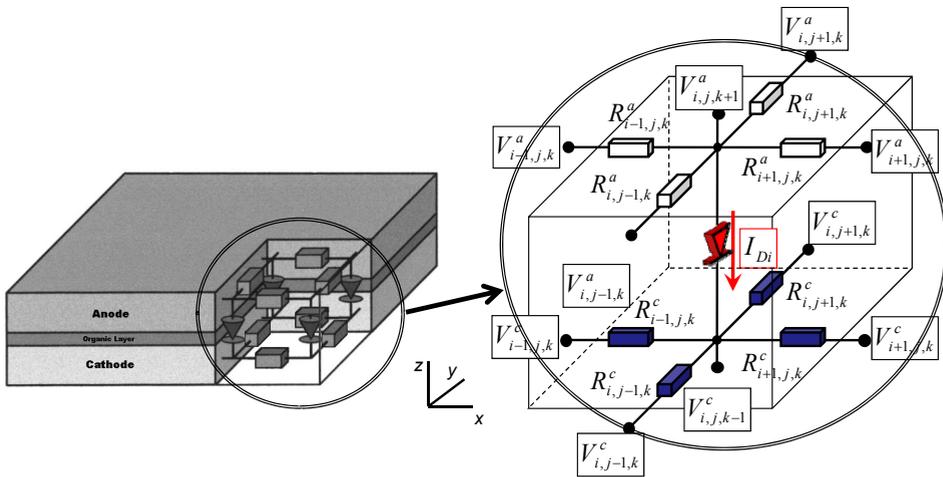


Figura 58. Celda el6ctrica unitaria en la que se basa el modelo desarrollado. Dos matrices de resistencias tienen en cuenta el comportamiento el6ctrico del 6nodo y del c6t6do y un elemento intermedio el comportamiento del diodo. La repetici6n de esta celda unitaria permite obtener una representaci6n el6ctrica de un OLED.

V.2.3.2. Circuito SPICE.

La aplicaci6n de este modelo 3D mediante el entorno de simulaci6n SPICE se llev6 a cabo mediante la utilizaci6n de una fuente dependiente de corriente “GValue” (disponible en las librerías de SPICE) donde es posible introducir una expresi6n analítica que describa la dependencia de la corriente que circula a trav6s de 6l en funci6n de su voltaje en bornes. En la Figura 59 puede verse la idea propuesta para el proceso de adaptaci6n de la curva real de un OLED referencia-

4Q al elemento intermedio “Gvalue” así como la implementación en SPICE de la celda unitaria cuyo sistema eléctrico se describió en la Figura 58 donde en azul están las resistencias de ánodo, en verde las de cátodo, como enlace el elemento intermedio “GValue” además de una fuente de tensión de voltaje “0” que es necesaria en SPICE para conocer la corriente en el elemento intermedio y poder extraer los datos posteriormente. La repetición de esta celda unidad de la misma forma que en el modelo anterior permite la recreación tridimensional del sistema eléctrico de un OLED.

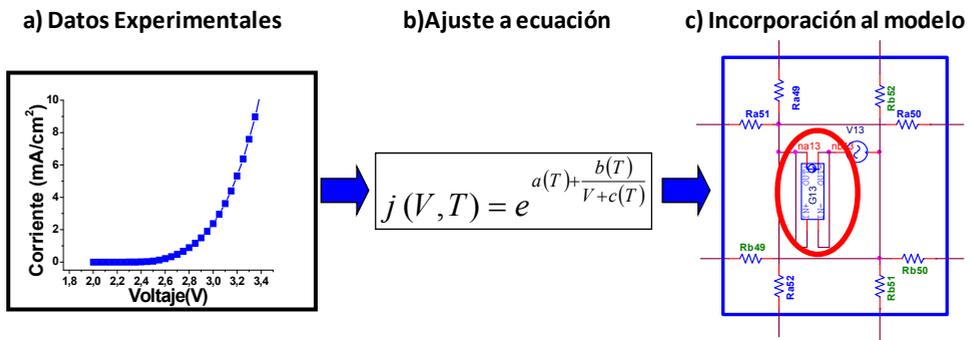


Figura 59. Proceso a seguir para la incorporación de la curva de funcionamiento del OLED en la celda unitaria del modelo eléctrico implementada en SPICE.

V.2.3.3. Obtención de los parámetros de entrada al modelo.

La ecuación que se introducirá en este elemento será la obtenida del ajuste de la curva de funcionamiento de un OLED referencia-4Q ($J=f(V)$) adaptada a corriente por unidad de área de cada una de las unidades en que se dividió el OLED ($I=f(V)$). Como ya se comentó se eligieron este tipo de celdas referencia de menor área ya que permiten una extracción más precisa de la característica V-I-L de cada conjunto de capas al no acusar los efectos de las caídas de tensión de ánodo y cátodo que si presentan paneles de mayor área. El proceso completo de extracción y adaptación de datos a ecuación de funcionamiento se encuentra descrito en detalle en la Sección VII.3.2.2 (p.142).

El resto de valores de las resistencias de ánodo y cátodo serán $\frac{1}{2}$ de las respectivas resistencias laminares al igual que se hizo en el modelo 3D estático (§V.2.2.3, p.143). Este modelo se utilizó para la simulación completa de paneles grandes de OLEDs utilizando matrices de 10x10 elementos e incluyendo la misma ecuación para todos los elementos Gvalue para el caso general.

V.2.3.4. Evaluación de los efectos de las inhomogeneidades de la deposición sobre la homogeneidad luminosa mediante el Modelo 3D Eléctrico Extendido.

Para el estudio en concreto del estudio de los efectos que provocan en la homogeneidad luminosa las inhomogeneidades en la deposición, se adaptó el modelo SPICE “3D Eléctrico Extendido” a 4 matrices de 5x5 elementos mediante la inclusión de una ecuación diferente para cada elemento como se detalla posteriormente en la Sección VI.3 (p.168).

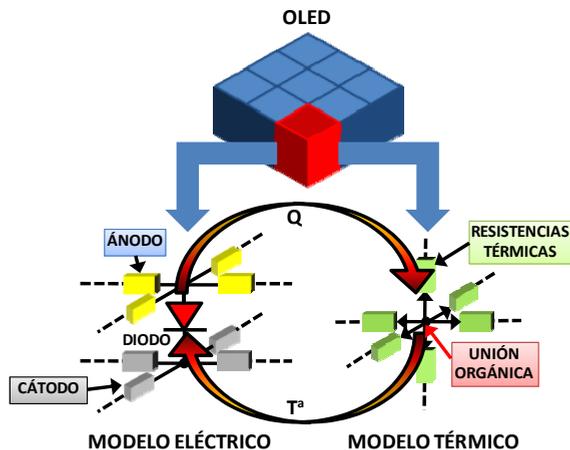
V.2.4. Modelo 3D Eléctrico-Térmico Extendido.

V.2.4.1. Descripción del modelo.

El siguiente modelo es una evolución del anterior, y es el que se utilizó para la simulación de los paneles grandes de OLEDs para iluminación. En él, además de considerarse el efecto de las resistencias de ánodo y cátodo sobre la distribución de corrientes como se describe en el modelo de la sección anterior, se incorpora como nuevo elemento la temperatura local y la transmisión de calor por conducción (mismo material) y por convección (interfaces gas-sólido) entre cada uno de los elementos en los que se considera dividido (discretización) el OLED tanto en vertical (eje z-arriba y abajo) como en horizontal (ejes x-y en las 4 direcciones). En la generación local de calor el modelo considera tanto la potencia disipada por los elementos electroluminiscentes de cada célula (diodo intermedio) como la debida al propio auto-calentamiento en las resistencias de ánodo y cátodo (calentamiento por efecto joule).

Para la incorporación de estos dos efectos de forma simultánea en SPICE se desarrollaron mediante fuentes dependientes dos matrices que en la simulación se resuelven conjuntamente. Una primera matriz tiene en cuenta el comportamiento propiamente eléctrico del modelo y es parecida a la que se desarrolló en el apartado anterior. La segunda matriz de iguales dimensiones que la de corriente (10x10) tiene en cuenta el comportamiento térmico. Esta segunda matriz a la que llamaremos “matriz térmica” recibe datos de la potencia generada en cada uno de los elementos simétricos de la matriz del comportamiento eléctrico (Calentamiento del elemento OLED y de las resistencias de ánodo y cátodo). Para la realización de esta matriz en SPICE se utilizaron los conceptos de equivalencias entre circuitos térmicos y eléctricos comentados en la Sección I.6 (p.44) del Capítulo introductorio. Así, la resolución de esta matriz térmica mediante SPICE conlleva el cálculo de las transferencias de calor en el OLED a modo de circuito eléctrico. El

Esquema 14 muestra el concepto en el que se basa el modelo.



Esquema 14. Ilustración del concepto en que se basa el modelo 3D eléctrico-térmico extendido. Para los dos parámetros considerados (eléctrico y térmico) el OLED se encuentra dividido en pequeñas celdas descritas por resistencias y diodos/fuentes de corriente. En cada paso de simulación la componente eléctrica alimenta al circuito térmico con los valores de potencia locales (Q) y el modelo térmico calcula el valor de temperatura en régimen estable y devuelve de nuevo el valor a la matriz eléctrica modificando el comportamiento del diodo.

El sistema completo funciona de la siguiente forma: En cada celda y para cada paso de simulación, el elemento diodo de la matriz eléctrica y sus resistencias de ánodo y cátodo generan un valor local de potencia eléctrica que, a modo de variable local es tomado por el elemento simétrico de la matriz de temperatura. Tras resolverse el circuito térmico en SPICE con las implicaciones de transmisión y conducción de calor lateral y vertical consideradas, la segunda matriz genera un valor de temperatura (calculado como valor de voltaje a efectos de SPICE por la analogía eléctrica-térmica considerada). Este valor de T^a se realimenta de nuevo a la matriz principal en forma de voltaje modificando de esta forma el comportamiento del elemento diodo cuya ecuación de funcionamiento responde a la relación $I=f(T^a,V)$. Este proceso iterativo se repite de forma automática hasta que se alcanza la convergencia en cuanto a simulación se refiere. A continuación se describen los dos circuitos en SPICE correspondientes a ambas matrices:

V.2.4.2. *Circuito SPICE de la matriz de comportamiento eléctrico.*

Esta primera matriz es similar a la desarrollada para el modelo 3D sin temperatura anterior. La diferencia se encuentra en el elemento intermedio “Gvalue” en el que se incluirá a modo de ecuación la dependencia en temperatura de la característica eléctrica del OLED extraída de cada una de las celdas referencias y extrapolada al área considerada siendo esta ecuación la misma para todos los elementos.

Para la obtención de la ecuación necesaria en el elemento intermedio se realizó un estudio eléctrico de la dependencia térmica de pequeñas muestras referencias-4Q idénticas en composición a los paneles estudiados. Barriendo en temperatura estos pequeños OLEDs podemos obtener conjuntos de curvas J-V para cada una de las temperaturas del ensayo. Mediante ajuste de los datos cada curva puede ser descrita por una ecuación analítica cuyos parámetros dependen de la temperatura. Si se realiza un nuevo ajuste de los parámetros calculados en cada una

de las ecuaciones analíticas es posible estimar la dependencia térmica de los nuevos parámetros mediante otra ecuación analítica que, incluida en la primera nos describiría el comportamiento completo en temperatura del OLED en forma de ecuación única. El proceso completo de la extracción de estos datos a partir de las celdas referencia-4Q queda explicado en el capítulo VII de procedimientos experimentales (§VII.3.2, p.211)

Además de la celda unitaria desarrollada para el modelo anterior, que incluye los elementos activos del OLED a modo de fuentes dependientes junto a las resistencias de ánodo y cátodo, y con el fin de afinar más la simulación, se consideraron y se modelaron también los contactos de cobre de acceso al ánodo y al cátodo que rodean cada uno de los cuadrantes considerados en la simulación (Ver Figura 60, p.150).

Los contactos de cobre se modelaron en SPICE mediante la inclusión de 10 elementos adicionales para cada uno de los contactos unidos a la matriz principal. La Figura 60 muestra una porción del modelo eléctrico completo para una matriz de 10x10 donde se aprecian en naranja el modelo de los contactos de cobre del ánodo (10x1 elementos) y del cátodo (1x10) para un cuadrante.

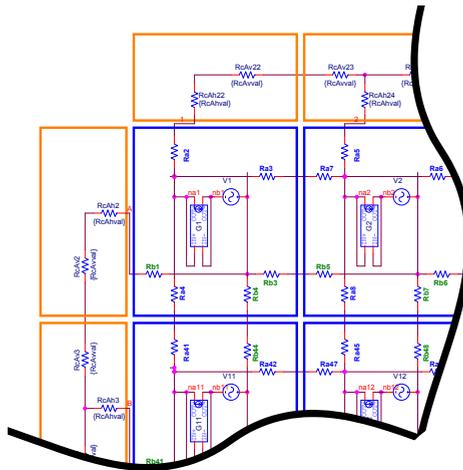


Figura 60. Porción del modelo SPICE de la matriz eléctrica de 10x10 elementos (azul) que incluye las resistencias de los contactos (naranja).

V.2.4.2.1. Parámetros de entrada al modelo eléctrico.

Los valores de las resistencias laminares de ánodo eran valores conocidos por medidas independientes en el IPMS como se detalla en la Sección V.1.2.1 (p.132) mientras que los valores de las resistencias laminares del cátodo se obtuvieron directamente de los experimentos realizados en los paneles reales que se encuentran detallados en la Sección VII.4.1 (p.233).

Al igual que en el modelo anterior, las resistencias individuales de ánodo y cátodo de cada celda del modelo se obtienen dividiendo entre 2 la resistencia laminar obtenida experimentalmente, dado que se trata de una superficie cuadrada y se utilizan dos resistencias por celda en cada dirección. Sin embargo, para obtener las resistencias que se utilizarán para modelar los contactos de cobre y dado que la superficie no es cuadrada, es necesario adaptar la resistencia a la superficie considerada y al número de elementos. La Figura 61 muestra un esquema del ánodo de un OLED dividida en $n \times n$ elementos (cubos blancos) junto con las celdas que corresponderían a los contactos (naranja).

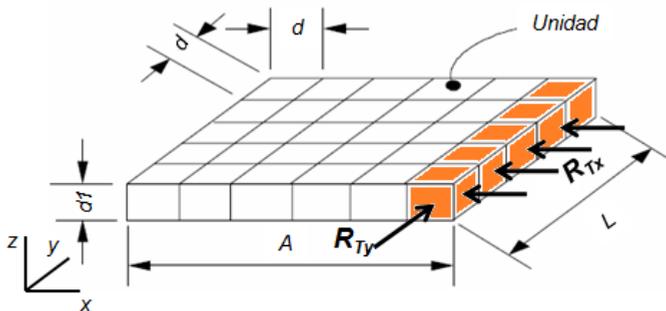


Figura 61. Esquema del ánodo o del cátodo de un OLED (celdas blancas) y sus contactos en el lateral (celdas oscuras).

El valor de las resistencias de cada una de las celdas en una dirección (x o y) se puede obtener conociendo el número de elementos resistivos del modelo en serie o paralelo, la geometría considerada y la resistividad del material. La

Ecuación 17 muestra la forma de calcular las resistencias individuales de cada una de las celdas de los contactos en naranja del esquema de la Figura 61.

$$R_{Tx} = \rho_M \cdot \frac{d}{L \cdot d_1} \rightarrow R_{xi} = \frac{R_{Tx} \cdot n_y}{2 \cdot n_x} = \rho_M \cdot \frac{d \cdot n_y}{L \cdot d_1 \cdot 2 \cdot n_x}$$

$$R_{Ty} = \rho_M \cdot \frac{L}{d \cdot d_1} \rightarrow R_{yi} = \frac{R_{Ty} \cdot n_x}{2 \cdot n_y} = \rho_M \cdot \frac{L \cdot n_x}{d \cdot d_1 \cdot 2 \cdot n_y}$$

Ecuación 17. Obtención de las resistencias de simulación a partir del número de elementos utilizados y de la geometría considerada.

Donde R_{Tx} y R_{Ty} son los valores de resistencia total en la dirección x o y calculados a partir de la resistividad del material y de las dimensiones de la porción considerada. R_{xi} , R_{yi} son cada una de las resistencias individuales del modelo en los ejes considerados, y n_x y n_y son el número de celdas del modelo en cada una de las direcciones siendo en la figura $n_x=1$ y $n_y=10$.

Todos los valores de la simulación se introdujeron en SPICE mediante entradas por parámetros, de esta forma es posible cambiar tanto las dimensiones de la estructura considerada, como los valores de las resistencias rápidamente.

A continuación se detallan los parámetros de entrada al modelo SPICE de la parte eléctrica.

Tabla 10. Resumen de todos los parámetros de entrada al modelo eléctrico de un panel OLED de iluminación.

Parámetro	Descripción	Unidades	Valor Típico	Origen
n	n° elementos discretización OLED	-	100	Simulación
I	Corriente de entrada OLED	mA/cm ²	5/10	Experimental/Simulación
a(a1,a2,a3) b(b1,b2,b3) c	Parámetros de la ecuación de funcionamiento (VII.3.2).	V	-	Experimental
Raval	½ R.laminar ánodo	Ω/sq	0.27-0.62	Especificación sustrato
Rbval	½ R.laminar cátodo.	Ω/sq	0.2-0.4	Experimental/Simulación
ρCu	Resistividad Cu laminar	Ω*m	3.3E-8	Especificación sustrato
dCu	Grosor cobre de los contactos	μm	1.1	Especificación sustrato
lc	Longitud contacto 1 cuadrante	mm	65/87	Diseño
hc	Anchura contacto 1 cuadrante	mm	10/14	Diseño
L_{OLED}	Longitud lado 1 cuadrante OLED	mm	64.128/82.86	Diseño
A_{OLED}	Área 1 cuadrante OLED	mm ²	L _{OLED} ²	Diseño

Mediante estos datos de entrada, un segundo componente de SPICE que se utiliza para el análisis paramétrico calcula las resistencias de los contactos de cobre según la Ecuación 17. Así, a modo de ejemplo, las resistencias en cada una de las direcciones para el contacto del cátodo serán las dadas en la Tabla 11:

Tabla 11. Relación de cada una de las resistencias que modelan los contactos de cobre térmicas en la dirección horizontal (X) y vertical (Y).

Resistencia individual de los contactos en Y (lado largo contacto)	$RcAvval = \frac{\rho Cu \cdot lc \cdot 1}{dCu \cdot hc \cdot 20}$
Resistencia individual de los contactos en X (lado corto del contacto)	$RcAhval = \frac{\rho Cu \cdot hc \cdot 10}{dCu \cdot lc \cdot 2}$

V.2.4.3. *Circuito SPICE de la Matriz de comportamiento térmico.*

Uno de los puntos más novedosos del modelo que se ha desarrollado es la incorporación de la temperatura como parámetro que influye en la luminosidad y comportamiento eléctrico del OLED. Las simulaciones previas realizadas en el Fraunhofer IPMS mediante elementos finitos (FEM) no tenían en cuenta este parámetro. Es posible que sea por eso por lo que las simulaciones anteriores a este estudio divergían significativamente de las medidas reales. En el modelo propuesto se considera tanto la transmisión de calor por conducción (materiales sólidos del OLED y uniones de ellos) como por convección (siempre que exista una interfaz sólido-gas; ej. vidrio-aire/nitrógeno). Por ello el modelo incluye dos términos independientes que reflejan dos de los mecanismos de transmisión del calor. Se utilizaron las ecuaciones de conducción de calor vistas en la introducción (§I.6, p.44), en concreto la Ley de Fourier aplicada al caso más simple unidimensional de forma que a cada material y a cada interfaz sólido-gas se le asignó una resistencia térmica y se aplicó el símil eléctrico-térmico para su implementación en SPICE. La incorporación del modelo unidimensional de la Ley de Fourier a modo de elementos finitos interconectados simulará el caso más complejo tridimensional. La Figura 62 muestra la idea propuesta de generación local de calor y transmisión de éste en las tres direcciones del espacio mediante la utilización de una matriz térmica de elementos interconectados.

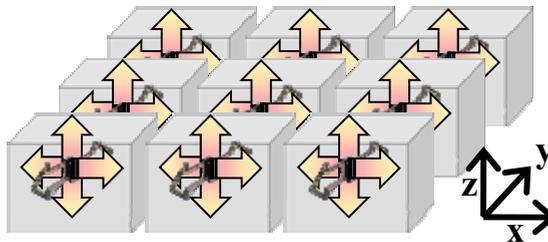


Figura 62. Modelo para considerar la generación y transmisión de calor. En cada celda individual se tiene en cuenta la generación interna de calor, la conducción/transmisión de calor en la propia celda (eje y) y las transmisiones de calor entre celdas adyacentes (ejes x-y).

Utilizando el concepto de circuito equivalente comentado en la Sección I.6.3 de la Introducción se modeló una matriz de $n \times n$ elementos o celdas activas donde cada celda unitaria contempla la generación de calor local en la celda homóloga de la matriz eléctrica y su transmisión en el OLED mediante una red de resistencias térmicas enlazadas entre sí. La Figura 63 muestra un esquema de un OLED donde se indican con colores las diferentes partes modeladas.

Rodeando las celdas activas en cian se implementó otro conjunto de celdas constituidas únicamente por resistencias térmicas y en las que no se inyecta potencia. Estas celdas tienen en cuenta los efectos en cuanto a disipación se refiere de los contactos y del resto del OLED que no se encuentra en funcionamiento (puesto que únicamente se modela un cuadrante activo). Así esta segunda matriz está formada por $n \times n$ elementos intermedios que reciben un valor de potencia de sus homólogos en la matriz eléctrica más un segundo conjunto de celdas pasivas que tienen en cuenta los contactos y el resto del OLED según la Figura 63.

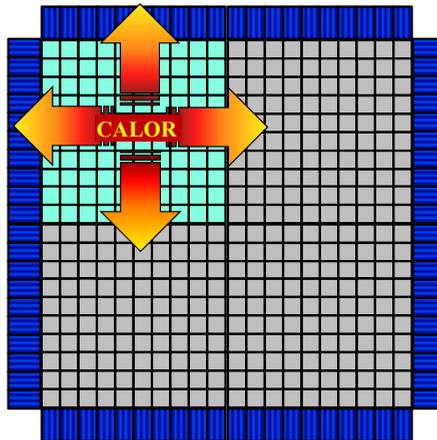


Figura 63. Esquemático de la matriz de funcionamiento térmico para una matriz de 10×10 elementos. Las celdas intermedias en azul claro reciben potencia de la matriz eléctrica. Las celdas circundantes únicamente tienen en cuenta la disipación de calor proveniente de las intermedias.

V.2.4.3.1. Celdas activas intermedias.

Estas celdas intermedias reciben los valores de potencia de la matriz eléctrica a través de una fuente dependiente de corriente (símil calor (Q)-corriente (I)) que inyecta corriente en el nodo equivalente a la unión del OLED. Para ello se utilizó el mismo elemento SPICE que se utilizó en la matriz eléctrica “Gvalue”. La ecuación general utilizada para la obtención de la potencia que se transforma en calor incluye el calor generado en el OLED y el generado en las resistencias de ánodo y cátodo es la siguiente:

$$\dot{Q} = P_{OLED} \cdot K_{prop} + \left(\sum_0^n (I_{Rcn})^2 \cdot Rcn + \sum_0^n (I_{Ran})^2 \cdot Ran \right)$$

Ecuación 18. Energía calorífica que se inyecta en la matriz de temperatura en forma de corriente a través del elemento “Gvalue”.

Donde \dot{Q} es la potencia total calorífica que se inyecta en la matriz calorífica, P_{OLED} es la potencia total que genera el OLED en un nodo, K_{prop} es una constante adicional entre 0 y 1 que tiene en cuenta la fracción de energía aplicada al OLED que se convierte en calor (y no en luz). Es posible estimar este valor a partir de medidas en una esfera integradora de las celdas referencia y asumiendo una eficiencia en la extracción óptica (outcoupling) del 20%.^[5] En la Sección VII.4.2 (p.241) se describe en detalle el proceso de cálculo de la constante “kprop” a partir de los datos obtenidos de la esfera integradora. El término entre paréntesis tiene en cuenta la generación de calor en las resistencias de ánodo y cátodo para cada uno de los elementos en que se dividió el OLED, donde Rcn y Ran son las resistencias laminares de ánodo y cátodo y I_{Rcn} e I_{Ran} las corrientes que atraviesan cada una de las resistencias. La expresión tuvo que ser introducida manualmente en SPICE para cada una de las celdas unitarias.

La transmisión del calor inyectado en el OLED se modeló mediante una red de resistencias térmicas enlazadas entre sí siguiendo la estructura de capas del OLED.

En cuanto al transporte vertical (eje z) se consideró una secuencia unidimensional de capas Aire/sustrato de vidrio/OLED/Nitrógeno/cubierta de vidrio/Aire según la sección transversal de la Figura 50 (p.133). Cada capa actúa como una resistencia térmica de conducción y los interfaces sólido-aire como resistencias térmicas de convección. En el interior de la cavidad, pese a existir contacto sólido-gas no se produce convección, dado que se trata de un espacio cerrado y el calor se genera por arriba (no hay circulación de aire), así en el interior de la cavidad únicamente se considerará la transmisión de calor por conducción. Debido a la gran incertidumbre para el cálculo de la transmisión de calor por convección desde una superficie lisa a un gas, en concreto de la superficie del vidrio al aire, se introdujo un segundo factor de escalado en el modelo. “ktemp”. Este factor modifica todas las resistencias térmicas de convección del modelo.

Para el transporte lateral únicamente se consideró la transferencia por conducción pues el flujo de calor sucede por un mismo material. Se consideraron las tres capas del OLED de la Figura 50 (Sustrato de vidrio, nitrógeno y cubierta vidrio) en los ejes x-y.

La Figura 63 muestra la transmisión del calor en todos los ejes teniendo en cuenta todas las capas de la sección transversal de un panel de OLED y el esquema tridimensional de resistencias térmicas equivalentes para cada una de las capas e interfaces.

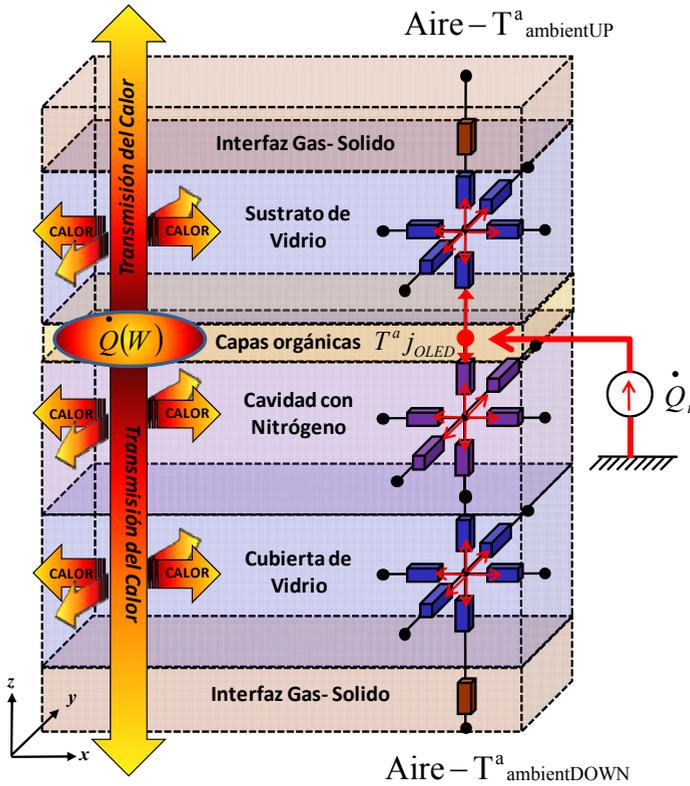


Figura 64. Procesos de transmisión de calor considerados y esquema equivalente de resistencias térmicas de un panel de iluminación.

En azul se distinguen las resistencias térmicas correspondientes a las capas de vidrio (sustrato y cubierta), en violeta las resistencias de conducción para el nitrógeno, y en marrón las resistencias térmicas de convección correspondientes a los interfaces vidrio-aire. $\dot{Q}(W)$ es la potencia en forma de calor considerada en la Ecuación 18 que se inyecta en el nodo correspondiente a la unión orgánica y T^a_{JOLED} es la temperatura de la unión y es el valor que se retroalimentará a la matriz principal en forma de voltaje modificando el comportamiento del diodo intermedio.

V.2.4.3.2. Celdas no activas.

Como se comentó, en el modelo únicamente se considera activo un cuadrante, por lo que rodeando las celdas activas se contempló el resto del OLED que no recibe potencia de la matriz eléctrica pero que sí que contribuye a la transmisión del calor. La Figura 65 muestra el esquema reducido de la Figura 63, donde se ha modelado el resto del OLED mediante una serie de celdas adyacentes.

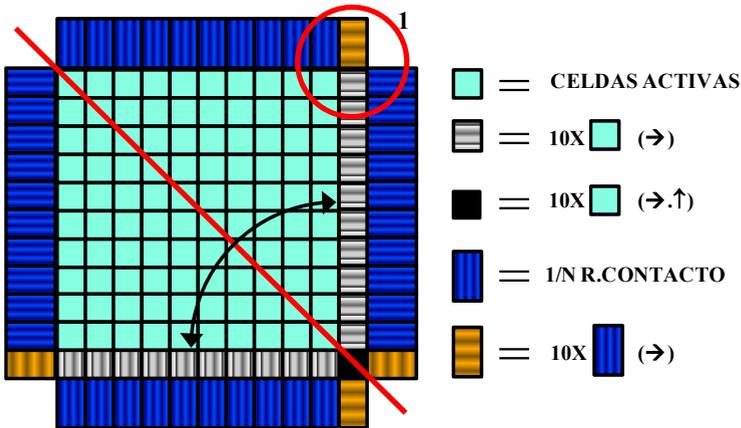


Figura 65. Esquema de la matriz de temperatura de un OLED completo con un solo cuadrante activo de n elementos (azul claro) y una serie de celdas adyacentes que tienen en cuenta el resto del OLED y que únicamente contribuyen a la transmisión del calor.

Si consideramos una matriz cuadrada de 10×10 elementos; las celdas azul oscuro corresponden a $1/10$ de la superficie de los contactos de ánodo y cátodo de un cuadrante formados por vidrio y cobre según las dimensiones dadas en la Figura 50. Como se recoge en la Figura 65 las celdas naranja corresponden a 10 veces las azules en una dirección (x o y). Las celdas grises son el equivalente a 10 veces las celdas activas (cian) en una misma dirección sin el elemento que inyecta potencia “Gvalue”, y la celda negra equivale a un cuadrante entero inactivo (100 veces las celdas activas). La línea roja indica la simetría existente que se utilizará para realizar el cálculo de las resistencias térmicas del circuito.

Además, en el modelo se añadieron también las resistencias de convección correspondientes a la interfaz vidrio-aire de los laterales de los contactos.

La Figura 66 muestra la implementación en SPICE de la porción marcada con un círculo rojo de la Figura 65 donde se pueden observar los varios tipos de celdas utilizadas, las activas intermedias correspondientes a 1/100 de cuadrante de OLED (a), las equivalentes a 1/10 de contacto (b), las correspondientes al contacto de un cuadrante completo (c) y las celdas inactivas en gris que equivalen a 1/10 de la superficie de un cuadrante de OLED(d). Asimismo la flecha roja indica la aplicación de simetría para la obtención de los valores de las resistencias térmicas de los contactos.

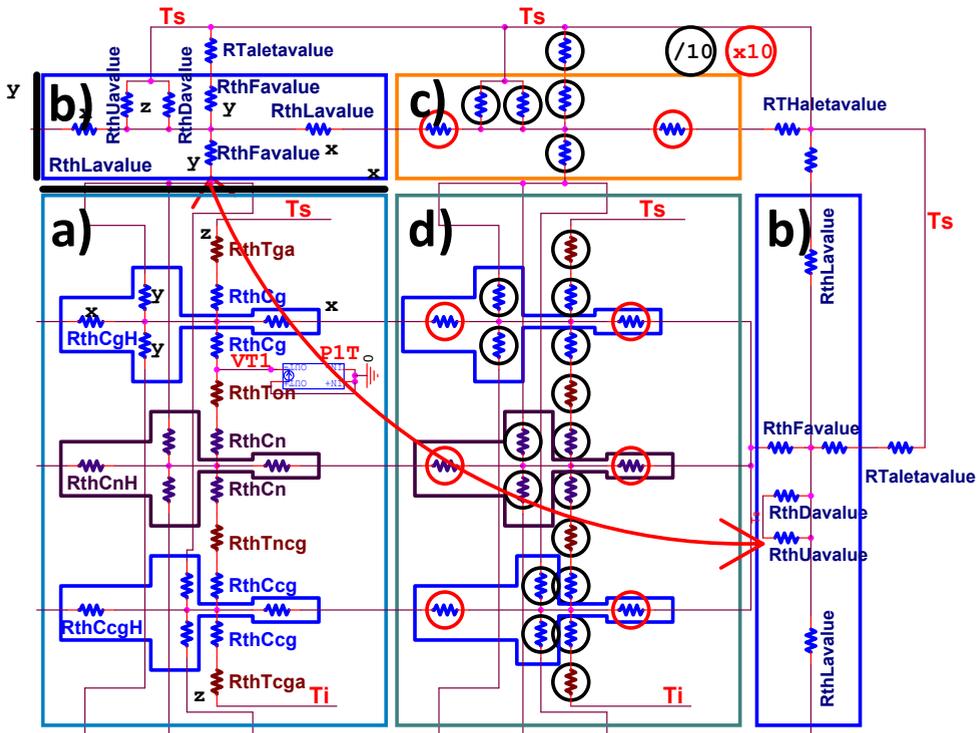


Figura 66. Parte del circuito realizado en SPICE que incluye las celdas activas (a), los electrodos de contacto (b,c) y el resto del OLED que no está funcionando (d).

V.2.4.3.3. Parámetros de entrada al modelo térmico.

Los valores de todas las resistencias térmicas fueron calculados a partir de la geometría del diferencial de OLED considerado (Figura 50, p.133), del número

de elementos en que se dividió y de los valores teóricos de las conductividades térmicas de cada material según las ecuaciones descritas en la Sección I.6 (Tabla 2 y Ecuación 9, p.45).

En la Tabla 12 se resumen todos los parámetros de entrada al modelo térmico y la forma en la que se obtienen.

Tabla 12. Resumen de todos los parámetros de entrada al modelo térmico de un panel OLED de iluminación.

Parámetro	Descripción	Unidades	Valor Típico	Origen
T_s	Temperatura en la parte superior del OLED.	K	297.3	Experimental
T_i	Temperatura en la parte inferior del OLED.	K	297.3	Experimental
α	Coefficiente de transmisión térmica.	W/m ² K	4+6sqrt(vair)	Teoría
vair	Velocidad aire	m/s	0	Teoría
l_{al}	Conductividad térmica aluminio	W/m K	209	Tablas
l_{air}	Conductividad térmica aire	W/m K	0.025	Tablas
l_{glass}	Conductividad térmica vidrio	W/m K	1.1	Tablas
l_N	Conductividad térmica nitrógeno	W/m K	0.025	Tablas
l_{Cu}	Conductividad térmica cobre	W/m K	384	Tablas
dAl	Grosor del aluminio del cátodo	nm	100/200	Diseño
dN	Grosor de la cavidad con N ₂	mm	0.39	Diseño
dcglass	Grosor cubierta vidrio	mm	0.71	Diseño
dglass	Grosor sustrato vidrio	mm	0.70	Diseño
dCu	Grosor contactos Cu	um	1.1	Diseño
ylenght	Longitud contacto (lado largo)	cm	6.5/8.7	Diseño
xlenght	Anchura contacto (lado corto)	m	10/14	Diseño
length	Longitud lado 1 cuadrante OLED	mm	64.128/82.86	Diseño
Area	Área 1 cuadrante OLED	mm ²	length ²	Diseño

A continuación se detallan las ecuaciones que se introdujeron en SPICE de la misma forma que en el modelo térmico para el cálculo automático de los valores

de resistencias térmicas a partir de los parámetros de entrada anteriores. De esta forma al modificar cualquier valor de los parámetros anteriores se recalcularan de nuevo todos los elementos resistivos en el modelo.

Siguiendo el esquema de Figura 64 (de arriba abajo) y utilizando las ecuaciones de la Tabla 2 los valores de las resistencias térmicas para la transmisión de la temperatura en vertical que se introdujeron en el modelo a modo de ecuación son:

Tabla 13. Relación de resistencias térmicas (Rth) en el eje z vertical de las celdas activas. Se han introducido dos resistencias de conducción por capa de forma que el nodo intermedio sirva de enlace para las resistencias térmicas de conducción horizontal.

Rth de convección sustrato de vidrio-aire.	$RthTga_{GLASS-AIR} = \frac{1}{\frac{A}{n} \cdot (6 + \sqrt{vair})} (K/W)$
Rth de conducción sustrato de vidrio (x2).	$RthCg_{GLASS} = \frac{1}{2} \frac{d_{glass}}{\frac{A}{n} \cdot l_{glass}} (K/W)$
Rth de conducción nitrógeno (x2).	$RthCn_N = \frac{dN}{\frac{A}{n} \cdot l_N} (K/W)$
Rth de conducción cubierta de vidrio (x2).	$RthCc_{GLASS} = \frac{d_{glass}}{\frac{A}{n} \cdot l_{glass}} (K/W)$
Rth de convección cubierta vidrio-Aire.	$RthTcga_{CGLASS-AIR} = \frac{1}{\frac{A}{n} \cdot (6 + \sqrt{vair})} (K/W)$

Para cada punto intermedio de las dos resistencias de conducción que se introdujeron en vertical por capa parten las cuatro resistencias en los ejes x-y según la Figura 64:

Tabla 14. Relación de resistencias térmicas en los ejes x-y.

Rth de conducción sustrato de vidrio (x4).	$RthCgH_{GLASS} = \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{Lenght}{100}\right)}{\left(\frac{Lenght}{100}\right) \cdot d_{glass} \cdot l_{glass}} = \frac{1}{2} \frac{1}{d_{glass} \cdot l_{glass}} (K/W)$
Rth de conducción nitrógeno (x4).	$RthCH_N = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{dN \cdot l_N} (K/W)$
Rth de conducción cubierta de vidrio (x4).	$RthCc_{GLASS}H = \frac{1}{2} \frac{1}{d_{glass} \cdot l_{glass}} (K/W)$

La siguiente tabla muestra la relación de resistencias térmicas introducidas para modelar los contactos y la interfaz vidrio-aire de los laterales de los contactos.

Tabla 15. Relación de resistencias térmicas del lateral de los contactos.

Rth de conducción contactos vidrio/Cu dirección longitudinal eje X (x2).	$RthLavalue = \frac{1}{2} \cdot \frac{xlenght}{ylenght \cdot (l_glass \cdot dglass + l_Cu \cdot dCu)} (K/W)$
Rth de conducción contactos vidrio/Cu dirección transversal eje Y (x2).	$RthFavalue = \frac{1}{2} \cdot \frac{ylenght}{xlenght \cdot (l_glass \cdot dglass + l_Cu \cdot dCu)} (K/W)$
Rth de conducción y convección eje Z cubierta de vidrio (x4).	$RthUDavalue = \frac{1}{2} \cdot \frac{dglass}{(l_glass \cdot xlenght \cdot ylenght)} + \frac{ktemp}{xlenght \cdot ylenght \cdot (6 + \sqrt{vair})} (K/W)$
Rth de convección borde lateral vidrio (eje X).	$Rthaletavalue = \frac{ktemp}{dglass \cdot xlenght \cdot (6 + \sqrt{vair})} (K/W)$
Rth de convección borde lateral vidrio (eje Y).	$Rthaletavalue = \frac{ktemp}{dglass \cdot ylenght \cdot (6 + \sqrt{vair})} (K/W)$

El resto de resistencias térmicas de los elementos no activos se calcularon adaptando las ecuaciones anteriores las superficies consideradas.

El conjunto de parámetros de entrada al modelo se encuentra descrito con mayor detalle en la Sección experimental de la presente tesis doctoral. La comprensión global de la presente tesis doctoral requiere consultar la sección experimental para entender los resultados de la simulación. Sin embargo es posible continuar directamente en el siguiente capítulo donde se dan los resultados propios de la simulación de los diferentes modelos propuestos.

V.3. Referencias bibliográficas.

- [1] Garditz, C.; Patzold, R.; Buchhauser, D.; Wecker, J.; Winnacker, A., 2006; p 61920W.
- [2] Piliego, C.; Mazzeo, M.; Salerno, M.; Cingolani, R.; Gigli, G.; Moro, A. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*.
- [3] Sprengard, R.; Bonrad, K.; Daubler, T. K.; Frank, T.; Hagemann, V.; Kohler, I.; Pommerehne, J.; Ottermann, C.; Voges, F.; Vingerling, B. 8th Conference on Organic Light-Emitting Materials and Devices, Denver, CO, 2004; p 173.
- [4] Hoffmann, M. *Personal communication. IPMS. 2009*.
- [5] Wei, M.-K.; Su, I. L. *Opt. Express* **2004**, *12*, 5777.

CAPÍTULO VI

VI. Simulación del comportamiento de OLEDs para iluminación general en base a los diferentes modelos desarrollados.

En el presente capítulo se comparan los datos experimentales con los que resultan de la simulación estableciendo así la validez del modelo y las condiciones en las que éste es aplicable. Una vez comprobada la validez del modelo sobre diferentes paneles de composición y tamaños diferentes se realizarán variaciones de los parámetros de entrada al modelo con el fin de predecir el funcionamiento de paneles grandes de OLEDs con elementos constructivos diferentes a los que han sido objeto de estudio experimental en la presente tesis. De esta manera se podrían predecir los posibles beneficios en cuanto a homogeneidad luminosa y de temperatura que se darían al variar los elementos constructivos del panel OLED.

VI.1. Simulación del “Modelo Eléctrico Unidimensional”.

A continuación se evaluará la validez del modelo eléctrico unidimensional propuesto en la Sección V.2.1 (Figura 54, p.138). En concreto se validará la ecuación de homogeneidad propuesta por el Dr. Michael Hoffman (Ecuación 15, p.141).

Dadas las resistencias laminares del ánodo y cátodo ($R_{sh\ ITO}=0.79\Omega/sq$; $R_{sh\ CAT}\cong 0\Omega/sq$), la superficie del dispositivo a simular ($S=41.124E-4\cdot m^2$) y el valor de la resistencia vertical de área ($r=19.4E-4\Omega\cdot m^2$) obtenida según el procedimiento descrito en la Sección V.2.1.2 (p.138) se obtuvieron utilizando la Ecuación 13 y la Ecuación 14 (p. 141) los siguientes valores de simulación:

$$Ra|_{1xn} = \frac{R_{shITO}}{n} = \frac{0.79\Omega}{n} ; Rb|_{1xn} \cong 0 ; Rm|_{1x10} = \frac{r}{S} \cdot n = 0.4717 \cdot n \cdot \Omega ;$$

Donde Ra es valor de cada resistencia que modela el ánodo, Rb es la resistencia del cátodo y Rm la del material intermedio siendo los valores a

introducir en el modelo unidimensional de la Figura 54. Todos los valores están dados en función del número de elementos “n” en los que se dividió el OLED de superficie S.

Se simuló el circuito para n=10, 20 y 100 y se calculó la homogeneidad dividiendo la corriente mínima entre la máxima según se indica en la Ecuación 1. La tabla siguiente recoge los cálculos realizados:

Tabla 16. Obtención de la homogeneidad mediante simulación del modelo unidimensional para 10, 20 y 100 elementos.

Nº Elementos	Ra (Ω)	Rb (Ω)	Rm (Ω)	Imin (mA)	Imax (mA)	H (%)
10	0.079	≅0	4.7175	102.4	189.7	53.97
20	0.0395	≅0	9.43488	52.52	100.2	52.41
100	0.0079	≅0	47.1744	10.74	20.96	51.24

Se resolvió la fórmula de Hoffman para los mismos parámetros de entrada y se compararon. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos mediante la fórmula:

Tabla 17 aplicación de la fórmula de Hoffman para el caso unidimensional y para los parámetros de simulación anteriores.

r (Ω*m ²)	S _{OLED} (m ²)	L _{OLED} (m)	R _{shITO} (Ω/sq)	$\Lambda = \sqrt{\frac{r}{R_{shITO}}}$	$H = \cosh^{-1} \frac{L}{\Lambda} \cdot 100$
19.4E-4	41.124E-4	64.128E-3	0.79	49.55E-3	50.99%

Se observa que conforme se aumenta el número de elementos el valor de homogeneidad dado en porcentaje se aproxima más a la fórmula por lo que este primer modelo sirve para validar la ecuación de homogeneidad propuesta por Hoffmann. En este primer modelo se observa el tremendo efecto de las resistencias de los contactos sobre la densidad de corriente al alejarse de los contactos (un 50% de caída en la homogeneidad). El modelo es válido para simulaciones estáticas y su funcionamiento es muy limitado, siendo interesante como primera aproximación al problema.

VI.2. Simulación del “Modelo 3D Eléctrico en Punto de Trabajo”.

Mediante este segundo modelo se comprobó la correcta aproximación de nuestro modelo a las simulaciones previas realizadas mediante el método de elementos finitos (FEM). Para ello se utilizaron en la simulación SPICE los mismos parámetros de entrada que en simulaciones previas realizadas en FEM. Estos parámetros fueron obtenidos por linealización de los datos experimentales en el punto de trabajo considerado, al igual que se hizo en la Sección V.2.1.2 (p.138). La tabla siguiente recoge los parámetros de entrada al modelo SPICE obtenidos según el procedimiento indicado en la Sección V.2.2.3 (p.143).

Tabla 18. Parámetros de entrada a la simulación y valores correspondientes adaptados al número de elementos del modelo y a su superficie.

Parámetros de entrada					Parámetros de simulación			
S	r	Rsh _A	Rsh _C	Vin	Raval	Rbval	Rmval	Vdc
(m ²)	(Ω*m ²)	(Ω/sq)	(Ω/sq)		(RshA/2)	(RshC/2)	(r*n/S)	(Vin-Vj0)
41.12E-4	33.77E-4	0.35(ITO)	1(Yb)	5V	0.175	0.5	82.1175	1.68

La Figura 67 muestra la comparación de la simulación realizada mediante elementos finitos por Hoffman y la obtenida mediante una matriz de 10x10 mediante el modelo planteado en SPICE para los mismos parámetros de entrada. Con fines comparativos, se ha introducido la homogeneidad de corriente (I_{\min}/I_{\max})*100 en las esquinas de las imágenes del cuadrante de OLED.

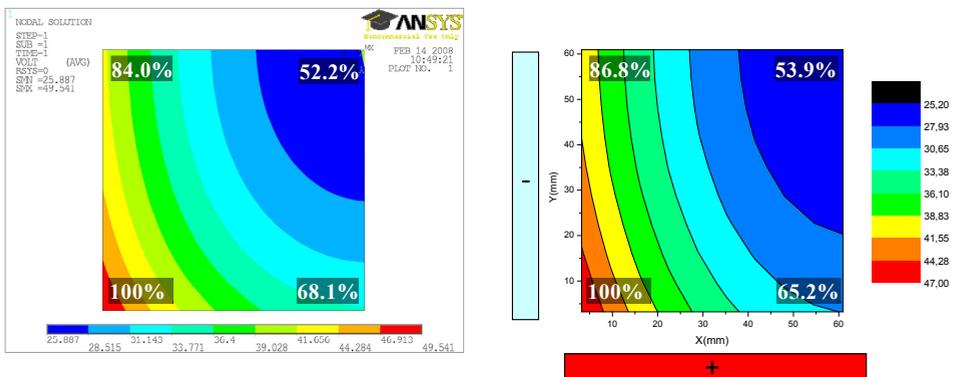


Figura 67. Comparación entre las medidas realizadas mediante elementos finitos y SPICE para los mismos parámetros de entrada.

Mediante el modelo tridimensional estático propuesto se obtienen mapas de corrientes prácticamente idénticos a los obtenidos mediante elementos finitos (FEM). Sin embargo la correspondencia con las medidas reales en régimen continuo no eran buenas como se vio en la introducción (Figura 18 y Figura 19).

Se trata de un modelo muy limitado pues cada uno de los elementos en los que se divide el OLED se encuentran siempre en el mismo punto de funcionamiento de la curva del OLED. Mediante la simulación se observan caídas de corriente de hasta un 50% de una esquina a la otra lo que indica que el punto de trabajo escogido no puede ser estático e idéntico en todos los elementos del modelo. Vista la situación, es lógico que el comportamiento simulado no se asemeje al real incluso en aquellos casos en los que se alimenta el OLED en modo pulsado para evitar los efectos de la temperatura.

Sin embargo la aproximación realizada confirma la utilización del programa SPICE como una alternativa válida para la realización de simulaciones paralelas a las realizadas mediante FEM.

VI.3. Simulación de los efectos producidos por una deposición no homogénea mediante el “Modelo 3D Eléctrico Extendido”.

En esta sección se utilizó el modelo “3D Eléctrico Extendido” descrito en la Sección V.2.3 (p.144) para la simulación del efecto que tiene la deposición sobre el comportamiento del OLED.

Cómo se comentó en la introducción, uno de los efectos que afectan al comportamiento del OLED es la no homogeneidad en su fabricación (deposición no uniforme). Con el fin de evaluar el efecto de las inhomogeneidades de la deposición y validar así uno de los modelos realizados, se modificó el modelo general SPICE realizado mediante la inclusión de una ecuación diferente para cada uno de los elementos intermedios del modelo.

Se estudiaron los efectos de la deposición mediante los paneles LM y RefLM. El panel LM corresponde a un panel de 200x200mm completo, y el RefLM al sustrato multidiodo descrito en la Sección V.1.2.3 (p.136) que presenta 16 pequeños diodos.

Tanto el panel grande como el sustrato multidiodo presentan la misma combinación de capas (estructura idéntica), además ambos fueron fabricados en una única deposición en la misma posición relativa (POS2) como se detalló en el apartado V.1.1., p.129.

Extracción de la característica I-V del sustrato multidiodo.

Para la obtención de cada una de las ecuaciones de funcionamiento que se introducirá en el elemento “Gvalue” de SPICE y que son necesarias para el estudio de la homogeneidad en la deposición se ensayó por separado cada uno de los 16 pequeños diodos referencia del sustrato especial RefLM a temperatura ambiente obteniéndose las correspondientes curvas j-V. Tras la adaptación de la densidad de corriente a la corriente correspondiente a $1/16^{\text{abo}}$ de la superficie de un panel OLED completo se ajustaron los datos a la exponencial modificada de la Ecuación 25 (p.221). La Figura 68 muestra el proceso de ajuste de cada uno de los diferentes diodos según su posición relativa al panel de 200x200mm.

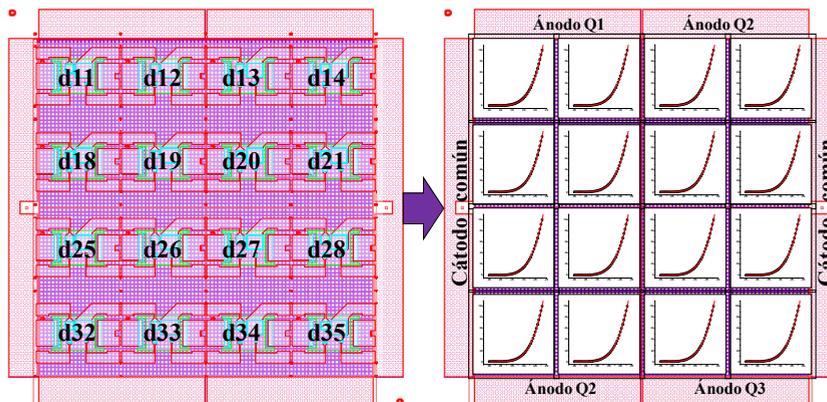


Figura 68. Obtención de las diferentes curvas I-V de cada uno de los pequeños diodos del sustrato especial.

La Tabla 19 muestra los parámetros a y b obtenidos tras el ajuste a la Ecuación 25 de los datos I-V para cada uno de los 16 diodos en sus respectivas posiciones:

Tabla 19. Parámetros obtenidos tras el ajuste a la exponencial modificada de las curvas de cada uno de los 16 diodos individuales del panel RefLM.

Param	d11	d12	d13	d14
a	519481,02	550539,64	605417,59	579984,85
b	-36,71	-37,26	-37,71	-37,63
Param	d18	d19	d20	d21
a	465453,6	409669,5	435754,8	499866,1
b	-36,86	-36,63	-37,11	-37,69
Param	d25	d26	d27	d28
a	443047,64	397358,01	405031,62	414852,13
b	-37,03	-36,89	-37,21	-37,33
Param	d32	d33	d34	d35
a	448723,27	463589,70	481895,64	484315,43
b	-36,95	-37,39	-37,05	-37,64

Modelo SPICE.

El modelo SPICE genérico realizado en la Sección V.2.3 (p.144) correspondía a una matriz eléctrica de 10x10 (100 elementos). Por otro lado los 16 pequeños diodos estudiados correspondían a un panel completo y no a un solo cuadrante. Así únicamente teníamos datos de 4 diodos por cuadrante. A fin de

llevar a cabo una simulación más precisa se modificó el circuito SPICE de forma que se implementaron cuatro matrices de 5x5 elementos, una por cuadrante, por lo que fue necesaria una ecuación diferente de comportamiento para cada uno de los 100 elementos.

Interpolación de los parámetros del sustrato multidiodo.

Así para ajustar el número de ecuaciones de comportamiento a las cuatro matrices de simulación de 5x5 realizadas en SPICE, se extrapolaron utilizando MATLAB las matrices de parámetros a y b de 4x4 elementos (Tabla 19) a una matriz de 10x10 mediante el método “bicubic”. La Figura 69 muestra gráficamente el proceso de interpolación de los parámetros.

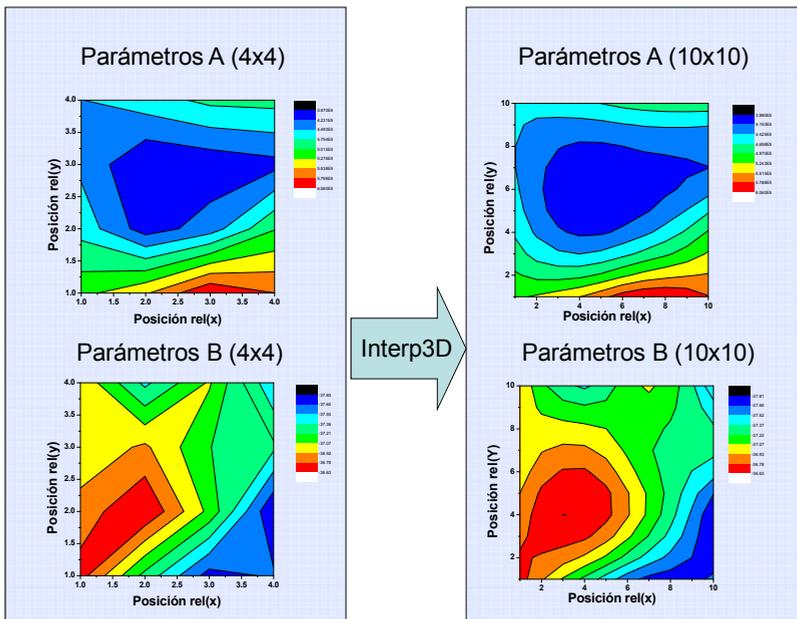


Figura 69. Mapa en colores de los parámetros a y b obtenidos del ajuste de los 16 elementos del sustrato multi-diodo e interpolación para la obtención de los parámetros intermedios a una matriz de 10x10.

Estudio del efecto de la deposición.

Con los parámetros obtenidos correspondientes a las ecuaciones de funcionamiento de cada uno de los 16 diodos y extrapolados al equivalente a 100 diodos se simularon los cuatro cuadrantes del OLED para su comparación con las medidas reales. Los otros parámetros de entrada al modelo fueron la resistencia laminar del ánodo ($R_a=0.175$) y la del cátodo ($R_b=0.47$) extraídas del panel LM.

Cada cuadrante del OLED se dividió en 25 elementos diodo (5x5) y el OLED se simuló mediante 4 circuitos SPICE diferentes de 25 elementos que fueron alimentados desde posiciones diferentes (la posición del ánodo y del cátodo cambia según el cuadrante). Tras la simulación se obtuvieron las corrientes circulantes por cada uno de los elementos intermedios de cada celda. Para observar el efecto de la deposición, el Panel LM se alimentó a bajo voltaje (2.5 V). Bajo este modo de operación se minimizan las caídas de voltaje en las resistencias de ánodo y cátodo y el consiguiente calentamiento del OLED lo que permite apreciar las inhomogeneidades debidas a la deposición. La Figura 70 muestra la comparación entre las medidas reales de luminosidad del panel frente a la simulación al mismo voltaje mediante el “Modelo 3D Eléctrico Extendido” que no contiene el comportamiento en temperatura. Para la comparativa se ha incluido la homogeneidad relativa al punto de más luminosidad en cada una de las cuatro esquinas de cada cuadrante.

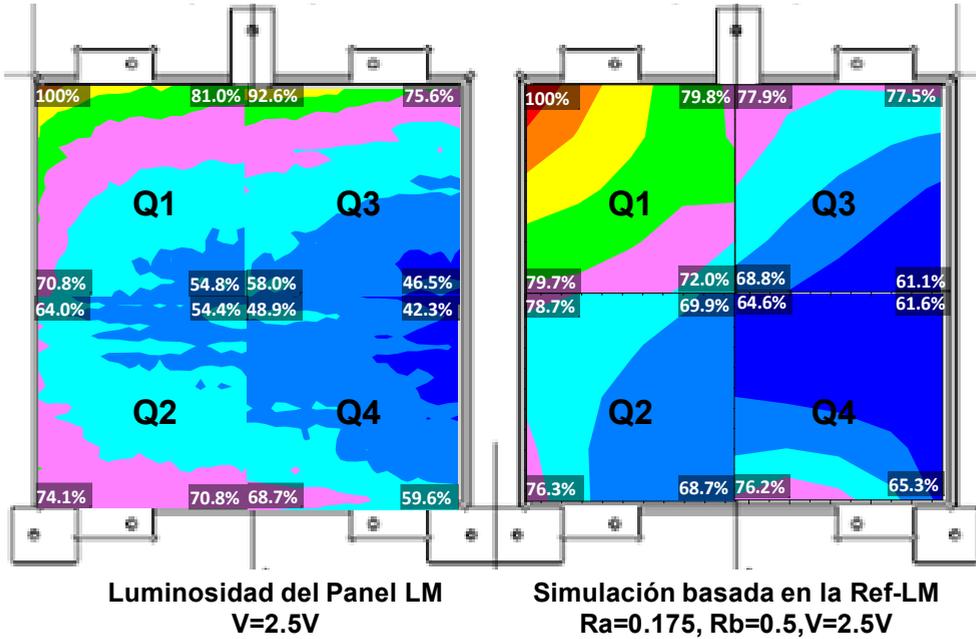


Figura 70. Comparación de la medida real del Panel LM alimentado a bajo voltaje (2.5 V) con la simulación al mismo voltaje realizada mediante la extracción del comportamiento de 16 diodos individuales del Panel multidiodo RefLM y extrapolada a 100 elementos.

En la Figura 70 se observan a simple vista perfiles similares en ambas imágenes (Real y Simulación) avalados por el cálculo de las homogeneidades relativas. Se observa que el punto de mayor intensidad luminosa (homogeneidad 100%) coincide en ambas imágenes (esquina superior izquierda). Asimismo la parte izquierda de ambas imágenes presenta mayor intensidad respecto a la parte derecha. La Figura 71 muestra la comparación de las medidas realizadas en el mismo panel real con nuestra simulación cuando ambos sistemas se alimentan con una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 en corriente pulsada. Bajo estas circunstancias, en cada uno de los cuadrantes del Panel LM se registró un voltaje de $3.7 \text{ V} \pm 0.1 \text{ V}$. El alimentar el panel en corriente pulsada permite observar el comportamiento de éste eliminando los efectos introducidos por el establecimiento de un gradiente de temperatura. Sin embargo, el aumento de corriente provoca que las caídas de voltaje en el cátodo y en el ánodo aumenten, cobrando importancia la

inhomogeneidad provocada por estas caídas respecto a la inhomogeneidad luminosa debida a los efectos de la deposición (Figura 70).

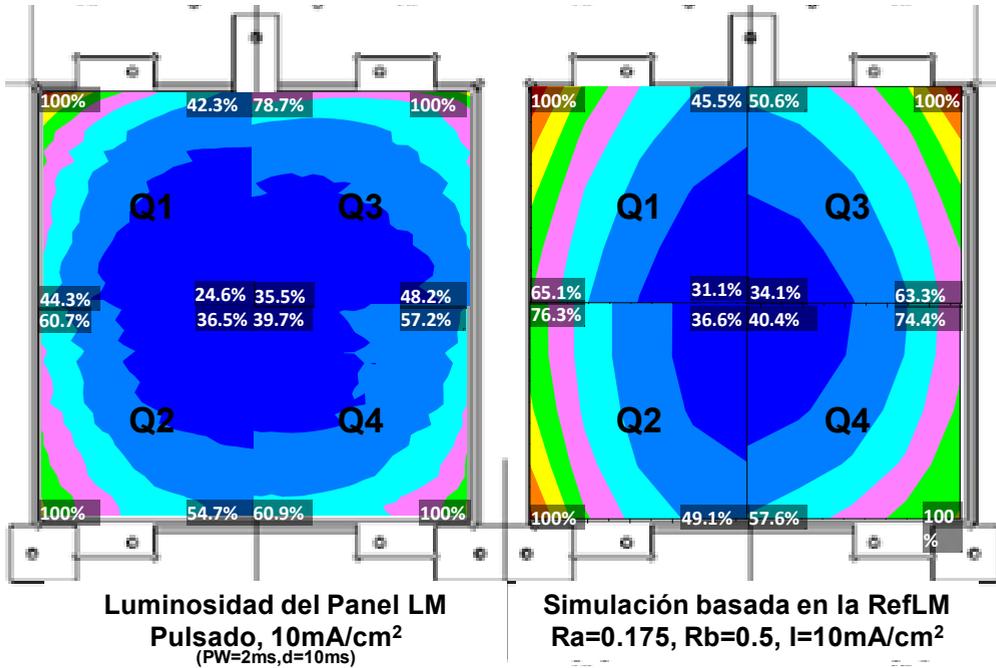


Figura 71. Comparación de la medida real del Panel LM alimentado a corriente pulsada de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ($\text{PW}=2\text{ms}$, $T=10\text{ms}$) con la simulación al mismo voltaje realizada mediante la extracción del comportamiento de 16 diodos individuales del Panel multidiodo RefLM extrapolada a 100 elementos.

Se observa cómo al aumentar las corrientes el perfil luminoso varía respecto a la alimentación a voltaje bajo (Figura 70) de forma que la distribución luminosa se hace simétrica para todos los cuadrantes. La distribución observada, (más densidad luminosa cerca de los contactos) se atribuye directamente a la caída de tensión que se produce en los contactos de ánodo y cátodo. Así, al aumentar las corrientes los efectos de las inhomogeneidades en la deposición van perdiendo peso respecto a los efectos provocados por la caída de tensión en los contactos. En las simulaciones realizadas (Figura 71) se observa una distribución de forma muy similar a la de los datos reales que sería una combinación de los efectos de la deposición y de las resistencias laminares de de ánodo y cátodo. Además las

homogeneidades calculadas en las esquinas se aproximan cuantitativamente presentando el punto de menor homogeneidad (esquina interior de los cuadrantes) errores absolutos menores al 1%.

VI.4. Simulación del “Modelo 3D Eléctrico-Térmico Extendido”.

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la simulación del modelo “3D eléctrico-térmico extendido”. Siendo la evolución del resto de modelos, y por ello el modelo más complejo, este modelo permite reproducir la distribución espacial de las corrientes y temperaturas en OLEDs de gran superficie para cualquier punto de funcionamiento al considerar también el comportamiento no lineal de este tipo de dispositivos.

En esta sección se procederá inicialmente a la validación del modelo. Para ello se compararán los mapas experimentales de luminosidad y temperatura de 4 paneles diferentes (SA, SB, SC y LA) considerando distintos tipos de funcionamiento (Alimentación DC y alimentación pulsada), con aquellas simulaciones obtenidas para las mismas condiciones de funcionamiento. A continuación se propondrán cambios en determinados parámetros de entrada al modelo que permitan mejorar la homogeneidad luminosa con el fin de demostrar la utilidad del modelo.

Todas las simulaciones fueron realizadas utilizando un tamaño de matriz de 10x10 elementos y el modelo descrito en la Sección V.2.4. En la citada sección se describen con detalle aquellos parámetros que son necesarios para la simulación del modelo y que es necesario extraer de los paneles reales. A continuación se enumeran estos parámetros y algunos de los valores escogidos.

El conjunto de resistencias laminares de ánodo y cátodo utilizadas en la simulación fueron extraídas y obtenidas siguiendo los procedimientos descritos en la Sección VII.4.1 (p.233) y se encuentran resumidas en la Tabla 35 (p.241).

El conjunto de parámetros de cada una de las ecuaciones de funcionamiento descriptivas obtenidas a partir del estudio en temperatura de las celdas referencia-4Q según el procedimiento especificado en el capítulo experimental (§VII.3.2, p.211) se encuentra recogido en la Tabla 40 (p.256).

En las simulaciones en DC y en temperatura, dada la incertidumbre de los cálculos realizados para la transmisión de calor, principalmente para la convección se fijó la constante “ktemp” en 0.75 para todas las simulaciones, puesto que este valor es el que mejor resultados dió en términos de coincidencia entre los datos reales y las simulaciones. Este valor para “ktemp” se traduce en que las resistencias térmicas de convección estimadas en la Sección V.2.4.3.3 (p.160) quedan reducidas en un factor de 0.75, implicando una mejor transferencia térmica de convección que la esperada. Esta reducción de la estimación inicial podría ser causada por la velocidad del movimiento del aire o por el hecho de haber utilizado una fórmula genérica para la transmisión de calor por convección desde una superficie lisa a un medio gaseoso.

La constante “Kprop” que venía definida por la proporción de potencia generada en el elemento OLED que es convertida en calor y no en luz se fijó en torno a los valores estimados mediante las medidas realizadas con la esfera integradora (Tabla 36, §VII.4.2, p.244). En concreto “Kprop” se fijó a aquel valor que dio una mayor similitud entre medidas reales y simulación de los mapas de temperatura siendo 0.7 para los paneles de 200x200 mm y 0.62 para los de 150x150 mm.

En las simulaciones en modo pulsado la temperatura inferior de la simulación (T_i), correspondiente a la temperatura fijada en la placa calefactora en las medidas reales, se fijó a 293 K. La temperatura superior (T_s) se ajustó a 296 K.

Cuando se simuló en DC, tanto para la comparación de las medidas reales de luminosidad como para las de temperatura, la temperatura ambiente que se fijó

en la simulación se obtuvo de los datos medidos en la cámara térmica en el primer paso de la medida cuando todavía no se había alimentado el panel.

Todos los paneles fueron simulados en modo pulsado, en corriente continua (DC) y en temperatura a dos densidades de corriente diferentes (5 y 10mA/cm²) al igual que en las medidas reales de los paneles.

El conjunto de la caracterización (luminosidad y temperatura) de los paneles reales con los que se compararán las simulaciones se encuentra recogido y discutido en la Sección experimental (§VII.5, p.257). Para la comparación del modelo con las medidas de los paneles, se asumió proporcionalidad entre corriente y luminosidad. En este sentido, y con efectos comparativos, se utilizó el concepto de homogeneidad comentado en la Sección I.3.1.1 (p.9) de la introducción. En todas las esquinas de cada uno de los cuadrantes se da la homogeneidad relativa de ese punto respecto al punto de máxima intensidad estableciéndose cuatro áreas de homogeneidad creciente $A1 > A2 > A3 > A4$ tal como se describe en la sección experimental (Ver §VII.5, Figura 100, p.258). A continuación de cada conjunto de imágenes (real-simulación) los valores de homogeneidad de la simulación se comparan con la media de los valores de las homogeneidades de cada una de las áreas de los paneles reales y la desviación típica de estas medidas. También es posible comprobar la similitud entre la simulación y los datos experimentales atendiendo visualmente a la forma de las distribuciones de Luminosidad-Corriente de los distintos OLEDs de diferentes composiciones y tamaños.

Adicionalmente, se calculó el índice de correlación 2D normalizado^[1] entre los valores experimentales y la simulación para cada par de imágenes. La correlación 2D se usa típicamente para detectar similitudes entre dos señales 2D almacenadas a menudo en forma de matrices tal como se detalla en la sección experimental (§VII.3.5, p.231).

Para cada conjunto de mediciones (Pulsado, DC, y Temp) el conjunto de los índices de correlación 2D entre experimental y simulación es dado a modo de

tabla y comparado con los índices que resultan de contrastar diferentes cuadrantes de un mismo panel entre sí. El conjunto de la caracterización de los paneles OLEDs y su estadística se encuentra recogido en la Sección VII.5 (p.257). Lo que se pretende es evaluar cuantitativamente el grado de aproximación entre nuestro modelo y las medidas reales y compararlo con el grado de aproximación que existe entre los diferentes cuadrantes de un mismo panel alimentados por separado y en las mismas condiciones.

Para las comparaciones realizadas se presentan los datos experimentales de un único cuadrante de dos paneles de 150x150 mm (SA y SC) y un panel de 200x200 mm (LA) y se comparan con los obtenidos en la simulación, pudiéndose consultar el resto de medidas en la sección experimental (VII.5, p.257). El panel SB no se presenta en las gráficas y únicamente se dan datos los valores de homogeneidad a modo de tablas.

VI.4.1. Evaluación del modelo eléctrico.

En esta sección se evaluará la validez del modelo realizado cuando se eliminan los efectos de la temperatura. Durante la operación del OLED en modo pulsado el calentamiento del OLED es despreciable. Por ello, en nuestro modelo el circuito térmico puede ser ignorado por completo y el panel OLED queda completamente descrito mediante el modelo eléctrico.

En este caso particular las distribuciones de luminosidad-corriente están condicionadas por las resistencias de ánodo, del cátodo y de los contactos. Para la evaluación del modelo se compara la distribución de luminosidad obtenida experimentalmente cuando se alimentan los paneles en modo pulsado (parte izquierda) con la distribución de corrientes tras la cancelación de los efectos térmicos en la simulación (parte derecha). La desactivación de la matriz de temperatura se realiza fijando la constante “Kprop” a cero lo que permite desacoplar la parte eléctrica de la térmica.

La Figura 72 y la Figura 73 muestran la comparación entre los datos experimentales de luminancia de 3 de los paneles estudiados (SA, SC y LA) cuando se alimentan con corriente pulsada a 5 y 10 mA/cm², con las simulaciones realizadas cuando la matriz de temperatura está inactiva.

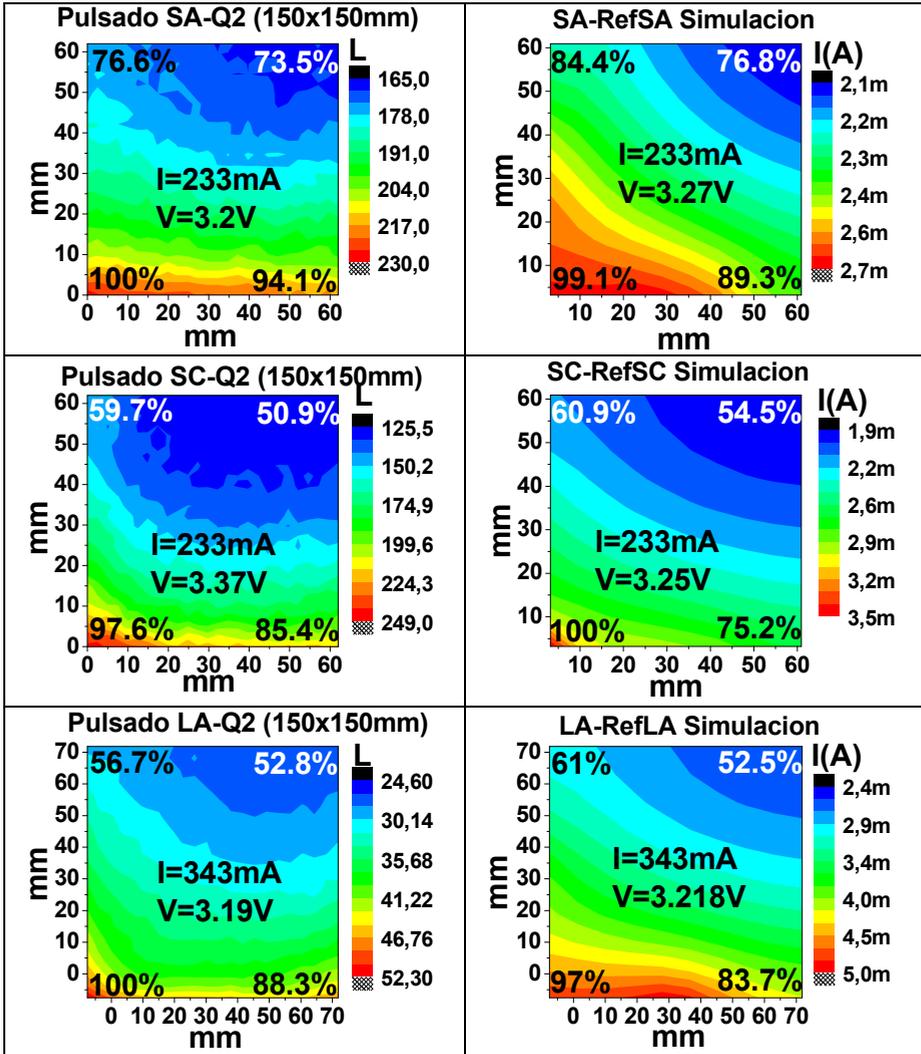


Figura 72. Comparación de los mapas de luminancia experimentales (izquierda) medidos en modo pulsado a 5mA/cm² con la corriente absoluta simulada (derecha) para los paneles SA, SC y LA (de arriba abajo). Para desacoplar los efectos térmicos las medias reales se realizaron en modo pulsado (5mA/cm²,PW:2ms, T:10ms) mientras que en la simulación se fijó “kprop” a cero y se simuló a la misma corriente.

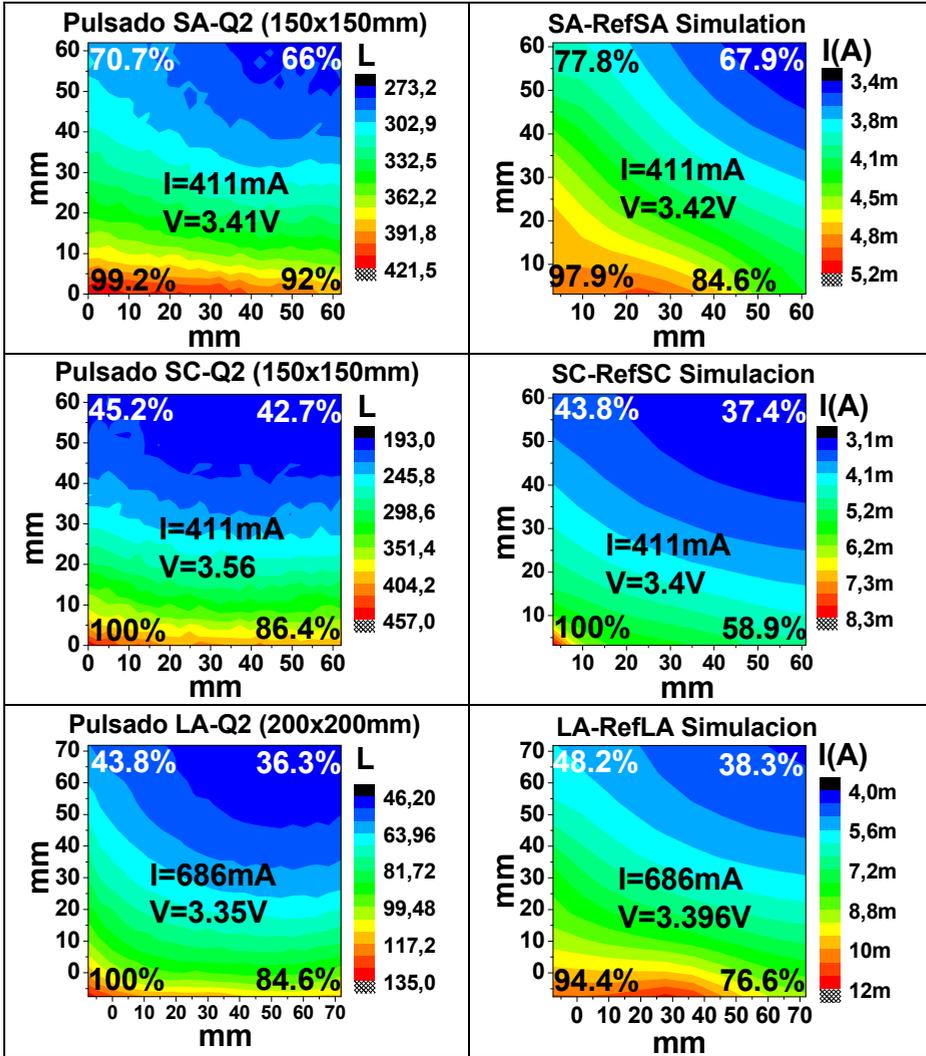


Figura 73. Comparación de los mapas de luminosidad experimentales (izquierda) medidos en modo pulsado a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ con los mapas obtenidos por simulación mediante el modelo eléctrico-térmico (derecha) para los paneles SA, SC y LA (de arriba abajo). Para desacoplar los efectos térmicos las medias reales se realizaron en modo pulsado ($10\text{mA}/\text{cm}^2$, PW:2ms, T:10ms) mientras que en la simulación se fijó “kprop” a cero y se simuló a la misma corriente.

Los resultados de la comparación entre medidas reales y simulación en pulsado se resumen en las tablas siguientes. Para cada panel se comparan los valores de simulación con la media del voltaje y la homogeneidad de cada una de las áreas escogidas de los paneles reales.

Tabla 20. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel SA en modo pulsado a 5 y 10mA/cm² con la simulación obtenida.

	Pulsado 5mA/cm ²					Pulsado 10mA/cm ²				
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)
Media SA Q1 Q2 Q3 (xm)	3.24	97.30	85.90	84.77	79.23	3.40	96.50	85.63	82.03	73.17
Desv tip. (σ)	0.04	2.65	8.01	7.55	5.06	0.02	3.39	5.85	10.04	6.67
Sim SA (x)	3.27	99.10	89.30	84.40	76.80	3.42	97.90	84.60	77.80	67.90
(ε=x-xm)	0.03	1.80	3.40	0.37	2.43	0.02	1.40	1.03	4.23	5.27

Tabla 21. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel SB en modo pulsado a 5 y 10mA/cm² con la simulación obtenida.

	Pulsado 5mA/cm ²					Pulsado 10mA/cm ²				
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)
Media SB Q1 Q3 Q4 (xm)	3.37	97.40	86.53	73.23	67.03	3.51	96.47	84.30	67.00	59.80
Desv tip. (σ)	0.01	2.26	3.74	4.13	4.10	0.02	0.76	5.37	5.65	5.03
Sim SB (x)	3.42	100.00	87.20	82.90	72.80	3.56	100.00	82.50	76.80	63.60
(ε=x-xm)	0.05	2.60	0.67	9.67	5.77	0.06	3.53	1.80	9.80	3.80

Tabla 22. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel SC en modo pulsado a 5 y 10mA/cm² con la simulación obtenida.

	Pulsado 5mA/cm ²					Pulsado 10mA/cm ²				
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)
Media SC Q2 (xm)	3.37	97.60	85.40	59.70	50.90	3.56	100.00	86.40	45.20	42.70
Desv tip. (σ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sim SC (x)	3.25	100.00	75.20	60.90	54.50	3.40	100.00	53.90	43.80	37.40
(ε=x-xm)	0.12	2.40	10.20	1.20	3.60	0.16	0.00	27.50	1.40	5.30

Tabla 23. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel LA en modo pulsado a 5 y 10mA/cm² con la simulación obtenida.

	Pulsado 5mA/cm ²					Pulsado 10mA/cm ²				
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)
Media LA Q2 Q3 Q4 (xm)	3.19	97.27	93.13	54.97	54.80	3.35	99.73	89.20	41.23	37.33
Desv tip. (σ)	0.00	4.73	6.11	3.27	2.57	0.01	0.46	9.39	2.27	3.08
Sim LA (x)	3.22	97.00	83.70	61.00	52.50	3.40	94.40	76.60	48.20	38.30
(ε=x-xm)	0.02	0.27	9.43	6.03	2.30	0.04	5.33	12.60	6.97	0.97

Si se observa la esquina de menor intensidad (área A4) que es el punto de mayor interés en cuanto a la evaluación de la homogeneidad en estos dispositivos, la concordancia en porcentaje entre las medidas reales y la simulación es excelente para ambas corrientes (5 y 10 mA) y para los cuatro paneles estudiados. Mirando las tablas, los paneles SA, SB y SC presentan un error absoluto entre la simulación y la media de las medidas reales menor del 6%, mejorando incluso la desviación típica respecto a la media que se da entre los mismos cuadrantes del propio panel. El panel LA presenta un error relativo máximo en el área A4 menor del 2.5% siendo la desviación típica relativa de los paneles reales del 3%. Los voltajes de la simulación también se ajustan perfectamente a los reales siendo el error máximo de 0.05 V para todos los paneles y densidades de corriente consideradas excepto para el panel SC cuyo error es menor de 0.15 V. Por otro lado la forma de las distribuciones difiere ligeramente entre la experimental y la simulación. Es importante destacar que cuando se alimentan los paneles con corriente pulsada y enfriamiento adicional, los efectos debidos a las inhomogeneidades pueden cobrar importancia modificando la forma de la distribución.

VI.4.2. Evaluación del modelo eléctrico-térmico

VI.4.2.1. Comparativas Luminosidad DC.

En esta sección se comparan las distribuciones experimentales de luminosidad con las distribuciones de corriente simuladas en SPICE cuando los paneles se alimentan en corriente continua “DC” estando activa la matriz de temperatura ($K_{prop} \neq 0$, $K_{temp} \neq 0$). La Figura 74 y la Figura 75 muestran las comparaciones realizadas para cada una de las densidades de corriente analizadas.

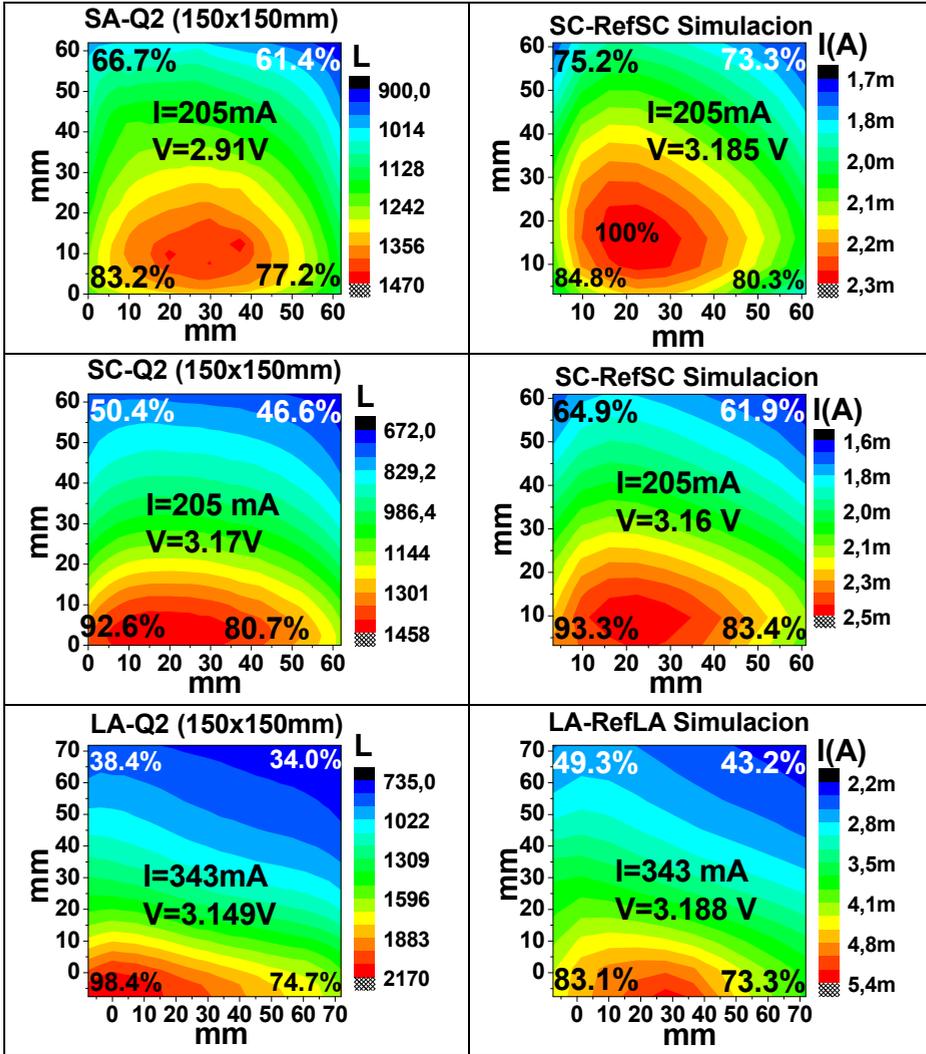


Figura 74. Comparación de los mapas de luminosidad experimentales (izquierda) medidos en modo DC a 5 mA/cm^2 con los mapas obtenidos por simulación mediante el modelo eléctrico-térmico (derecha) para los paneles SA, SB, SC y LA (de arriba abajo).

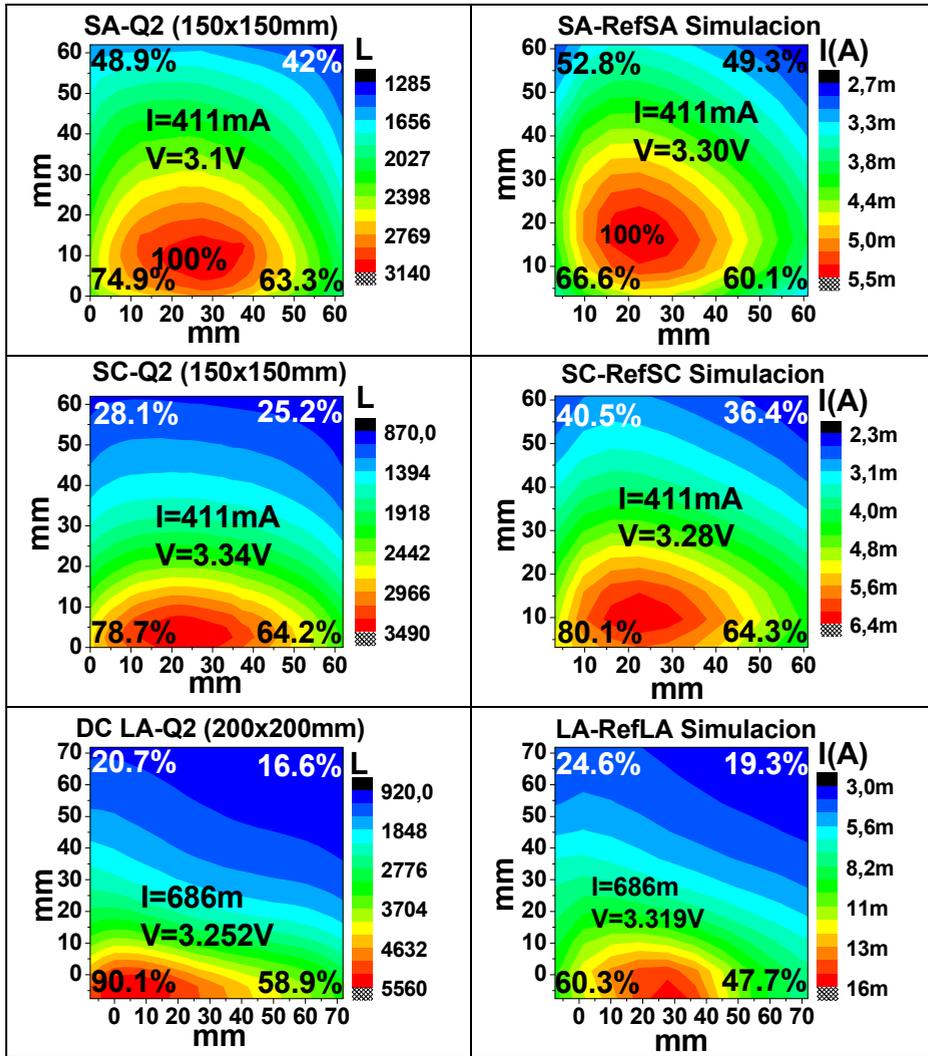


Figura 75. Comparación de los mapas de luminosidad experimentales (izquierda) medidos en modo DC a 10 mA/cm^2 con los mapas obtenidos por simulación mediante el modelo eléctrico-térmico (derecha) para los paneles SA, SB, SC y LA (de arriba abajo).

VI.4.2.2. Comparativas temperatura DC.

Las Figura 76 y la Figura 77 muestran las comparaciones entre los mapas reales de temperatura y los simulados para las alimentaciones en DC correspondientes a 5 y 10 mA/cm² respectivamente.

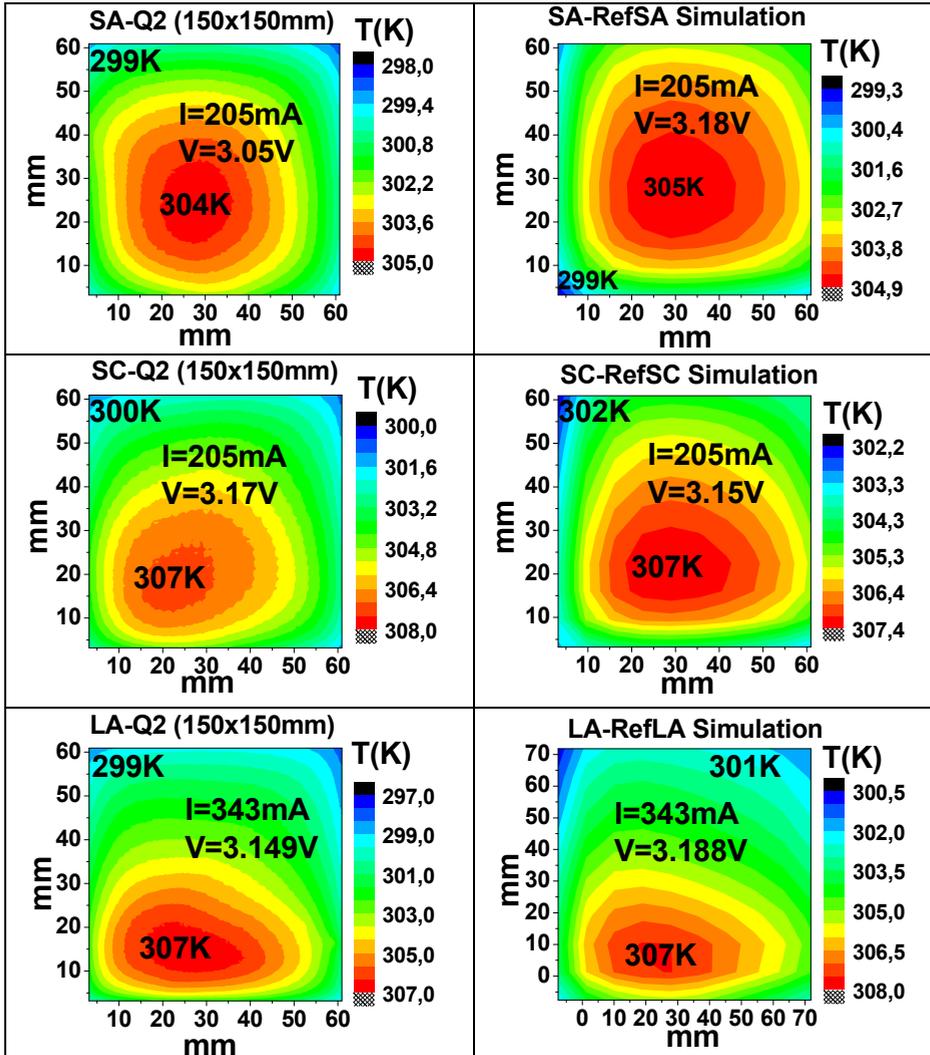


Figura 76. Comparación de los mapas de temperatura experimentales (izquierda) medidos en modo DC a 5 mA/cm² con los mapas obtenidos por simulación según el modelo eléctrico-térmico (derecha) para los paneles SA, SB y SC y LA (de arriba abajo).

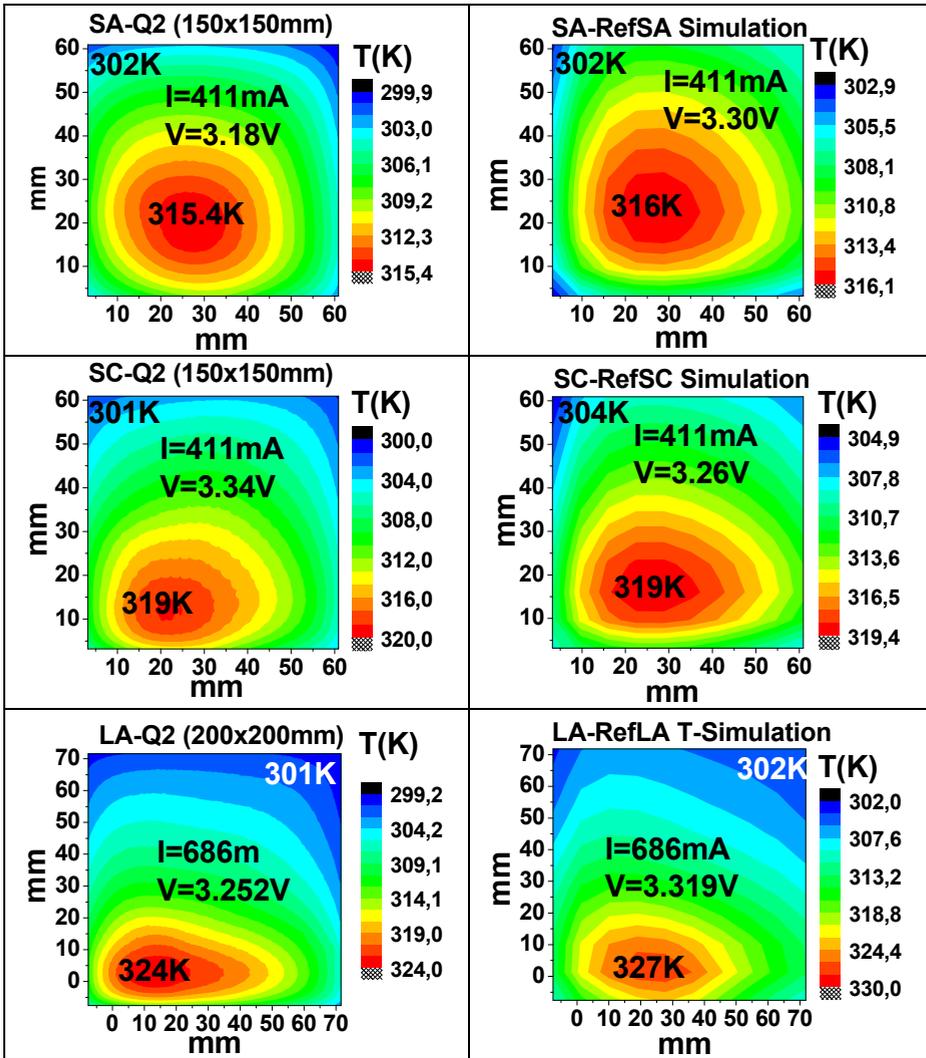


Figura 77. Comparación de los mapas de temperatura experimentales (izquierda) medidos en modo DC a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ con los mapas obtenidos por simulación según el modelo eléctrico-térmico (derecha) para los paneles SA, SB, SC y LA (de arriba abajo).

Las tablas siguientes muestran los datos estadísticos de las simulaciones comparados con las medidas reales en DC (temperatura y luminosidad) vistas en las figuras anteriores.

Tabla 24. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel SA en modo DC a 5 y 10 mA/cm² con la simulación obtenida.

	DC 5mA/cm ²							DC 10mA/cm ²						
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K
Media SA Q1 Q2 Q3 (xm)	2.98	85.93	75.67	67.33	61.87	298.62	304.96	3.18	76.23	61.03	48.80	41.63	299.95	315.35
Desv tip. (σ)	0.07	2.37	2.74	0.85	0.42	-	-	0.07	1.16	2.87	0.85	0.47	-	-
Sim SA (x)	3.19	84.80	80.30	75.20	73.30	299.35	304.86	3.30	66.60	60.10	52.80	49.30	302.89	316.07
(ε=x-xm)	0.21	1.13	4.63	7.87	11.43	0.73	0.10	0.12	9.63	0.93	4.00	7.67	2.94	0.72

Tabla 25. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel SB en modo DC a 5 y 10 mA/cm² con la simulación obtenida.

	DC 5mA/cm ²							DC 10mA/cm ²						
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K
Media SB Q1 Q3 Q4 (xm)	3.29	85.57	80.40	67.30	62.10	298.91	305.98	3.37	74.03	64.03	48.23	40.37	300.40	316.68
Desv tip. (σ)	0.01	0.15	1.25	3.48	4.82	0.66	0.40	0.01	0.29	0.61	3.56	2.01	0.00	0.88
Sim SB (x)	3.33	87.10	79.90	75.30	70.90	299.70	305.63	3.46	68.80	58.20	51.80	45.20	303.80	318.00
(ε=x-xm)	0.04	1.53	0.50	8.00	8.80	0.79	0.35	0.09	5.23	5.83	3.57	4.83	3.40	1.32

Tabla 26. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel SC en modo DC a 5 y 10 mA/cm² con la simulación obtenida.

	DC 5mA/cm ²							DC 10mA/cm ²						
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K
Media SC Q2 Q3 Q4 (xm)	3.19	92.65	79.50	51.25	46.50	299.78	307.02	3.39	79.85	63.00	29.05	25.30	299.90	317.20
Desv tip. (σ(%))	0.03	0.07	1.70	1.20	0.14	1.44	0.42	0.06	1.63	1.70	1.34	0.14	0.92	1.24
Sim SC (x)	3.16	93.30	83.40	64.90	61.90	302.20	307.30	3.28	80.10	64.30	40.50	36.40	304.90	319.40
(ε=x-xm)	0.03	0.65	3.90	13.65	15.40	2.42	0.28	0.11	0.25	1.30	11.45	11.10	5.00	2.20

Tabla 27. Comparación estadística entre la media de las homogeneidades en los distintos puntos considerados del panel LA en modo DC a 5 y 10 mA/cm² con la simulación obtenida.

	DC 5mA/cm ²							DC 10mA/cm ²						
	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K	V (V)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} K	T _{max} K
Media LA														
Q2 Q3 Q4 (xm)	3.15	96.60	77.43	36.83	33.03	297.99	306.69	3.26	90.27	60.07	19.73	15.87	298.70	323.93
Desv tip. (σ)	0.00	1.56	2.75	1.37	0.84	0.39	0.49	0.01	0.38	2.29	0.85	0.75	0.50	1.00
Sim LA (x)	3.19	83.10	73.30	49.30	43.20	300.60	307.54	3.32	60.30	47.70	24.60	19.30	303.30	328.14
(ε=x-xm)	0.04	13.50	4.13	12.47	10.17	2.61	0.85	0.06	29.97	12.37	4.87	3.43	4.60	4.21

Considerando de nuevo al punto de menor luminosidad (Área A4), el conjunto de los paneles muestran una mayor concordancia respecto a las medidas reales al aumentar la corriente a 10 mA/cm². Presentando un error de aproximadamente un 10% para la corriente de 5 mA/cm² y menos de un 5% para 10 mA/cm². En general las corrientes más elevadas ofrecen una mayor aproximación. Es aún más destacable cómo la simulación describe de forma correcta la forma de la distribución luminosa. En contraste al modo pulsado de operación, los paneles alimentados en DC muestran su área más brillante no en la esquina más próxima a los contactos, sino unos mm hacia el interior. Este efecto sorprendente, que es descrito con precisión por el modelo desarrollado puede ahora ser claramente entendido como resultado del problema de la transferencia lateral del calor.

Los gradientes de temperatura en comparación con las simulaciones de luminosidad están cuantitativa y cualitativamente bien descritos para las corrientes de 5mA/cm². Sin embargo cuando se alimenta a densidades de corriente de 10mA/cm² los errores llegan a ser de 4 K tanto para la temperatura mínima como para la máxima. Aunque si se considera la máxima desviación de los gradientes de temperatura (T_{max}-T_{min}) entre simulación y medidas reales, este es menor de 2 K. El hecho de que la simulación en temperatura a corrientes bajas sea la que mejor se

ajusta a los datos reales posiblemente sea debido a que la constante “Kprop” que tiene en cuenta la cantidad de energía disipada en el OLED, se eligió inicialmente para que las temperaturas experimentales se aproximasen lo más posible a las simulaciones bajo esta corriente.

Por otro lado, todos los voltajes registrados mediante las medidas a 4 hilos son muy similares a los obtenidos en simulación con desviaciones menores a 0.1V excepto para el panel SA alimentado a $5\text{mA}/\text{cm}^2$.

También es importante tener en cuenta que las diferencias observadas en los porcentajes de homogeneidad en las comparaciones entre luminosidad y corriente pueden ser debidas a pequeñas diferencias entre los valores de las resistencias de ánodo y cátodo utilizados, con los valores reales. Además cualquier mínimo error en la estimación de las resistencias térmicas, especialmente para los fenómenos de transmisión por convección donde se utilizó una ecuación genérica, puede multiplicar estos efectos. También se observa que estas diferencias entre las simulaciones y las medidas reales son mayores para el panel LA de 200×200 mm a corrientes elevadas. Al escalar el panel cualquier error en la estimación de las resistencias de ánodo o cátodo cobra importancia.

Por otro lado incluso paneles del mismo tamaño presentan diferencias significativas en la forma de su distribución luminosa, esto significa que el comportamiento I-V-L-T exclusivo de cada combinación de capas que fue extraído de las celdas referencia es crucial para la obtención de una buena simulación, no siendo las resistencias de ánodo y cátodo los únicos factores que afectan la homogeneidad y la distribución de forma. En este sentido, el conjunto de experimentos realizado es en sí mismo parte del procedimiento para sistematizar la caracterización y simulación de este tipo de OLEDs.

Con respecto a los efectos de la temperatura sobre la homogeneidad, estos han sido demostrados experimentalmente y se han entendido sobre la base de la simulación. En condiciones típicas de operación ($10\text{mA}/\text{cm}^2$, luminosidad máxima

de 2200 cd/m^2), la homogeneidad del área A4 de los cuatro paneles estudiados (SA,SB,SC,LA) es únicamente de $\approx 42,40,25,16\%$ comparada con $\approx 73,60,43,37\%$ a la misma corriente de alimentación en modo pulsado. Por ello el aumento de la temperatura produce un efecto considerable sobre la homogeneidad en el dispositivo.

Además, viendo la distribución de formas es fácil observar la gran similitud entre medidas reales y simulación para un mismo panel.

A continuación se analizará numéricamente la similitud de forma mediante el índice de correlación 2D.

VI.4.3. Índices de correlación 2D.

Cada una de las simulaciones realizadas se comparó con cada uno de los cuadrantes de los paneles reales disponibles obteniendo de esta forma un índice de correlación para cada combinación de pares de imágenes, este proceso se realizó para cada corriente (5 y 10 mA/cm^2) y para cada mapa de caracterización (pulsado DC y temperatura). Para cada simulación el conjunto de índices así obtenidos se agruparon por mapas de caracterización (DC, Pulsado, Temperatura) indistintamente de la corriente aplicada obteniéndose la media de los índices y la desviación típica de estos para cada número de muestras (N). La Tabla 28 muestra los índices obtenidos para cada simulación-panel y la agrupación realizada comparados con los índices de correlación obtenidos a partir de las propias medidas reales entre sí que se encuentran calculados en la sección experimental (Tabla 46, p.270).

Tabla 28. Conjunto de índices de correlación 2D de las simulaciones con cada uno de los cuadrantes de los paneles agrupados por el tipo de caracterización realizada.

		Temperatura DC			Luminosidad DC			Luminosidad Pulsado		
		M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N
SIM-REAL	SA	0.780	0.085	2	0.961	0.011	6	0.839	0.086	6
	SB	0.837	0.081	4	0.959	0.017	6	0.934	0.010	6
	SC	0.833	0.118	6	0.977	0.011	4	0.958	0.016	2
	LA	0.976	0.008	8	0.960	0.016	8	0.960	0.018	6
REAL-REAL	SA	-	-	0	0.980	0.014	6	0.760	0.098	6
	SB	0.987	0.006	2	0.989	0.008	3	0.976	0.006	6
	SC	0.863	0.143	6	0.994	0.005	2	-	-	0
	LA	0.993	0.003	12	0.992	0.011	12	0.975	0.017	6

Donde “M Ic” es la media de los diferentes índices de correlación considerados, “desv típ” es la desviación típica del conjunto de índices, y N es el número de muestras.

Se observa también una gran concordancia de forma entre medidas reales y simulación, en luminosidad DC la media de los índices de correlación (Ic) y las desviaciones típicas calculadas son similares tanto en las comparaciones entre cuadrantes de un mismo panel como entre la simulación y cada uno de los cuadrantes para todos los paneles estudiados siendo el índice de correlación 2D en todos los casos mayor de 0.959.

En luminosidad en pulsado el panel SA presenta un índice de correlación de 0.839 frente al 0.760 que presentan curiosamente los cruces de las medidas reales. El resto de paneles tienen índices de correlación de simulación superiores a 0.934, siendo los calculados para los paneles reales de aproximadamente 0.975.

En temperatura, la media de los Ic entre real y simulado del panel SB y SC están en torno a 0.83 siendo de 0.98 la media del Ic de los cuadrantes del propio panel SB y de 0.86 el del panel SC. Las simulaciones del panel SA en temperatura ofrecen índices de correlación de 0.78 siendo los peores del grupo de temperatura.

Es de destacar la simulación del panel LA en cuanto a distribución de forma, pues todas las comparaciones realizadas ofrecieron índices de correlación mayores de 0.96. Este hecho se aprecia a simple vista mirando las comparaciones de la Figura 76 y la Figura 77 para el panel LA y quedan confirmadas numéricamente mediante el índice de correlación 2D.

La Tabla 29 muestra la media de todos los índices de correlación obtenidos sin distinción de la densidad de corriente aplicada ni del tipo de mapa experimental comparados con los obtenidos de las medidas reales cruzadas entre sí (Tabla 47).

Tabla 29. Conjunto de índices de correlación 2D para todos los paneles y todos los tipos de caracterización realizadas.

	Temperatura DC			Luminosidad DC			Luminosidad Pulsado		
	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N
TODOS REAL-REAL	0.959	0.088	24	0.989	0.012	23	0.903	0.118	18
TODOS SIM-REAL	0.886	0.105	20	0.963	0.015	24	0.916	0.070	20

Observando la Tabla 29 se observa que los peores resultados se obtienen en temperatura, siendo la media de todos los índices de correlación entre simulación y medida real de 0.886 mientras que los correspondientes a los cruces entre medidas reales ofrecen un índice de 0.959. El resto de comparaciones (Luminosidad DC y pulsado) ofrecen resultados similares tanto para la simulación como para las propias divergencias que existen entre cuadrantes de un mismo panel lo que indica el grado de aproximación alcanzado.

En resumen, las propiedades térmicas y eléctricas de OLEDs de gran superficie han sido medidas y simuladas con éxito. El modelo realizado permite realizar predicciones cuantitativas del comportamiento de este tipo de OLEDs presentando errores cercanos a las propias desviaciones que existen entre las propias medidas reales al contrastar distintos cuadrantes de un mismo panel. El modelo realizado constituye una herramienta de gran importancia para el diseño futuro de OLEDs.

VI.5. Simulaciones predictivas.

Tras la validación del modelo en la sección anterior, se pretende la realización de simulaciones en las que variando determinados parámetros se mejore la homogeneidad de los dispositivos. Sin entrar en profundidad en las posibilidades del modelo, únicamente se variarán parámetros de las conductividades térmicas de la cavidad y de la encapsulación y se comprobará el efecto global sobre la homogeneidad de los dispositivos. Para el estudio se compararán los nuevos datos de simulación con los obtenidos anteriormente para los paneles SA y LA en DC a $10\text{mA}/\text{cm}^2$. En este sentido se ha intercambiado el nitrógeno de la cavidad que presenta conductividades térmicas muy bajas ($\lambda_N=0.026 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$) por resina epoxi de alta conductividad térmica ($\lambda_{\text{epoxi}}=7 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$) mientras que la cubierta de vidrio ($\lambda_{\text{CG}}=0.026 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$) se ha sustituido por una cubierta de cobre ($\lambda_{\text{Cu}}=400 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$). Los espesores y dimensiones de los paneles se han mantenido. Se consideraron 3 opciones de simulación; En la opción 1 se ha sustituido el nitrógeno de la cavidad por un adhesivo epoxi de alta conductividad térmica manteniéndose el vidrio como material de la cubierta. La opción 2 mantiene el nitrógeno en la cavidad y se sustituye la cubierta de vidrio por cobre. En la opción 3 se han hecho los dos cambios de forma simultánea, epoxi en la cavidad y cobre para la cubierta. Los resultados obtenidos para los paneles SA y LA alimentados a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ se comparan en la Tabla 30 con los obtenidos de las simulaciones previas realizadas cuando se simuló con nitrógeno en la cavidad y la cubierta de vidrio "Sim previa".

Tabla 30. Resultados de simulación del panel SA en el que se ha mejorado la transferencia de calor.

	Simulaciones	V (V)	H A4 (%)	T _{min} (K)	T _{max} (K)	λ _{cubierta} (W/m*K)	λ _{cavidad} (W/m*K)
Panel SA DC, 10mA/cm ²	Sim previa	3.287	49.3	302.9	316.1	1.1 (vidrio)	0.026 (N ₂)
	Opción 1	3.331	53.2	301.7	308.1	1.1 (vidrio)	7 (Epoxy)
	Opción 2	3.366	64.8	300.9	302.3	400 (cobre)	0.026 (N ₂)
	Opción 3	3.388	65.1	299.2	301.2	400 (cobre)	7 (Epoxy)
Panel LA DC, 10mA/cm ²	Sim previa	3.292	19.3	303.3	328.1	1.1 (vidrio)	0.026 (N ₂)
	Opción 1	3.319	21.9	301.0	313.4	1.1 (vidrio)	7 (Epoxy)
	Opción 2	3.348	33.6	300.9	305.4	400 (cobre)	0.026 (N ₂)
	Opción 3	3.362	37.2	299.9	301.7	400 (cobre)	7 (Epoxy)

Se observa el enorme efecto que causa la temperatura en los paneles OLED. Al cambiar únicamente el nitrógeno de la cavidad por epoxi (Opción 1), la T^a máxima desciende 8 grados para el panel SA y 15 en el LA y la homogeneidad mejora un 4%/3% (SA/LA). El efecto más acusado se produce al cambiar el material de la cubierta por cobre (Opción 2). En este caso, la T^a máxima desciende a 302 K/305 K (SA/LA, Opción2) frente a los 316 K/328 K de la simulación original y la homogeneidad aumenta de un 49%/19% a un 64%/33%. Al combinar ambos cambios en la Opción 3 (N₂ por epoxi y vidrio por cobre), para el panel SA prácticamente no se aprecian mejoras respecto a la Opción 2 mientras que el panel LA mejora la homogeneidad un 4 %. En general se observa que las mejoras introducidas conllevan el que los niveles de homogeneidad alcancen valores cercanos a los obtenidos cuando los paneles se alimentan en pulsado y los paneles no acusan los efectos de la temperatura. El panel SA con la Opción 3 alcanza un nivel de homogeneidad de 65.1% frente al 67% que se obtuvo en simulación bajo corriente pulsada. El panel LA con la Opción 3 presenta una homogeneidad de 37.2% frente al 38.3 % obtenido bajo alimentación pulsada. Además se observa en

todos los casos un aumento del voltaje para una misma corriente al incrementarse la homogeneidad. La Figura 78 muestra los mapas de corrientes y temperaturas simulados para la opción 3 y los paneles SA y LA. Las distribuciones de corrientes se muestran muy similares a las obtenidas en pulsado (Figura 73).

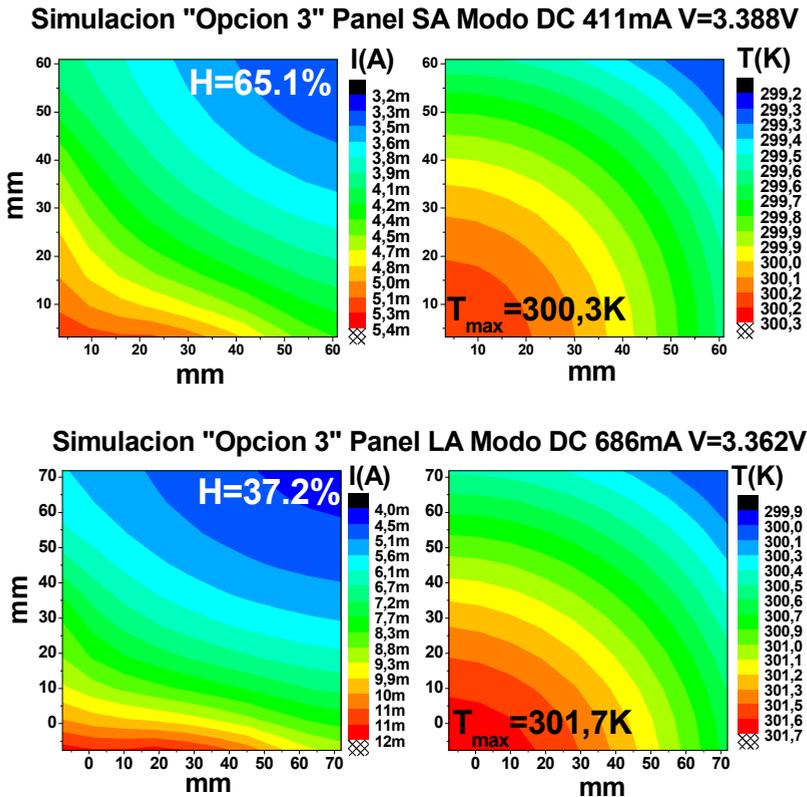


Figura 78. Mapas de corrientes y temperaturas obtenidos por simulación mediante la Opción 3 para los paneles SA y LA alimentados en DC a $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

Estos resultados demuestran que es posible anular prácticamente los efectos térmicos modificando los aspectos constructivos de los paneles y aumentar así la homogeneidad en hasta un 18% en los dos paneles considerados. Estas mejoras no necesariamente implican el cambiar los aspectos constructivos, podrían ser logradas mediante otros métodos como la utilización de disipadores térmicos unidos al OLED o mediante la mejora de la transmisión de calor por convección

que podría realizarse, por ejemplo mediante el atacado químico de la superficie del vidrio lo que aumentaría el área superficial.

El otro aspecto que influye en la homogeneidad son las resistencias de ánodo y cátodo. Como se vió, los paneles presentan sistemas de barras que mejoran la distribución de corrientes. En el presente estudio se utilizó un sistema de barras simétrico que pudo ser modelado mediante la inclusión de la resistencia laminar equivalente del conjunto ITO-Cu. En la actualidad se están realizando dispositivos que presentan sistemas de barras no simétricos con lo que se dificulta la previsión de los resultados finales que son habitualmente comprobados tras la fabricación del dispositivo. En este sentido, el modelo realizado podría ser modificado para la inclusión de cualquier tipo de configuración de barras permitiendo simular los paneles antes de su fabricación y obtener así configuraciones óptimas mediante la utilización de los análisis paramétricos de SPICE.

Una tercer via para la mejora de la homogeneidad podría ser la alimentación de los paneles mediante diferentes corrientes en cada una de las partes de los contactos. Mediante simulación se podría configurar casi cualquier combinación/ley de corrientes y comprobar así cual sería la idónea que permitiese mejorar la homogeneidad de los dispositivos.

En conjunto, el modelo realizado se ha mostrado eficaz para reproducir las medidas realizadas en paneles reales y por tanto constituye una valiosa herramienta para la previsión de futuras mejoras en paneles OLED dedicados a iluminación cuya comercialización es inminente.

VI.6. Referencias bibliográficas.

- [1] Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing.*; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 1988.

CAPÍTULO VII

VII. Procedimientos Experimentales.

En el presente Capítulo se detalla la síntesis de los materiales particulados utilizados en los capítulos II, III y IV y el procedimiento detallado de caracterización eléctrica. A continuación, correspondiendo con la segunda parte de la presente tesis doctoral, se describen los equipos de caracterización y los procedimientos experimentales empleados para la extracción de los parámetros de entrada al modelo a partir del estudio de paneles y celdas referencia reales. Se describe con detalle un caso completo en el que se muestra como se extraen los parámetros necesarios para simular uno de los paneles objeto de estudio. Para el resto de casos, los parámetros de entrada se resumen en tablas. En este capítulo se incluyen también los datos experimentales de las medidas de luminosidad y temperatura realizadas sobre paneles reales y que son necesarios para la validación del modelo realizado mediante comparación con los datos simulados.

VII.1. Preparación de las muestras particuladas y protocolo de medida.

VII.1.1. Zeolitas y materiales mesoporosos.

En los capítulos III y IV de la presente tesis doctoral se han empleado para el estudio de su conductividad y electroluminiscencia una serie de zeolitas las cuales o son comerciales (NaX, NaY Mordenita H, Mordenita Na) o han sido preparadas en el Instituto de Tecnología Química (resto de zeolitas indicadas en la Tabla 5 que no son comerciales).

La preparación de estas zeolitas se llevó a cabo mediante síntesis hidrotérmica empleando agentes directores de estructura en las condiciones y procedimiento experimental descrito en la literatura (H β , ZSM5-H) o alternativamente partiendo de muestras comerciales que fueron sometidas a intercambio iónico empleando disoluciones acuosas de las sales metálicas correspondientes (LiY, KY, RuY, CsY, CoY, ZSM5-Na). Para la preparación de

las zeolitas ácidas HY se procedió a partir de la zeolita NaY comercial a un intercambio iónico con amonio seguido de la descomposición térmica del amonio en amoníaco y un protón.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X en polvo que determina la estructura cristalina, análisis elemental mediante AES-ICP que establece la composición y la relación silicio-aluminio, adsorción isotérmica de gases, que permite cuantificar el área superficial, y microscopía electrónica de barrido, que establece la morfología y el tamaño de partícula.

El material mesoporoso SnO₂ se obtuvo partiendo de tetrabutyl estaño que se hidroliza en solución acuosa a Ph 9 mediante una disolución amoniacal a 60°C durante 5 horas. La microscopía electrónica de esta suspensión muestra que las nanopartículas de SnO₂ preparadas de esta manera tienen una distribución de tamaño uniforme entre 2 y 5 nm. Utilizando esta muestra de nanopartículas se prepararon dos materiales estructurados mesoporosos (mpSnO₂-50 y mpSnO₂-100) de idéntica manera con la diferencia de la presencia o no de tetraetil ortosilicato (caso del material mpSnO₂-50) que se encontraba presente en la proporción del 50% en peso respecto a las nanopartículas de SnO₂. La preparación de estos dos materiales se lleva a cabo colocando en un recipiente de teflón de 150 ml de capacidad 100 ml de la solución acuosa conteniendo npSnO₂ a la que se añade bromuro de cetil-trimetilamonio para formar una concentración 0.15 molar ajustando el Ph de la disolución en un valor de 10 mediante NaOH. Tras homogeneizar la mezcla, el recipiente de teflón se cierra herméticamente y se coloca en una estufa a 110 °C durante 24 horas sin agitación. Transcurrido este tiempo la suspensión se deja enfriar y el sólido presente se recoge por filtración, se lava y seguidamente se seca a T^a ambiente. A continuación se somete a calcinación en un horno donde se controla la T^a que se aumenta gradualmente (0.15 °C/min) desde ambiente hasta 500 °C manteniendo esta T^a por 12 horas. Inicialmente la atmósfera de la estufa está constituida por nitrógeno, el cual transcurridas 12 horas

va siendo gradualmente reemplazado por oxígeno para producir la combustión completa del CTABr. Los materiales resultantes se caracterizan por difracción de rayos X, microscopía electrónica, análisis químico y adsorción de gases tal como se comentó anteriormente para el caso de las zeolitas. Los principales parámetros físico-químicos se resumen en la Tabla 7(p.103). La muestra de MCM- 41 empleada en el presente estudio fue una muestra comercial suministrada por “Aldrich Chemical”.

VII.1.2. Preparación de la muestra PPV@mpSnO₂-100.

Partiendo del mpSnO₂-100 obtenido como se ha indicado anteriormente se procedió a la síntesis del polímero conductor poli (1,4-dimetoxi-p-fenilenvinileno) (PPV) en el interior de los canales del material mesoporoso mediante polimerización “in situ” del monómero correspondiente 1,4-bis(Bromometil)-benzeno. Para ello un gramo de mpSnO₂-100 previamente calcinado se deshidrató en una estufa a 110 °C a fin de eliminar el agua adsorbida. Este material se impregnó con una disolución del monómero (120 mg) disuelto en diclorometano (1 ml). Tras homogeneizar la pasta el disolvente se dejó evaporar a T^a ambiente. Este material de mpSnO₂-100 conteniendo al monómero adsorbido se trató con una disolución en tetrahidrofurano de terbutóxido potásico a 60 °C durante 2 horas. La mezcla, inicialmente blanca, desarrolla gradualmente el típico color naranja correspondiente al polímero conductor. Terminada la polimerización, el sólido se recogió por filtración, se lavó exhaustivamente con etanol y se caracterizó por espectroscopia UV visible mediante reflectancia difusa empleando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR adaptado con una esfera integradora y utilizando sulfato de bario como referencia.

VII.1.3. Preparación de la muestra de rutenio tris-bipiridilo encapsulado en el interior de zeolita Y.

La muestra de rutenio tris-bipiridilo encapsulada en el interior de zeolita Y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ se preparó siguiendo el procedimiento descrito inicialmente por Lunsford^[1] y mejorado por Dutta y colaboradores.^[2] Básicamente consiste en una síntesis en 3 etapas que constituye un ejemplo de lo que se denomina síntesis de barco en botella (ship in the bottle). Partiendo de una zeolita NaY comercial se procede inicialmente al intercambio parcial de Na^+ por $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ de manera que la carga de rutenio corresponda a un promedio aproximado de 0.1 átomos de rutenio por supercelda. Seguidamente, tras ser filtrada y secada la muestra, se coloca en polvo en un recipiente cerrado donde se ha añadido un exceso (0.5 g por gramo de zeolita) de 2,2'-bipiridilo calentándose el recipiente a 200 °C durante 24 h. en este tratamiento el sólido va desarrollando progresivamente el color naranja característico del complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Transcurrido el tiempo de reacción el sólido se recoge y se extrae exhaustivamente mediante el empleo de un equipo soxhlet, primero en continuo con acetona, después con agua y finalmente con acetona a fin de eliminar el exceso de bipiridina y los complejos de rutenio bipiridilo formados en la superficie externa. El material $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ se caracterizó por técnicas analíticas y espectroscópicas, siendo sus propiedades coincidentes con lo descrito en la literatura para este sólido.

VII.1.4. Protocolo de medida eléctrica de materiales particulados.

Para las medidas realizadas se estableció el siguiente protocolo de medida.

a) Preparación de las muestras y deshidratación. Se pesó inicialmente una cantidad de muestra variable entre 100 y 200 mg según la densidad y el tipo del material. Las muestras libres de material orgánico se calentaron previamente a 400°C en vacío dinámico durante 2 horas. En aquellas en las que se introdujo el

componente orgánico la deshidratación se efectuó a una temperatura máxima de 200°C con el fin de evitar la degradación del material orgánico.

b) Fijación sobre el electrodo. En este paso se introduce el material aún caliente entre los dos pequeños electrodos del portamuestras. A continuación se introduce el émbolo y se fija la junta de vitón. Se enrosca la resistencia flexible alrededor del portamuestras y se aplica la línea de vacío en el orificio destinado a tal fin. A continuación se introduce el conjunto en el alojamiento del equipo realizado y se conecta el controlador de temperatura que se fija a la T^a escogida.

c) Compresión del material. Mediante el manorreductor y el sensor de presión se regula manualmente una presión baja de 0,75 bares. A continuación se activa el interruptor incorporado que invierte el sentido del cilindro para hacer descender suavemente el vástago del cilindro neumático sobre el émbolo del portamuestras. Se regula la entrada de presión de gas del cilindro neumático a una presión de 9 bares. Estudios preliminares sobre la influencia de la presión en las medidas de conductividad establecieron que presiones superiores no modificaban la medida de conductividad de este tipo de materiales.

d) Obtención de los datos de conductividad. Se conectan los cuatro conectores BNC provenientes de la fuente-multímetro, se ejecuta el programa de medida desarrollado y se ajustan los parámetros de la medida (V_{\min} , V_{\max} , Incremento de V y n° repeticiones). Tras la finalización de las medidas se guardan los ficheros de datos V-I en formato ASCII.

e) Cálculo de conductividades. Es necesario conocer el volumen de la muestra y su peso tras la deshidratación y la compresión. Para ello, una vez finalizada la medida se extraen las muestras y mediante un micrómetro se mide el grosor de la pastilla directamente entre los dos electrodos donde se aloja. Conociendo el grosor de los electrodos se obtiene mediante resta el grosor real de la muestra. A continuación se pesa la pastilla en una balanza electrónica. Los datos anteriores junto a las medidas realizadas y el área de la pastilla (1,267cm², Sección II.1.2.3)

nos sirven para obtener las curvas de conductividad/resistividad que serán dadas para una densidad del material determinada.

VII.2. Equipos y configuración para la caracterización de OLEDs.

A continuación se describen los equipos utilizados en el IPMS para la caracterización de las celdas referencias y de los OLEDs de gran tamaño utilizados en la presente tesis.

VII.2.1. Equipo de caracterización de OLED's.

En la presente tesis doctoral, tanto para la obtención de la característica I-V-L-T de las celdas referencia (sustratos 4Q) como para la caracterización de la distribución de luminosidad en los paneles grandes de OLED se utilizó un espectrofotómetro automatizado. Se trata de un sistema dedicado para la medida de la radiancia espectral de celdas OLEDs de la casa Autronics Melcher GmbH modelo DMS-401. El equipo se encuentra alojado en el interior de una cámara negra de medida. Utilizando un sensor CCD (CCDSpect-2), el equipo permite la medida de la radiancia espectral de un área que es determinada por el tamaño del objetivo. El espectrofotómetro tiene una resolución de 0.5 nm en la zona del espectro visible (380-800nm).^[3] Los valores de luminancia se determinan internamente mediante integración del espectro medido y adaptación a las unidades radiométricas correspondientes.

El sistema se encuentra conectado a un PC y consta de un software propio de control totalmente automatizado que permite la programación de las secuencias de medidas para la obtención de mapas luminosos de grandes superficies mediante el microscopio-radiómetro integrado. Este sistema de detección permite establecer la intensidad luminosa de puntos de dimensión submilimétrica con lo que se obtiene un mapa de luminosidad de la superficie. La caracterización eléctrica se realiza simultáneamente mediante una fuente-multímetro de la casa Keithley

modelo Sourcemeter 2400 sincronizado mediante el software del equipo y programable a través de él. Además, este equipo en cuestión se complementa con una placa calefactora en su base que permite seleccionar la temperatura del dispositivo bien enfriando o calentando desde su base lo que permite la programación de barridos consecutivos a diferentes temperaturas. Esta característica nos permitirá obtener de la dependencia con la temperatura de la característica electroluminiscente de los OLEDs. Esta placa calefactora permite a su vez la aplicación de vacío para la sujeción de los OLEDs mejorando el contacto y la transmisión de la temperatura. La Figura 79 muestra el equipo junto a las especificaciones dadas por el fabricante.

Ejes	4 ejes totalmente motorizados (Theta, x, y, z)	
Max. altura/profundidad del objeto	50mm	
Fotodetector	Sensor lineal CCD, 1024canales	
Resolución	Convertidor A/D de 16 bits	
Longitud de onda	300 a 800 nm, $\Delta 0.5$ nm	
Tiempo de exposición	20ms. . . 32,767 s	
Error de medición	2% @ 1600 cd	
Tamaño spot(mm)	0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0	

Figura 79. Especificaciones y aspecto del sistema de medida de Autronics Melcher mod 401.

Inicialmente se introduce el área del dispositivo objeto de medida y el tamaño del punto de visualización del microscopio-radiómetro, a partir de estos datos el equipo genera la información de salida registrando los datos en intensidad para cada coordenada de la superficie examinada. Simultáneamente se programan las secuencias de medida mediante el propio software del equipo que incluye los rangos de la medida eléctrica, las esperas entre medidas, la temperatura fijada y la posición x-y del radiómetro automatizado pudiendo realizarse casi cualquier combinación de estos y/o secuencia de experimentos. Una vez generados los ficheros internos de las medidas, mediante la aplicación de visualización incorporada es posible obtener imágenes de la distribución luminosa de la

superficie del OLED y la exportación de estos datos a múltiples formatos. En concreto se utilizó el formato tipo texto “ASCII” para realizar posteriormente el procesado mediante Excel y OriginLab. La figura siguiente muestra el aspecto de la parte motorizada, la placa calefactora donde se fija el OLED y la pantalla de control del instrumento.



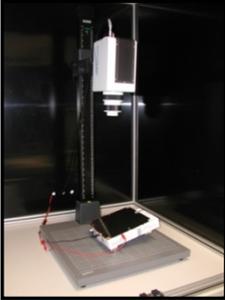
Figura 80. A) Componente automatizado del microscopio-radiómetro enfocado sobre un OLED referencia anclado a la placa calefactora. B) Pantalla del software de control mediante PC.

VII.2.2. Cámara Térmica.

Para la obtención de los mapas de temperatura de los paneles durante su funcionamiento se utilizó un sistema de termografía por infrarrojos constituido por una cámara térmica (VarioTherm, Jenoptik GmbH) conectada a un computador con el software de adquisición y de tratamiento específico (IRBIS Professional de InfraTec).

Se trata de un sistema de imagen térmica que trabaja en el rango espectral de $1.8\mu\text{m} \leq \lambda \leq 5.0\mu\text{m}$. El sistema consta de un detector de silicio de platino con 256×256 píxeles, una lente de 25mm de infrarrojos con una resolución geométrica de 1,0 mrad, y una interfaz IEEE 1394 para la conexión de la cámara al PC. El equipo permite registrar imágenes en tiempo real a una frecuencia máxima de 50Hz, lo que permite el registro programado de secuencias. Las principales especificaciones técnicas se resumen en la Tabla 31.

Tabla 31. Especificaciones técnicas del sistema de termografía por infrarrojos VarioTHERM.

Detector	ptSi Matriz de plano focal, 256x256. Tamaño del detector 24 μm	
Rango espectral	$1.8\mu\text{m} \leq \lambda \leq 5.0 \mu\text{m}$	
Rango de temperatura	$(-25. \dots 1200) ^\circ\text{C}$	
Resolución en T ^a (30 °C)	0.1 K	
Precisión de la medida	$\pm 2 \text{ K}, \pm 2 \%$	
Convertidor A/D	16 bits	

Este equipo permite la obtención de mapas de temperatura instantáneos de amplias superficies sin la necesidad de una etapa motorizada. El software incluido (IRBIS) permite la extracción de los datos de temperatura en formato imagen o en datos en formato ASCII. Para la excitación de los paneles se utilizó una fuente-multímetro Keithley Sourcemeter modelo 2401 manejada manualmente.

La Figura 81 muestra un mapa de las distribuciones de temperatura de un OLED en funcionamiento.

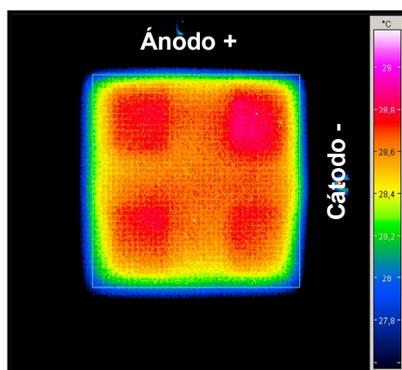


Figura 81. Mapa luminoso de un oled en funcionamiento obtenido mediante la cámara Variotherm® y el software “Irbis Professional®” de Infratec®.

VII.2.3. Esfera de integración.

Para el cálculo del rendimiento del OLED (porción de la energía aplicada que se transforma en luz y no en calor) se utilizó una esfera integradora conectada a un radiómetro integrado que determina la emisión luminosa total del dispositivo. Conociendo la potencia aplicada al dispositivo es posible conocer la eficiencia Φ del dispositivo según la Ecuación 19.

$$\Phi = \frac{P_{LUM}}{P_{ELEC}} \cdot 100$$

Ecuación 19. Cálculo de la eficiencia relativa de un dispositivo OLED mediante el uso de una esfera integradora.

Donde P_{LUM} es la potencia luminosa registrada por la esfera integradora y P_{ELEC} es la potencia eléctrica aplicada al panel.

VII.2.4. Fuente-Medidor.

Se utilizaron dos tipos de Fuentes-multímetro de Keithley, el modelo 2400 para los experimentos en continuo y el modelo 2430 en pulsado que permite la aplicación de pulsos.



Figura 82. Fuente-multímetro “Keithley Sourcemeter 2400”.

Cuando se utilizó manualmente, el equipo se configuró siempre para medir a 4 hilos para evitar la caída de tensión en los cables debidas a las altas corrientes ($\cong 1A$) y obtener así el voltaje exacto en bornes de los OLEDs. En el equipo incluido en el sistema de caracterización de OLEDs de Autronics Melcher, las

medidas se realizan con dos hilos siendo los voltajes erróneos cuando se miden paneles grandes que consumen corrientes elevadas. Es por ello que para la excitación de los paneles grandes siempre se utilizó una fuente adicional a la incorporada.

VII.2.5. Sonda Temperatura Pt100.

Se adaptó una resistencia de platino comercial para la obtención de la temperatura exacta en los ensayos de los OLEDs y para el calibrado del calentador incluido en el equipo “Autronics Melcher”. El sensor usado fue una Pt100 1/3 DIN de la casa Labfacility. Se conectó al multímetro de Keithley en una configuración de 4 hilos para evitar los errores propios de la caída de tensión en los cables. La corriente aplicada se ajustó a 1mA para evitar auto-calentamiento.

VII.3. Métodos experimentales

A continuación se detallan los ensayos realizados para la obtención de los parámetros necesarios para el modelo y las medidas realizadas para la posterior comprobación del correcto funcionamiento de éste. Posteriormente en la sección VII.4 se muestran los casos prácticos de aplicación de los métodos aquí descritos y el conjunto de parámetros obtenidos que sirven de entrada al modelo.

VII.3.1. Calibrado de la placa calefactora:

Se observó en las pruebas iniciales un desajuste entre la temperatura fijada y la temperatura real en la placa calefactora integrada en el fotómetro automatizado Autronics Melcher. Así fue necesario un calibrado previo al experimento.

La ecuación general para este tipo de sensores en el rango de 0°C a 850°C es:

$$R(T) = R_0 \cdot (1 + A \cdot T + B \cdot T^2)$$

Ecuación 20. Fórmula que relaciona la resistencia en una sonda de temperatura Pt100 con el valor real de temperatura.

Donde $R_0=100 \Omega$ y es la Resistencia nominal a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $A=3.908\text{E-}3 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $B=-5.775\text{E-}7 \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$. Resolviendo la Ecuación 20 para la temperatura y utilizando la solución en el intervalo positivo obtenemos la T^a en función del valor de la resistencia leída en la pt100 (R_{pt100}) según la siguiente ecuación:

$$T^a = \frac{-A \cdot R_0 + \sqrt{R_0} \cdot \sqrt{4 \cdot B \cdot R_{pt100} + A^2 \cdot R_0 - 4 \cdot B \cdot R_0}}{2 \cdot B \cdot R_0}$$

Ecuación 21. Cálculo de la temperatura en la resistencia de platino a partir del valor de resistencia medido y de los parámetros A y B.

Mediante el uso de esta ecuación es posible obtener la temperatura en la superficie de la placa calefactora o del OLED a partir del valor de resistencia medido en la resistencia de platino (pt100).

Experimento:

Las medidas experimentales se llevaron a cabo colocando la resistencia de platino “Pt100” sobre la placa de calefacción y fijándose a esta mediante pinzas y pasta térmica para mejorar el contacto. Se conectó la Pt100 a una fuente-multímetro Keithley 2400 mediante conexionado a 4 hilos para evitar así errores en la medida debidos a la resistencia de los cables y se alimentó con una corriente de 1 mA como aconseja el fabricante para evitar el auto-calentamiento. A continuación se programó el equipo de caracterización “Autronics Melcher” para que variase la temperatura de la placa calefactora en un rango entre $8 \text{ }^\circ\text{C}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en incrementos de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ esperando 360 segundos de estabilización en cada T^a . Conocida la corriente aplicada, se midió el voltaje para cada temperatura y se obtuvo así la resistencia de la Pt100 en cada incremento. Mediante la Ecuación 21 se obtuvo la Temperatura para cada valor de resistencia. La gráfica de la Figura 83 muestra el error medido

entre la temperatura fijada en la placa calefactora (T^a_{FIJADA}) y la T^a registrada mediante la Pt100 (T^a_{Pt100}) ($\varepsilon = T^a_{FIJADA} - T^a_{Pt100}$).

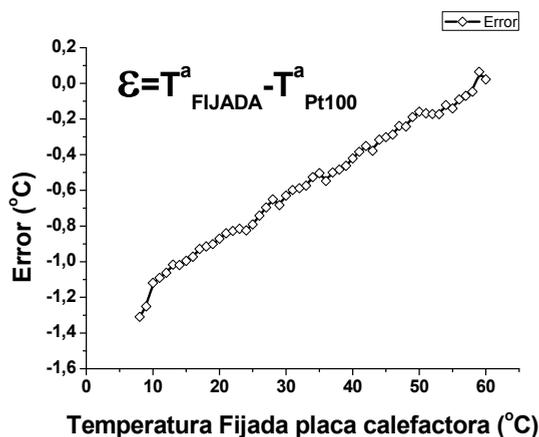


Figura 83. Error cometido entre la T^a fijada con el controlador de la placa calefactora y la T^a obtenida experimentalmente mediante la Pt100.

En el resto de experimentos se tuvo siempre en cuenta esta desviación y se corrigió.

VII.3.2. Estudio V-I-L-T de muestras referencia (4Q).

Para el modelo SPICE “3D Eléctrico-Térmico Extendido”, descrito en la sección V.2.4(p.147), fue necesario introducir en el elemento intermedio la característica V-I-L-T del diodo que es exclusiva y diferente para cada combinación de capas. Para ello se utilizaron las celdas referencia-4Q descritas en la Sección V.1.2 (p.69) y que, por poseer un área mucho más reducida que la de los paneles grandes, no presentan problemas de homogeneidad. Por ello, el estudio de estas celdas es válido para la determinación de la característica L-I-V-T propia de cada combinación de capas.

Una buena extracción de estos parámetros es crucial para la obtención de un modelo válido y se convierte en parte del procedimiento necesario para su utilización. Así, se estudiaron cuatro celdas referencia diferentes de composición

idéntica a la de los paneles grandes. Tres correspondientes a los paneles de 150x150mm (RefSA, RefSB y RefSC) y una a los paneles de 200x200mm (RefLA).

La idea del experimento que se plantea consiste en realizar un estudio de la dependencia térmica de pequeñas muestras referencia con el fin de extrapolar e introducir este comportamiento en cada uno de los 1/100 elementos en los que el modelo considera dividido el OLED. El proceso es similar al indicado en la Figura 59 (p.146) pero en este caso se incorporará en la ecuación descriptiva la dependencia térmica de los OLEDs.

Variando la temperatura entre un determinado rango es posible obtener un conjunto de curvas I-V para cada temperatura. Cada una de estas curvas puede ser descrita por una ecuación analítica de parámetros ajustables. El conjunto de estos parámetros y su variación con la temperatura se pueden ajustar de nuevo a una segunda ecuación $param=f(T)$. Sustituyendo en la ecuación general los parámetros en función de la temperatura tendríamos descrito el comportamiento del diodo en forma de una única ecuación $I=f(V,T)$. De esta manera la descripción de los parámetros en función del voltaje y la temperatura requiere realizar los siguientes pasos: 1.- Calibrado del sistema de fijación de temperatura; 2.- Estudio en temperatura de las muestras referencias. 3.- Elección de la ecuación analítica óptima. 4.- Ajuste a la ecuación elegida y obtención de una única ecuación de funcionamiento $I=f(V,T)$.

VII.3.2.1. *Ensayos y configuración.*

Para la obtención de la característica V-I-L-T de las celdas referencia 4Q se diseñaron dos tipos de ensayos diferentes. En el primero de ellos se realizó una caracterización V-I-L-T de los dispositivos, pero en este caso la temperatura de la unión se tuvo que estimar dado que el contacto del OLED con la placa calefactora se producía en la parte de la cubierta de vidrio inferior próxima a la cavidad con

nitrógeno. Ante la duda de que la aproximación de la temperatura en la unión fuese la correcta se realizó un segundo ensayo en el que el OLED se invirtió de forma que la unión emisora se encontrase mucho más próxima a la placa calefactora. Sin embargo esta configuración no permite adquirir los datos de luminosidad al encontrarse el OLED invertido.

Este segundo ensayo permite obtener la temperatura de la unión emisora de una forma más precisa y por tanto la función de transferencia que relaciona la corriente con el voltaje y la temperatura $I=f(V,T)$ será más exacta. Es esta función de transferencia la que se incorporará al modelo SPICE.

El primer ensayo permite sin embargo obtener la relación entre corriente y luminosidad en función de la temperatura $L=f(I,T)$. Esta otra función de transferencia permitiría la obtención de la luminosidad de forma analítica a partir de las matrices de temperatura y corrientes obtenidas en la simulación.

Siempre se utilizó el cuadrante emisor d2 de 4.799mm^2 . El uso de una pequeña superficie para estos experimentos reduce el auto-calentamiento y la caída de tensión en ánodo y cátodo.

En los puntos siguientes se describe la configuración de los equipos, aquellas medidas comunes a los dos ensayos, las diferentes configuraciones físicas realizadas, y el procedimiento de adaptación a las ecuaciones que describirán la característica V-I-L-T de las celdas referencia.

VII.3.2.1.1. Configuración y programación de las medidas. Metodología general.

Programación de equipos:

Temperatura → Programación del equipo Autronics Melcher para la realización de un barrido programado de 20°C a 60°C con incrementos de 2 grados y 360 segundos de retraso entre el instante en que se fija la temperatura y el que se realiza la medida. Este intervalo de 360 segundos asegura que el valor de temperatura medida corresponde con el valor en régimen estacionario. En estudios preliminares

se utilizó un valor de 120 segundos, pero se observó que los valores de temperatura oscilaban.

Voltaje→ Programación del equipo Autronics Melcher para el barrido en voltaje de 2 a 4.1 V con incrementos de 0.025V y un segundo de retraso entre ellos para cada una de las temperaturas anteriormente programadas. Fijada la abertura del radiómetro a 1 mm² y centrado sobre el diodo D2 de la celda referencia. La duración por barrido fue de 180 segundos.

Temperatura en Pt100→ Para la obtención de la temperatura en la superficie del OLED se utilizó una fuente-multímetro Keithley adicional, y se procedió de la misma forma que se hizo para el calibrado de la placa calefactora. El equipo se programó para generar una corriente de 1 mA en modo 4 hilos. La captura de datos se llevó a cabo de forma automática a fin de almacenar los datos de resistencia de la Pt100 en la memoria del equipo. Para obtener datos más estables y permitir que la duración de la captura durase el mismo tiempo que el experimento se programó éste en modo filtrado (Velocidad= 6, Cuentas promedio=30) con lo que cada 12 segundos aproximadamente se obtiene 1 medida de temperatura.

Fijación de los dispositivos:

OLED→ Los dispositivos OLED se acoplaron a la placa calefactora mediante un soporte adaptado para ello utilizándose pasta térmica para mejorar el contacto. Se aplicó un pequeño calentamiento inicial de 50 °C para mejorar la adhesión.

Sensor Pt100→ El sensor de temperatura Pt100 se fijó mediante un soporte de presión y pasta térmica en la zona del OLED escogida.

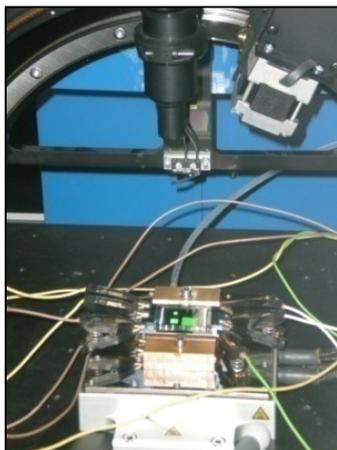


Figura 84. Sujeción de las celdas referencias sobre la placa de calentamiento del equipo Autronics Melcher para la realización del estudio en temperatura.

Medición y extracción de datos:

Datos V-J-L-T → El equipo Autronics Melcher genera y permite la extracción de todos los datos de Luminosidad, Voltaje y densidad de Corriente para cada una de las temperaturas fijadas mediante el software “Autronics Parsing Application”. De esta forma se generaron ficheros ASCII con el conjunto de datos V-J-L para cada una de las temperaturas fijadas.

Datos T^a Pt100 → La extracción de los datos de la temperatura sobre la superficie del OLED se realizó manualmente accediendo a la memoria del equipo tras la finalización del experimento.

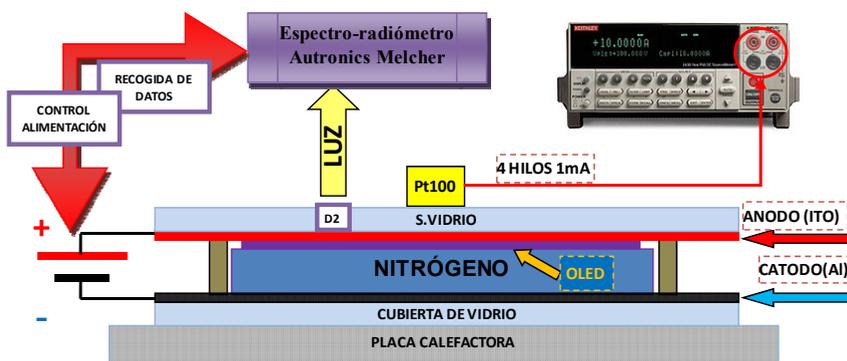
Tiempo estimado de duración del experimento:

La duración de cada uno de los experimentos programados fue de 180 minutos (360 segundos para la estabilización+180 segundos de cada medida V-I) * 20 pasos de temperatura.

A continuación se detallan las configuraciones específicas de cada uno de los ensayos antes comentados:

VII.3.2.1.2. Ensayo 1 para la determinación de la Luminosidad en función de la Intensidad y la Temperatura $L=f(I,T)$ en muestras referencia.

En esta configuración, se adhiere el OLED mediante pasta térmica sobre la placa calefactora de forma que la cara emisora se encuentre hacia arriba para así poder obtener la característica V-I-L del cuadrante D2 de 4.799mm^2 . El sensor Pt100 se posiciona cerca del cuadrante D2 mediante pasta térmica de forma que no se obstaculice la salida de luz hacia el radiómetro. El Esquema 15 muestra la configuración del dispositivo para llevar a cabo las medidas.



Esquema 15. Configuración del Ensayo 1 para la determinación de la luminancia en función de la temperatura y la corriente de las celdas referencia. El sensor Pt100 se posiciona sobre el OLED lo más cerca posible del cuadrante emisor D2.

Para cada temperatura se obtuvo así la característica L-I-V de la muestra referencia. Sin embargo, la temperatura medida en el sensor (superficie cristal del OLED) no es la misma temperatura que la de la unión debido al sustrato de vidrio que los separa. Pero conociendo la temperatura de la superficie, la de la placa calefactora (corregida previamente mediante la Pt100) y las resistencias térmicas correspondientes a las diferentes capas del OLED, es posible, utilizando las ecuaciones de transmisión de temperatura detalladas en la sección I.6(p.44) estimar de forma más aproximada la T^a de la unión mediante la utilización de un simple divisor de resistencias térmicas. La Ecuación 22 permite obtener la temperatura

estimada de la unión conociendo el valor de temperatura aplicado con la placa calefactora y la temperatura en la superficie del OLED.

$$T_j = T_{PCalefactora} + \left(\frac{T_{Pt100}^a - T_{PCalefactora}}{R_{thUValue} + R_{thDValue}} \right) \cdot R_{thDValue}$$

Ecuación 22. Estimación de la temperatura de la unión utilizando un divisor de resistencias térmicas.

Donde $T_{PCalefactora}^a$ es la temperatura fijada en la placa calefactora una vez corregida, T_{Pt100}^a es la temperatura medida en la superficie del OLED, $R_{thUValue}$ es la resistencia térmica teórica desde la unión hasta la superficie del OLED y $R_{thDValue}$ es la resistencia térmica teórica desde la unión hasta la placa calefactora.

La Figura 85 muestra el cálculo de las resistencias térmicas equivalentes a cada una de las capas del OLED y el divisor resistivo resultante. Como se trata de un divisor podemos utilizar las mismas resistencias calculadas para 1/100 de la superficie de un cuadrante de OLED puesto que se mantendrá la proporcionalidad entre las resistencias térmicas para cualquier área.

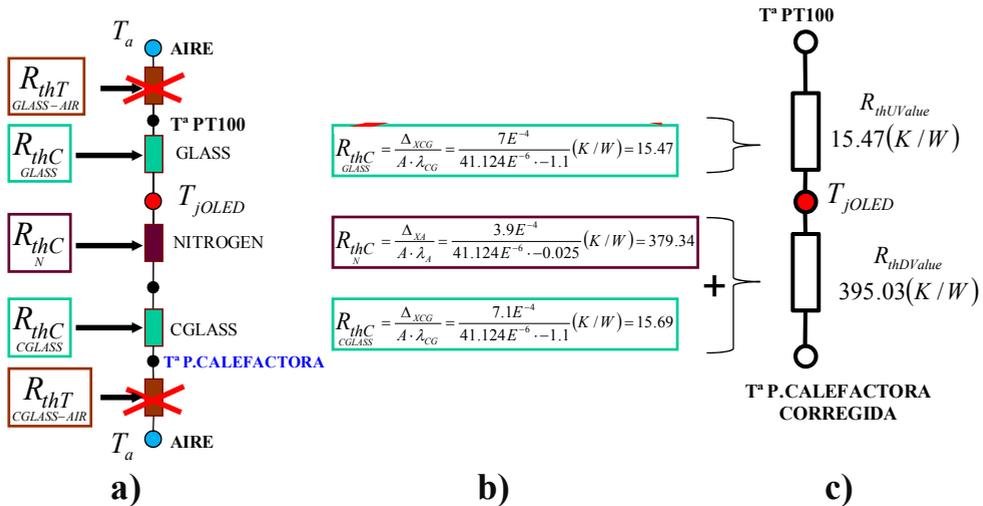


Figura 85. Cálculo de las resistencias térmicas a partir de los datos constructivos del OLED para la estimación de la temperatura de la unión (T_{jOLED}). a) Esquema de resistencias térmicas. b) Ecuaciones para el cálculo de las resistencias. c) Divisor resistivo equivalente.

Debido a la elevada resistencia térmica del conjunto de la cavidad del nitrógeno y de la cubierta del encapsulado ($R_{thU} = 395.03$) frente a la del vidrio ($R_{thD} = 15.47$), y que el calor se aplica en la base del dispositivo, según la Ecuación 22 la temperatura estimada en la unión será la T^a medida en la superficie del OLED más un 4% de la fijada en la placa calefactora.

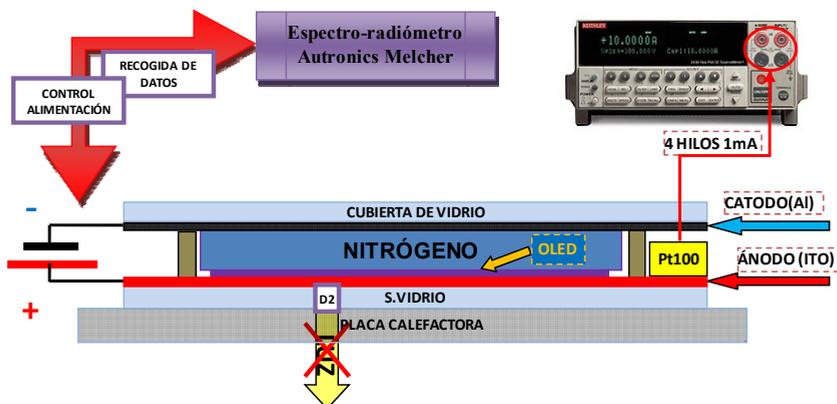
$$T_j = T_{PCalefactora} + \left(\frac{T^a_{Pt100} - T_{PCalefactora}}{395 + 15} \right) \cdot 395 = T^a_{Pt100} + 0.04 \cdot T_{PCalefactora}$$

Ecuación 23. Estimación de la temperatura de la unión orgánica a partir de las resistencias térmicas calculadas en la Figura 85.

VII.3.2.1.3. Ensayo 2 para la determinación de la Corriente en función de la Temperatura y el Voltaje $I=f(V,T)$ en muestras referencia.

Con el fin de que la temperatura medida por el sensor Pt100 fuese lo más próxima a la temperatura de la unión del OLED y para mejorar la estabilización se invirtió el OLED posicionándolo “boca-abajo” de forma que la parte emisora se encontrase más cerca de la placa calefactora. De esta forma, únicamente el cristal separa la unión del OLED del calentador mejorándose la transmisión de calor.

El experimento es idéntico al anterior excepto que el sensor Pt100 ahora se posiciona sobre el lateral del contacto de ánodo que se encuentra justo a la misma distancia de la placa calefactora que la unión del OLED. La temperatura obtenida por el sensor es, en este caso, mucho más parecida a la que tenemos en la unión, no siendo necesario ningún tipo de conversión. Por el contrario, perdemos la información de la luminosidad. El Esquema 16 muestra la configuración realizada.



Esquema 16. Configuración del Ensayo 2 para la determinación de la corriente en función de la temperatura y el voltaje $I=f(V,T)$ a partir de las celdas referencia. El sensor Pt100 se posiciona sobre la aleta del ánodo a la misma distancia que la unión emisora del cuadrante d2.

Con este segundo tipo de ensayo es posible obtener con mayor exactitud la temperatura de la unión del OLED para cada una de las curvas V-I. La comparación con el primer experimento que determina la luminosidad, puede servir para conocer la emisión de luz a cada temperatura.

VII.3.2.2. Ajuste de los datos a ecuación de funcionamiento.

A continuación se describe la secuencia de pasos necesarios para la transformación del conjunto de datos obtenidos en los dos ensayos anteriores en una única ecuación de funcionamiento que incluya el comportamiento del diodo en Voltaje (V), Corriente (I) y temperatura (T^a). $I=f(V,T)$ y la relación que permita el cálculo de la luminosidad en función de la temperatura y la corriente $L=f(I,T)$.

1.-Factor de conversión

Una vez obtenidas las curvas V-J-L para cada una de las temperaturas mediante el equipo de caracterización “Autronics Melcher”, el equipo genera un fichero que contiene los valores de densidad de corriente (J) en mA/cm^2 y de luminosidad en $\text{Lumens}/\text{cm}^2$ (L) frente al voltaje. Para la adaptación de estos valores de densidad a valores absolutos por unidad de simulación es necesario

extrapolar estos valores a 1/100 del área activa de 1 cuadrante de los OLEDs ya que en el modelo se usan 100 elementos en la simulación por cuadrante.

Un cuadrante de un panel de 150x150mm tiene un área activa de $32.0673 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$ mientras que los cuadrantes de los paneles de 200x200mm poseen un área activa de $48.94 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$ según la Figura 50. Así, los factores de conversión entre densidad de corriente y corriente ($\text{mA/cm}^2 \rightarrow \text{A}$) para 1/100 de cuadrante de OLED se obtendrán multiplicando los mA/cm^2 por el factor FC de la Ecuación 24.

$$\text{FC}_{1/100} = \frac{A_o(m^2) \cdot A \cdot \text{cm}^2}{0.1 \cdot n \quad \text{mA}}$$

Ecuación 24. Factores de conversión de densidad de corriente a corriente total por celda de simulación unitaria.

Para la adaptación de la luminosidad el factor de conversión será el mismo cambiando las unidades de Amperios a Lumens.

Multiplicando las densidades de corriente obtenidas en las medidas V-J por estos factores de conversión se convierte una ecuación de funcionamiento en la forma $j = f(V)$ en otra de la forma $I_{1/100} = f(V)$. A continuación se detallan los pasos realizados para encontrar la función matemática que mejor se ajuste a los datos obtenidos.

2.- Elección de la ecuación idónea.

a) Relación $I=f(V,T)$.

Para la inclusión del comportamiento completo del OLED en el modelo $I=f(V,T)$ fue necesario encontrar una buena ecuación de ajuste. Como se vió en la Sección I.4.4 de la Introducción (p.31), el transporte de cargas en OLEDs puede estar dominado por la inyección “IL” o por el medio “BL”. Para el caso de OLEDs multicapa, es muy difícil saber qué tipo de conducción es la que ocurre o domina. Posiblemente los procesos de conducción en dispositivos multicapa sean combinación de diversos mecanismos. Se realizaron varios intentos en aproximar estos resultados a una ecuación con sentido físico pero resultaron infructuosos.

Como no se consiguieron buenos resultados para las ecuaciones basadas en fenómenos físicos del tipo diodo de Schottky o las de la limitación por carga espacial (Space Charge Limited “SCL”) y puesto que nuestro modelo se trata de un modelo descriptivo, se buscó aquella ecuación que, aún careciendo de un significado puramente físico fuera la que mejor se adaptase a nuestro conjunto de datos. Así se utilizó inicialmente la ecuación exponencial siguiente:

$$I(V) = a \cdot \left(e^{\frac{b}{V}} \right)$$

Ecuación 25. Ecuación sin significado físico utilizada para el ajuste del comportamiento I-V de los datos obtenidos del sustrato multidiodo.

En la figura siguiente se observa la calidad del ajuste cuando se utiliza una ecuación con sentido físico como la del diodo de Schottky vista en la Introducción (Ecuación 6) o cuando se utiliza la ecuación que mejor se adaptó a nuestra serie de datos. (Ecuación 25).

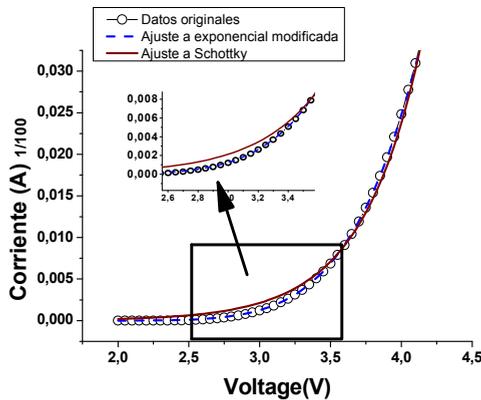


Figura 86. Ajustes probados para la inclusión del comportamiento I-V en el modelo. La ecuación sin significado físico presenta un mejor ajuste (un menor χ^2 y un R^2 próximo a la unidad).

La ecuación anterior se probó inicialmente dando muy buenos resultados para el ajuste en el estudio de los efectos de la deposición sobre la homogeneidad de los dispositivos al utilizar las celdas referencia “RefLM”. Sin embargo, cuando

se cambió de muestra y se procedió de nuevo al ajuste, este empeoró por lo que se buscó una segunda ecuación (Ecuación 26) que es la que se utilizó en el resto de ajustes del modelo con temperatura. En todos los casos se obtuvieron los mejores ajustes tras fijar el parámetro c a una constante para obtener el mínimo error en el ajuste.

$$I(V) = e^{a(T^a) + \frac{b(T^a)}{V+c(T^a)}}$$

Ecuación 26. Ecuación sin significado físico utilizada para el ajuste del comportamiento I-V-T de las muestras referencia.

Ajuste de los parámetros a b y c .

Tras el primer ajuste a la Ecuación 26 de los datos I-V para cada temperatura se obtienen los parámetros a , b y c . A fin de incluir su variación con la temperatura ($a, b = f(T^a)$) en la Ecuación 26, es necesario hacer un segundo ajuste de estos parámetros. Para este nuevo ajuste, se utilizó polinomio de segundo grado de la forma $P_n = n_1 + n_2 * T + n_3 * T^2$. Siendo c constante en todos los ajustes realizados, la Ecuación 26 quedaría de la forma:

$$I(V, T) = e^{a_1 + a_2 * T + a_3 * T^2 + \frac{b_1 + b_2 * T + b_3 * T^2}{V+c}}$$

Ecuación 27. Ecuación utilizada para la inclusión de la característica V-I-T en el modelo. Los parámetros a y b presentan dependencia de la temperatura mientras que c es una constante.

b) Relación $L = f(I, L)$

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el punto anterior, si trazamos para cada una de las temperaturas del barrido la curva I-L correspondiente y ajustamos cada una de ellas a una ecuación de funcionamiento, es posible tras ajustar nuevamente la evolución de los parámetros, obtener una ecuación que nos relacione la luminosidad en el OLED con la corriente y temperatura local. Para este ajuste, se escogió la Ecuación 28 de tipo exponencial.

$$L(I, T^a) = A \cdot (1 - e^{k \cdot I})$$

Ecuación 28. Ecuación sin significado físico utilizada para el ajuste del comportamiento L-I-T de las muestras referencia.

De forma similar, en esta segunda ecuación se ajustaron los datos fijando A como parámetro compartido, y ajustándose el parámetro dependiente de la temperatura “k” a un polinomio de grado 2 según la Ecuación 29.

$$k(T) = k1 + k2 \cdot T + k3 \cdot T^2$$

Ecuación 29. Ajuste del parámetro k ecuación polinomial de orden 2.

VII.3.3. Estimación de las resistencias laminares de cátodo.

Siendo los valores de resistencia laminar de ánodo y cátodo parámetros de entrada al modelo, para su inclusión en la simulación es necesario conocer sus valores para cada uno de los diferentes paneles estudiados. Como se comentó anteriormente, las resistencias de ánodo habían sido obtenidas previamente en el IPMS mediante medidas a 4 hilos, no pudiéndose obtener directamente de los paneles ya fabricados al no tener acceso a todos los contactos del ánodo. Para el caso del cátodo, pese a la calidad de los equipos de fabricación del IPMS las capas metálicas no son completamente homogéneas y presentan fluctuaciones en el grosor según la posición del panel durante la fabricación. Por otra parte no es posible predecir la resistencia laminar a partir del grosor de la deposición y la resistividad del metal utilizado pues es un hecho conocido que la resistividad de capas finas de metal aumenta cuando los espesores de capa se encuentran en el rango nanométrico. Así pues era necesaria la determinación experimental de estos valores. Dada la geometría cuadrada de los paneles y el hecho de presentar un cátodo común accesible desde ambos lados (ver Figura 87), es posible a priori utilizando la definición de resistencia laminar antes comentada la extracción directa de los valores de resistencia laminar en Ohmios/sq midiendo cada panel

individualmente desde un lado del dispositivo al otro. Conocer el valor exacto de estas resistencias es crucial para la simulación puesto que pequeñas variaciones de estos valores dan lugar a grandes diferencias en los resultados que predicen los modelos.

Sin embargo, aunque a priori parece sencillo medir directamente estas resistencias, en la práctica no lo es, puesto que los contactos de cobre externos de grosor $d=1.1 \mu\text{m}$ no son ideales siendo su resistencia del mismo orden de magnitud que la del cátodo que queremos medir e influenciando así en la resistencia medida. La Figura 87 muestra la estructura y dimensiones del cátodo (en cian) y de los contactos de cobre (naranja y amarillo) de los paneles de $150 \times 150 \text{mm}$ y los de $200 \times 200 \text{mm}$.

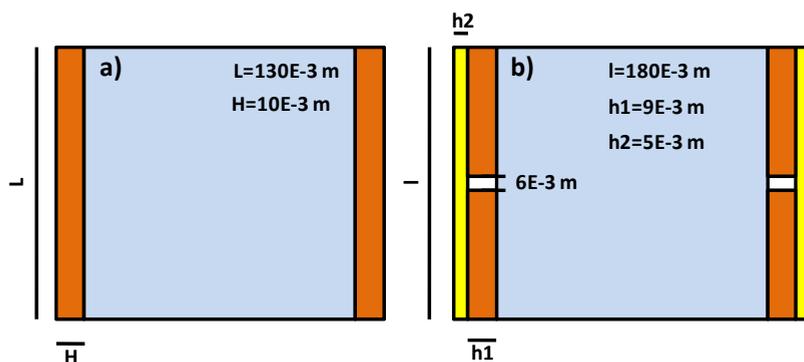


Figura 87. Estructura y medidas de los contactos del cátodo de grosor $d=1.1 \mu\text{m}$. Las dos capas de cobre en los extremos mejoran la distribución uniforme de las corrientes pero dificultan la medida directa de la resistencia laminar. a) Panel de $150 \times 150 \text{mm}$. b) Panel de $200 \times 200 \text{mm}$.

La dificultad en la medida viene dada por el hecho de que, para la obtención de la resistencia exacta del cátodo es necesaria una distribución uniforme de corriente (Figura 88a) y por lo tanto sería necesario que los contactos de cobre fuesen ideales. Como se comentó anteriormente, el cobre dispuesto en láminas presenta una resistividad de $3.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ (obtenida mediante medidas independientes en el centro). Este valor difiere en más de un 50% de la del Cobre natural ($\rho_{\text{Cu}}=2.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) y se encuentra muy alejado de un contacto ideal.

Además debido a que la resistencia laminar del cátodo es muy baja (del orden de $0.3\Omega/\text{sq}$) el error cometido por la resistencia de los electrodos de cobre es alto.

Es posible “solucionar” este inconveniente añadiendo múltiples contactos en la superficie del cobre para crear esa superficie equipotencial, pero esto puede conducir a caminos no deseables en las corrientes. Además en los paneles de $200\times 200\text{mm}$ la distribución y caminos de las corrientes es incluso menos previsible al presentar el diseño original de estos paneles dos pequeños agujeros en el medio de los contactos (Figura 87b) dificultando aún más la medida de estos valores.

La Figura 88 muestra con líneas rojas cómo se distribuiría la corriente cuando la superficie del contacto es equipotencial comparándola en el caso en el que los electrodos no son ideales y se aplica únicamente un contacto en el centro.

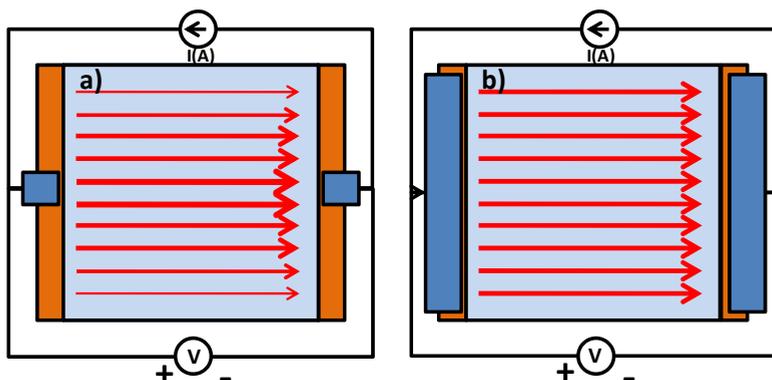


Figura 88. a) Flujo de corriente cuando existe una superficie equipotencial en los contactos. b) Distribución de la densidad de corriente en dispositivos reales donde existe una distribución anómala de corrientes por lo que la resistencia obtenida no es la resistencia laminar real del cátodo.

Se diseñaron una serie de experimentos para la obtención de la medida exacta de estos valores midiéndose las resistencias laminares de cada uno de los paneles de dos formas. Primeramente se midieron los paneles colocando un único contacto centrado como en la Figura 88a. Se realizó una segunda medida aumentando el número de contactos mediante pinzas para intentar conseguir así una superficie equipotencial como la de la Figura 88b. Siendo previsible que las

medidas realizadas con múltiples contactos fueran las más precisas, se utilizó SPICE para comprobar que era posible reproducir estos datos experimentales simulando el comportamiento del cátodo y de los contactos cuando se alimenta el conjunto según la Figura 88a. Estas simulaciones cobran sentido para el caso de los paneles grandes, que por poseer un agujero intermedio en los contactos la medida directa de la resistencia laminar es inviable incluso con la adición de múltiples contactos. A continuación se detallan los pasos realizados para la simulación del esquema de cátodo y contactos de la Figura 88.

1.- Medida mediante múltiples pinzas que contactasen de un extremo al otro de manera que aumente el número de contactos obteniendo así una superficie equipotencial del tipo de la que se indica en la Figura 88b.

2.- Medida de la resistencia laminar mediante contacto único posicionado en el medio de los contactos. (Figura 88a).

3.- Simulación del esquema de la (Figura 88a) mediante SPICE y obtención de la función de transferencia entre la resistencia de cátodo y la resistencia medida en el medio de los contactos de cobre.

La sección VII.4.1 (p.233) contiene el procedimiento completo realizado para ambos tipos de paneles y el conjunto de resistencias laminares de cátodo así obtenido.

VII.3.4. Caracterización de paneles OLEDs.

Obtenidos los parámetros y ecuaciones propios de cada panel y que sirven como entrada al modelo, es necesaria la validación de este. Para ello se diseñaron diversos ensayos sobre los paneles grandes de OLEDs con el fin de reproducir en la simulación lo más fielmente posible los resultados de estas medidas reales. Mediante el equipo Autronics Melcher se obtuvieron los mapas de luminosidad tanto en corriente continua (DC) como en alimentación por pulsos (AC). Y con la cámara térmica se obtuvieron los mapas de temperatura para alimentación en DC.

Para la comprobación del modelo de la distribución de la temperatura se midieron los paneles alimentados en DC tanto en el espectroradiómetro automatizado como en la cámara térmica de infrarrojos obteniendo así los mapas de luminosidad y temperatura correspondientes. Para la validación del modelo sin los efectos de la temperatura (constante k del modelo igual a cero) se alimentaron los paneles en corriente pulsada al mismo tiempo que se enfriaba desde abajo. La comparación de estas medidas con las simulaciones realizadas para los parámetros específicos de cada panel permite comprobar la validez del modelo.

VII.3.4.1. *Mapas de Luminosidad.*

VII.3.4.1.1. Medidas de luminosidad en corriente continua (DC).

Estas medidas persiguen obtener datos cuando el panel está en funcionamiento en régimen estable y se desea que el OLED adquiera su distribución estacionaria de temperatura al ser alimentado mediante una corriente continua.

Mediante la fuente-multímetro de Keithley configurada a 4 hilos se alimentó individualmente cada uno de los cuadrantes de los paneles de forma que el resto de cuadrantes y los contactos del panel actuaran únicamente como elementos disipadores de calor. Se eligieron dos densidades de corriente (5 mA/cm^2 y 10 mA/cm^2). Estas densidades de corrientes se utilizan habitualmente en la caracterización de OLEDs como alimentación estándar. Así, extrapolando para el área efectiva de los paneles (eliminando el área de la malla de cobre ubicada en el ITO) es posible obtener la corriente que se aplicará a cada uno de los paneles de acuerdo a la siguiente secuencia:

Tabla 32. Corriente a aplicar a cada tamaño de panel para tener una densidad de corriente de 5 y 10mA/cm².

	I(J=5mA/cm ²)	I(J=10mA/cm ²)
	(mA)	(mA)
Paneles de 150x150 mm	205.62	411.24
Paneles de 200x200 mm	343.25	686.5

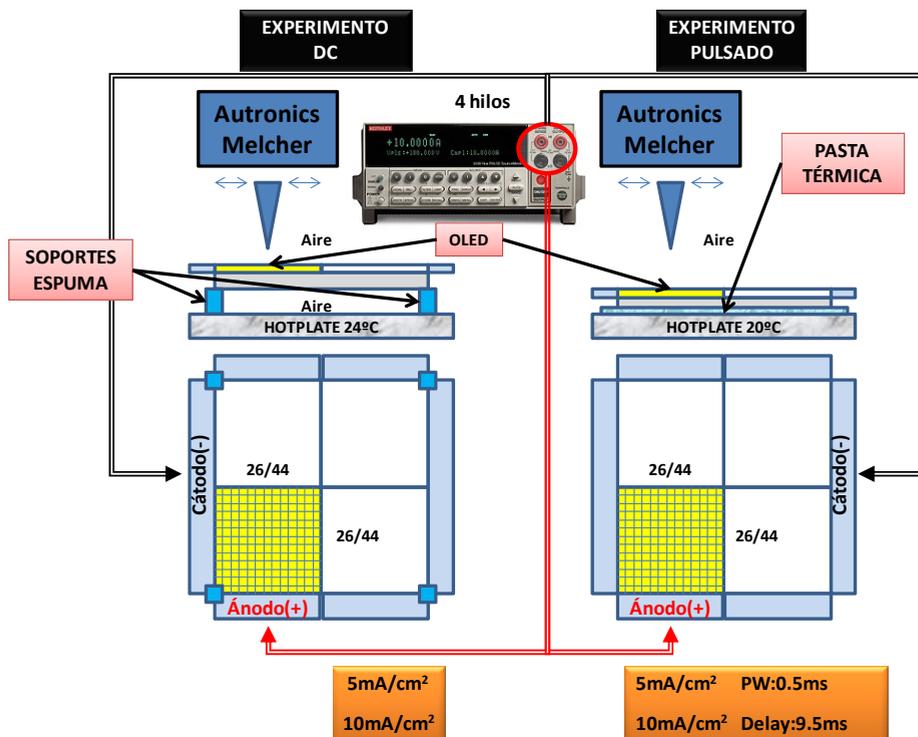
Entre la aplicación de la corriente y el experimento, se esperó un tiempo suficiente para garantizar que se ha alcanzado el régimen estacionario, fijándose como criterio la obtención de un voltaje estable. En concreto, y para uniformizar criterios, se esperó 30 minutos antes de cada medida, se anotó entonces el voltaje ya estabilizado, y se procedió a iniciar las medidas de luminosidad.

Se dispusieron los paneles de OLEDs sobre la superficie de la placa calefactora del equipo “Autronics Melcher” fijando su T^a a 24 °C (T^a ambiente). Se elevó el OLED mediante 4 soportes de espuma de 3 cm de altura fijados en las esquinas para evitar el contacto con la superficie y asegurar así que se encontrasen rodeados de aire al igual que en el modelo SPICE donde se contempla esta situación. El Esquema 17 muestra la configuración de la medida:

El espectroradiómetro de Autronics-Melcher fue programado para medir la intensidad luminosa de cada uno de los pequeños cuadrillos en los que la rejilla metálica de cobre divide cada cuadrante fijando el tiempo de exposición en 198 ms. En los paneles de 150x150 mm se programó el incremento horizontal y vertical en 2.48 mm comenzando en el cuadrillo inferior izquierdo y barriendo en zigzag de izquierda a derecha y de arriba abajo obteniéndose matrices de luminosidad de 26x26 elementos. Los paneles de 200x200 mm divididos en 44x44 pequeñas áreas se midieron de dos en dos cuadrillos para lo que se fijó un espaciado de 3.78 mm obteniéndose matrices de luminosidad de 22x22 elementos.

VII.3.4.1.2. Medidas de luminosidad en corriente pulsada.

En este tipo de experimento se pretende eliminar los efectos negativos de la temperatura sobre el OLED, de forma que sea posible estimar únicamente el efecto de las resistencias de ánodo y cátodo en términos de la distribución de corriente-luminosidad. El experimento es idéntico al anterior sólo que en este caso se retiran los soportes de espuma de forma que el OLED se encuentre en contacto con la placa calefactora. Con el fin de mejorar el contacto del OLED con la plataforma se añade pasta conductora térmica y se calienta inicialmente la placa a 50 °C para reblandecer la pasta mientras se presiona el OLED. Posteriormente se fija la temperatura a 20 °C antes de comenzar el experimento para añadir un enfriamiento adicional y homogeneizar la temperatura en el OLED. Para la comparación con la simulación también se fijó la temperatura inferior en el modelo a 20 °C. Mediante la fuente-multímetro de Keithley se aplican pulsos cuadrados de corriente de amplitud igual al experimento en DC con una anchura de pulso $PW=0.5$ ms y un retraso $d=9.5$ ms siendo el periodo $T=10$ ms. El tiempo de exposición del espectroradiómetro se aumentó a 400 ms dada la menor emisión luminosa cuando se alimenta en pulsado. El Esquema 17 muestra la configuración de ambos experimentos.



Esquema 17. Configuración empleada en las medidas para la obtención de los mapas de luminosidad de los paneles grandes de OLEDs en corriente continua (izquierda) y en pulsado (derecha).

VII.3.4.2. Mapas de Temperatura

Para la obtención de los mapas de temperatura se excitará el panel a las mismas corrientes utilizadas en el experimento en continua (5 mA/cm² y 10 mA/cm²) mediante una fuente de alimentación externa (Keithley Sourcemeter 2400) y se elevará el OLED de la base a la misma altura que se hizo previamente mediante separadores de espuma. Así el experimento realizado es idéntico al de corriente continua excepto que la cámara térmica toma mapas instantáneos sin necesidad de hacer un barrido de superficie. La cámara térmica se programó para realizar 360 capturas a intervalos de 5 segundos, lo que da un tiempo total de 1800 segundos (30'). La captura se inicia en el momento de aplicar la alimentación DC

de forma que se registra todo el proceso de variación de la temperatura durante 30 minutos. Para la comparación con la simulación se utilizará la última captura (n° 360) ya que se considera que el mapa de temperatura es suficientemente estable. La Figura 89 muestra la cámara térmica y la disposición del OLED en el interior del compartimento de medida.

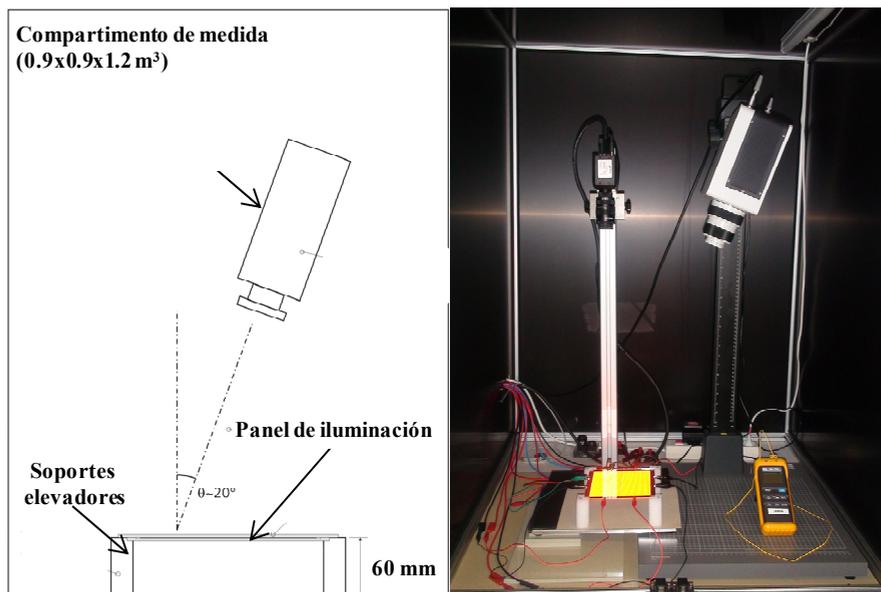


Figura 89. Esquema y configuración real empleada para la obtención de los mapas de temperatura de los paneles grandes de OLEDs.

VII.3.5. Índices de comparación.

En este apartado se indican los algoritmos necesarios para la correcta comparación de la simulación con los resultados experimentales.

Además de la utilización de la homogeneidad relativa y absoluta y su estadística para la comparación de los resultados se utilizó la correlación 2D normalizada ^[4] como un segundo índice de comparación. La correlación 2D se usa típicamente para detectar similitudes entre dos señales 2D, almacenadas a menudo en forma de matrices. En general, la magnitud del índice de correlación varía entre

0 y 1 e indica lo similares que son dos señales. Si la correlación es cercana a 1, se consideran las dos señales muy similares. Si la correlación es 0 las dos señales se consideran independientes. El usar la correlación 2D normalizada permite comparar señales de diferentes intensidades como son las nuestras (luminosidad con corriente). La Ecuación 30 muestra el índice de correlación 2D normalizado de dos matrices A y B.

$$I_{C_{2D}} = \frac{\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A}) \cdot (B_{mn} - \bar{B})}{\sqrt{\left(\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})^2 \right) \cdot \left(\sum_m \sum_n (B_{mn} - \bar{B})^2 \right)}}$$

Ecuación 30. Índice de correlación 2D

Donde \bar{A} y \bar{B} son la medida de todos los elementos de la matriz A (real) y B (simulación) y A_{mn} y B_{mn} son cada uno de los elementos de las respectivas matrices de mxn elementos..

VII.4. Obtención de los parámetros de simulación. Caso de aplicación y conjunto de parámetros.

En el presente capítulo se describen los resultados de las medidas llevadas a cabo para la obtención de los parámetros necesarios para introducir en el programa de simulación. Estos aspectos de implementación del modelo en SPICE se han preferido incluirlos en la sección experimental a fin de simplificar la presentación de los resultados y centrar más la discusión en los resultados relevantes con respecto a los OLEDs. Es necesario hacer constar que el proceso de diseño de los experimentos y de la realización del modelo se han realimentado constantemente de forma iterativa hasta obtener un modelo válido y unos experimentos que proporcionan los datos de entrada para el modelo, y que por otra parte en si constituyen un método para el establecimiento del comportamiento de una determinada estructura de capas para su posterior simulación.

VII.4.1. Obtención de los valores de las resistencias de cátodo.

Para la obtención de las resistencias de cátodo necesarias para la simulación se utilizó la idea de la sección VII.3.3 (p.223) y se simuló el comportamiento del cátodo y los electrodos de contacto mediante SPICE. La idea general consiste en fijar el valor de la resistencia de los contactos (conocido) y realizar un barrido paramétrico de la resistencia del cátodo (desconocido) al aplicar una corriente fija en el punto central de los contactos. Este barrido genera una serie de datos (curva de calibración) que relacionan la resistencia total vista desde el exterior del circuito con la resistencia del cátodo (parámetro variable). Si realizamos medidas reales sobre los paneles aplicando el contacto en un único punto central y corregimos con la curva de calibración anterior obtendremos la resistencia interna del cátodo. Para la comprobación de la validez del método se midieron los paneles de nuevo mediante la aplicación de múltiples contactos para obtener una superficie lo más equipotencial posible y se compararon con los datos corregidos mediante la curva de calibración obtenida. Hay que destacar que en los paneles de 200x200 mm no es posible realizar la comprobación midiendo con múltiples contactos debido a la existencia del agujero central que interfiere en las medidas. Pero sin embargo si es posible simular los paneles incluyendo los orificios centrales, de forma que si que es posible obtener la curva de calibración para corregir las medidas realizadas en un único punto central. A continuación se detalla el circuito realizado y los resultados obtenidos para cada uno de los paneles.

VII.4.1.1. Modelo SPICE para la simulación del cátodo en los paneles de 150x150mm.

Se simuló el esquema que se presenta en la Figura 90 correspondiente a un panel de 150x150mm. En la simulación se fijó el valor de las resistencias de los contactos (conocidas) en naranja y se puso como parámetro variable la resistencia del cátodo (resto de resistencias en azul).

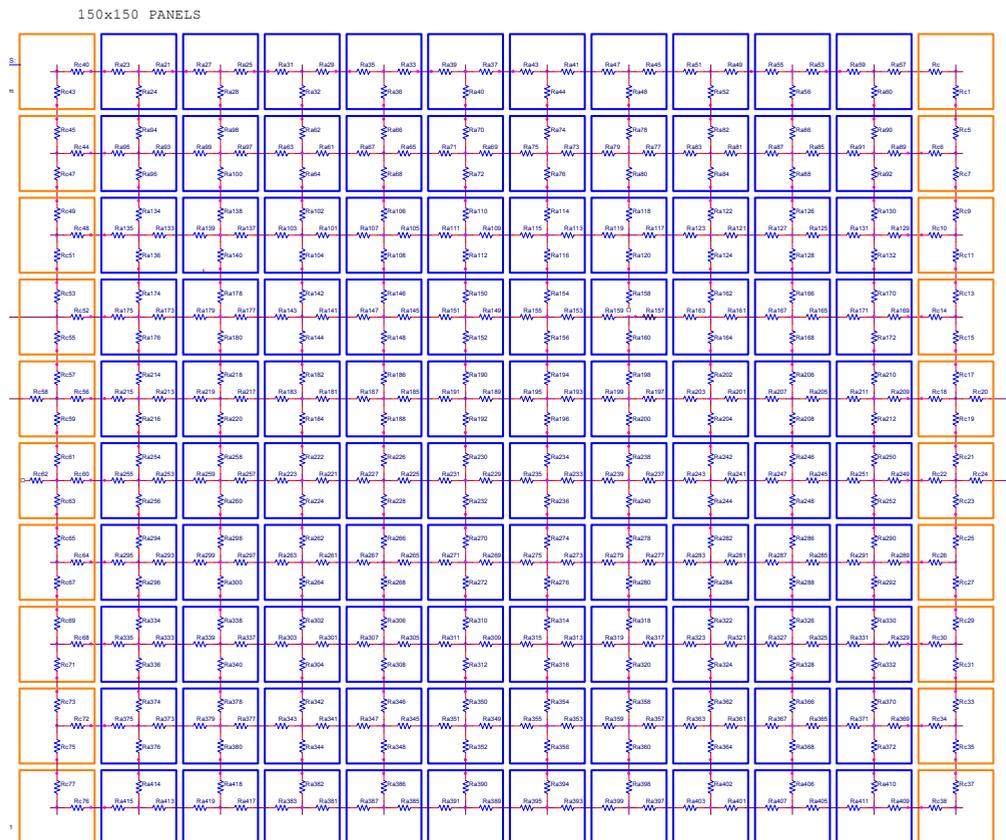


Figura 90. Esquema de PSPICE utilizado para la extracción de los valores de resistencia de cátodo para los paneles de 150x150mm.

Se implementó la configuración de la figura anterior en SPICE mediante una matriz de 10x10 para el cátodo (parámetro a barrer) más 2*10 celdas adicionales para los contactos de cobre (ambos lados). A partir de la geometría de los contactos, el valor de resistividad del cobre laminar y su grosor se calcularon los valores de las resistencias de los contactos de la Figura 90 y se introdujeron en SPICE para la simulación del circuito. La Ecuación 31 muestra los cálculos realizados para la obtención de las resistencias individuales de cada una de las celdas del modelo en la dirección vertical ($R_{v,eff}$) y en la dirección horizontal ($R_{h,eff}$).

$$R_v = \rho_{Cu} \cdot \frac{L}{d \cdot H} = 0.39 \Omega \Rightarrow R_{v_{eff}} = \frac{R_v}{2 \cdot n} = \frac{0.39}{2 \cdot 10} = 0.0195 \Omega$$

$$R_h = \rho_{Cu} \cdot \frac{H}{d \cdot L} = 0.0023077 \Omega \Rightarrow R_{h_{eff}} = \frac{R_h}{2} \cdot n = \frac{0.0023077}{2} \cdot 10 = 0.0115385 \Omega$$

Ecuación 31. Cálculo de las resistencias para la simulación de los contactos en los paneles de 150x150mm.

Siendo la resistividad del cobre $\rho_{Cu}=3.3\Omega \cdot m$ el grosor del contacto $d=1.1E-6$ m, la longitud del contacto $L=130E-3$ m y la anchura $H=10E-3$ m y n el número de elementos en que se dividió el contacto en la dirección vertical (Figura 87a).

En la simulación se aplicó corriente en las celdas intermedias de los contactos al igual que se hizo en los experimentos con contacto único en el medio según la figura anterior. Se realizó un barrido del parámetro de resistencia de cátodo (desconocido) obteniendo de esta forma la función de transferencia entre la resistencia exterior (la resistencia medida en los experimentos con un único contacto central) y la resistencia laminar del cátodo generando la siguiente función de transferencia:

$$\frac{1}{2} R_{SH_CATODO} = f(R_{CONTACTO}) = f\left(\frac{V_{IN}}{I_{IN}}\right)$$

Ecuación 32. Función de transferencia que relaciona la resistencia laminar del cátodo con la resistencia vista desde el punto intermedio de los contactos obtenida mediante simulación.

Donde R_{SH_CATODO} es la resistencia laminar del cátodo. En la ecuación se utiliza $\frac{1}{2}$ porque en cada celda de simulación se utilizan dos resistencias en cada dirección. $R_{CONTACTO}$ es la resistencia medida desde los contactos externos mediante un único punto de medida centrado. V_{IN} es el voltaje medido entre los contactos y I_{IN} la corriente que circula al aplicar V_{IN} . La Figura 91 muestra la curva de calibración para los paneles de 150x150mm.

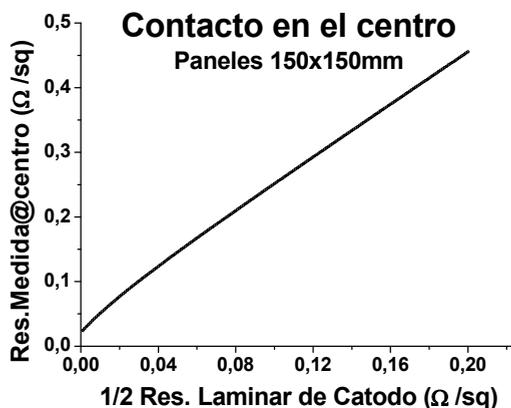


Figura 91. Curva de calibración que relaciona la resistencia laminar del cátodo con la resistencia medida desde los contactos de cobre para los paneles de 150x150mm.

Utilizando la función de transferencia generada es posible obtener la resistencia de cátodo real mediante una única medida centrada.

Con el fin de validar el método, se midió mediante 4 hilos la resistencia de los paneles de 150x150 mm disponibles, los cuales presentan un cátodo de aluminio de 200 nm de espesor, empleando para ello contactos múltiples (Completa) o un único contacto centrado (Centro).

Los resultados de las medidas reales de la configuración centrada corregidos mediante la función de transferencia obtenida por simulación deberían ser muy similares a las medidas realizadas con múltiples contactos. La Tabla 33 compara las medidas reales realizadas mediante un único contacto en el centro, con las de multicontacto y las medidas centradas corregidas mediante simulación. Con fines comparativos se dan los errores absolutos y relativos entre la medida centrada y la simulación y entre la medida con múltiples contactos y la simulación. Se observa una gran coincidencia entre la resistencia laminar simulada y la resistencia laminar medida directamente mediante el uso de múltiples contactos, siendo la máxima desviación de $9.7E-3 \text{ } \Omega/\text{sq}$ que corresponde a un error relativo de 2.87%. Cuando se compara la resistencia medida en el centro mediante contacto único y la

simulada se observa un error absoluto máximo de $0.053 \Omega/\text{sq}$ que corresponde a un error relativo del 22.46%.

Tabla 33. Resistencias de cátodo de los paneles de 150x150mm obtenidas por a) Medida en el centro, b) Medida mediante múltiples contactos c) Medida en el centro corregida por simulación.

Paneles 150X150mm	Rsh Cátodo a. Centrada (Ω/sq)	Rsh Cátodo b. Completa (Ω/sq)	Rsh Cátodo c. Simulada (Ω/sq)	ϵ Absoluto/ ϵ relativo a-b	ϵ Absoluto/ ϵ relativo b-c
SA	0.289	0.237	0.236	0.053/22.46%	0.8E-3/0.34%
SB	0.307	0.262	0.254	0.053/20.86%	8,5E-3/3.35%
SC	0.282	0.232	0.230	0.052/22.61%	2.0E-3/0.87%

Estos resultados demuestran que es posible la medida directa de la resistencia laminar del cátodo en los paneles de 150x150 mm aplicando múltiples contactos para hacer toda la superficie equipotencial y la imposibilidad de obtener resultados precisos mediante medidas de un solo contacto en el centro. La simulación por SPICE resulta ser una herramienta eficaz puesto que simplifica la medida al no tener que obtener los datos de manera más dificultosa aplicando múltiples contactos. De esta manera es posible hacer medidas con un solo contacto en el centro y corregirlas posteriormente con la función de transferencia obtenida. Además, la ventaja de este método es que, puesto que los contactos de cobre son iguales para todos los paneles, una única función de transferencia puede servir para corregir las medidas de todos los paneles de un mismo tamaño y estructura. En conjunto la simulación permite datos muy similares a los obtenidos mediante la utilización de múltiples contactos con errores relativos en torno al 3% frente al error relativo cometido cuando únicamente se utiliza un único contacto central que llega a ser del 22%.

También parece obvio que para los paneles de 200x200 mm no es posible obtener una medida directa de la resistencia del cátodo en ningún caso debido al agujero en el medio del contacto. A continuación se detallan los pasos realizados

para la simulación de los paneles grandes y la correcta extracción de su resistencia de cátodo:

VII.4.1.2. Modelo SPICE para la simulación del cátodo en los paneles de 200x200 mm.

En este caso, para realizar el modelo SPICE y debido al agujero intermedio, se dividió la parte del cobre en dos partes (amarilla y naranja) como se vió en la Figura 87b. Cada una de las partes se modeló en SPICE mediante 2x10 celdas unitarias. La Figura 92 muestra el esquema SPICE desarrollado donde se aprecian las dos partes incluidas así como el “agujero” en el medio de los contactos y la aplicación de corriente únicamente en el centro.

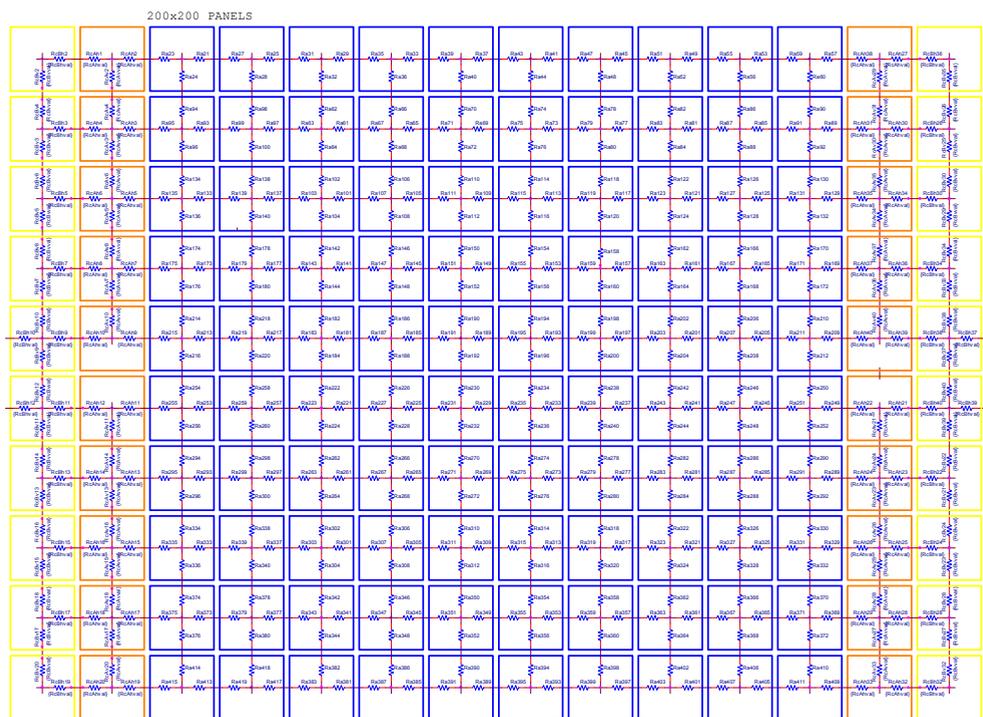


Figura 92. Esquema de PSPICE utilizado para la simulación de los valores de resistencia de cátodo para los paneles de 200x200 mm.

Al igual que se hizo en el caso de los paneles pequeños, a partir de la resistencia laminar del cobre y las dimensiones del panel se calculó la resistencia correspondiente a las resistencias individuales de cada una de las celdas de los contactos en este caso para las dos partes diferenciadas (amarilla y naranja). Los cálculos se realizaron de forma similar a los realizados para el panel de 150x150 mm utilizando las dimensiones de la Figura 87b.

La simulación del circuito de la Figura 92 permite obtener la curva de calibración entre la resistencia externa y la resistencia de cátodo para los paneles de 200x200 mm (Figura 93).

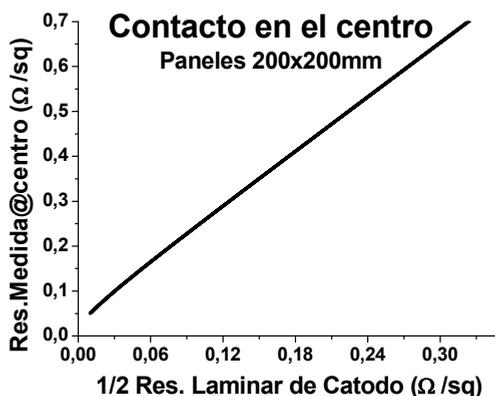


Figura 93. Curva de calibración que relaciona la resistencia laminar del cátodo con la resistencia medida desde los contactos de cobre para los paneles de 200x200 mm.

Midiendo los paneles grandes de la misma forma que se hizo para los pequeños no se observan diferencias apreciables entre las medidas cuando se aplica un contacto en el centro o cuando se aplican múltiples contactos pero sí con los valores de resistencia simulados (Tabla 34).

Tabla 34. Resistencias de cátodo de los paneles de 200x200mm obtenidas por a) Medida en el centro, b) Medida mediante múltiples contactos c) Medida en el centro corregida por simulación.

Paneles 200X200mm	Rsh Cátodo a. Centrada (Ω /sq)	Rsh Cátodo b. Completa (Ω /sq)	Rsh Cátodo c. Simulada (Ω /sq)	ϵ Absoluto/ ϵ relativo a-b	ϵ Absoluto/ ϵ relativo b-c
LA	0.211	0.204	0.164	0.040/28.66%	0.047/24.39%
LA2	0.2091	0.2037	0.162	0.042/29.07%	0.0471/25.74%

Los valores corregidos mediante la simulación son notablemente menores que los medidos en cualquiera de los dos casos contemplados. En concreto, y al contrario que en el caso de los paneles de 150x150mm la aplicación de múltiples contactos en los paneles de 200x200 mm no aproxima la resistencia medida a la simulada. Así los errores absolutos entre medida centrada o múltiple y simulación son similares en torno a 0.04, equivalente a un error relativo en torno al 28%. Esto corrobora la suposición previa de que el “agujero” intermedio de los contactos limita la posibilidad de la medida directa de la resistencia real del cátodo. Si se comparan estos valores simulados con los de los paneles de 150x150 mm (Tabla 33), se observa que la media de las resistencias simuladas para los paneles pequeños es de 0.27 Ω /sq mientras que en los paneles de 200x200 mm es de 0.16 Ω /sq. Estos valores son coherentes si se tiene en cuenta que los paneles de 200x200 poseen un cátodo de aluminio de 200 nm que es el doble que el de los paneles de 150x150 mm (100 nm) por lo que la resistencia laminar de los primeros debería ser aproximadamente la mitad.

Parece, por tanto, que para el caso de los paneles de 150x150 mm es posible realizar medidas precisas de los valores de cátodo si se mejora la calidad de los contactos, aunque este tipo de medidas conlleva un mayor tiempo de realización y un montaje más complicado que una única medida corregida mediante la curva de calibración obtenida por simulación, además que un sistema de múltiples contactos pudiera dar resultados no esperados (caminos de corriente no previstos). Para los paneles de 200x200 mm no es posible la obtención de la

resistencia real de cátodo de ninguna de las formas haciéndose necesaria la simulación para la estimación de los valores correctos de resistencia laminar. En general es posible obtener resultados de calidad mediante una única medida centrada y su posterior simulación en SPICE. A continuación se ofrece una tabla resumen con las resistencias de ánodo y cátodo necesarias para la simulación de cada uno de los paneles. Los valores de ánodo y cátodo de cada uno de los paneles utilizados en la simulación se muestran en la Tabla 35.

Tabla 35. Tabla resumen con la composición y los valores de las resistencias laminares de ánodo y cátodo utilizados como datos de entrada al modelo.

PANELES	MATERIAL ÁNODO	Rsh ÁNODO Ω/sq	MATERIAL CÁTODO	Rsh CÁTODO Ω/sq
SA	ITO/Cu	0.35 (V1)	Al 100nm	0.236
SB	ITO/Cu	0.35 (V1)	Al 100nm	0.254
SC	ITO/Cu	0.62 (V2)	Al 100nm	0.230
LA	ITO/Cu	0.47 (V2)	Al 200nm	0.162

VII.4.2. Estimación de la constante “kprop” del modelo 3D Extendido Eléctrico-Térmico mediante medidas en esfera integradora.

Con el objetivo de conocer la cantidad de energía aplicada en el OLED que no se transforma en luz y por lo tanto se convierte en calor se hicieron medidas de energía luminosa en los paneles SA, SB y SC, y en las celdas referencia mediante el empleo de una esfera integradora. Con el valor obtenido es posible estimar la constante “kprop” del modelo necesaria para la simulación y que indica la proporción de energía que se transforma en el OLED en calor y no en energía luminosa. La energía total aplicada al elemento OLED (Poled) será la potencia de entrada al dispositivo Pin menos la potencia consumida por las resistencias de ánodo y cátodo que en el peor de los casos será $I^2 \cdot (R_{an} + R_{cat})$ si se modela el OLED completo como si se tratase de una sola celda. La Ecuación 33 muestra la cantidad de energía aplicada al elemento OLED.

$$P_{OLED} = P_{IN} - P_{RC} = I * V - I^2 * (R_{an} + R_{cat})$$

Ecuación 33. Potencia de entrada que se aplica al elemento OLED.

Donde P_{IN} es la potencia total de entrada al OLED, P_{OLED} es la potencia consumida por el elemento OLED y P_{RC} es la energía disipada en forma de calor en las resistencias de ánodo y cátodo.

El optoacoplamiento de la luz en un OLED (η_{ph}) se refiere a la fracción de fotones generados internamente que es capaz de atravesar el sustrato de vidrio y salir al exterior. Este valor multiplicado por la eficiencia cuántica del material da la eficiencia cuántica externa del dispositivo según la Ecuación 34.^[5]

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{ph} ; \eta_{ph} \approx 1/2 n^2$$

Ecuación 34. Cálculo de la eficiencia cuántica externa de un OLED a partir de su eficiencia cuántica interna y la eficiencia del optoacoplamiento de la luz al pasar a través del sustrato de vidrio.

donde η_{ext} es la eficiencia cuántica externa del OLED, η_{int} es la eficiencia cuántica interna del material, η_{ph} es la eficiencia de optoacoplamiento del OLED y n es el índice de refracción del sustrato transparente por donde sale la luz al exterior en el OLED. Así, para un OLED optimizado ($\eta_{int} \approx 100\%$) fabricado sobre un sustrato de vidrio (índice de refracción $n \approx 1.5$) se tendría una eficiencia de optoacoplamiento del 22%. Es decir únicamente un 22% de los fotones emitidos son capaces de atravesar la celda y salir al exterior, perdiéndose el resto por optoacoplamiento en el OLED. Este valor del 22% ha sido estimado en la literatura como el más correcto para el tipo de OLEDs como los que han sido objeto del presente estudio.^[5]

Así, si utilizamos una esfera integradora para captar la luminosidad total de un OLED ($P_{O(El)}$), la cantidad de energía que es transformada en luz ($P_{O(LIGHT)}$) será la energía recogida en la esfera integradora ($P_{O(El)}$) dividida entre la eficiencia de optoacoplamiento (0.22) según la Ecuación 35:

$$P_{O(LIGHT)} = \frac{P_{O(EI)}}{0.22}$$

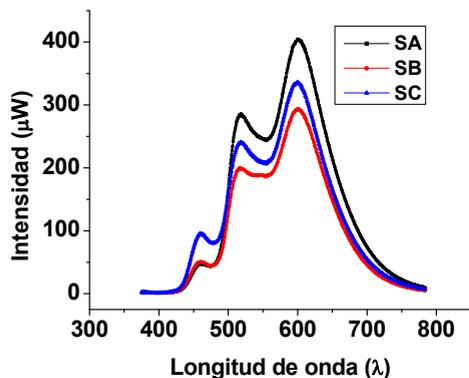
Ecuación 35. Cantidad de energía que es convertida en luz en el oled

Así el rendimiento cuántico del OLED y la constante de proporcionalidad (k_{prop}) que indica la cantidad de energía que se transforma en calor serán los descritos en la Ecuación 36:

$$\eta_c = \frac{P_{O(LIGHT)}}{P_{OLED}} \cdot 100 \Rightarrow k_{prop} = 1 - \frac{\eta_c}{100} = 1 - \frac{P_{O(LIGHT)}}{P_{OLED}}$$

Ecuación 36. Cálculo del rendimiento cuántico (η_c) y de la constante de proporcionalidad (K_{prop}) a partir de los datos de la esfera integradora asumiendo una eficiencia de optoacoplamiento del 22%.

Se midieron los paneles de 150x150 mm SA, SB y SC en la esfera integradora alimentando un solo cuadrante a una corriente de 411 mA ($10\text{mA}/\text{cm}^2$) mediante 4 hilos para evitar las pérdidas debidas a las resistencias de los cables. El panel se introdujo en el interior de la esfera elevado por las cuatro esquinas mediante soportes de espuma cómo en experimentos anteriores. Se esperó 30 minutos a la estabilización del voltaje y a continuación se obtuvieron las medidas mediante el fotómetro integrado. La Figura 94 muestra los espectros de las medidas realizadas, con los datos de potencia luminosa obtenida en mW y los lúmenes equivalentes para los tres paneles de 150x150 mm:



Panel/ Cuadrante	Potencia	Potencia
	Radiométrica (lm)	Fotométrica (mW)
SA/Q1	20.25	57.5
SB/Q1	14.88	41.7
SC/Q2	17.22	49.8

Figura 94. Espectros en potencia de los paneles grandes de OLEDs obtenidos en la esfera integradora. La integral de todo el espectro es la potencia ($P_{O(El)}$)

Para los paneles de 200x200 mm únicamente se tienen los datos del cuadrante D4 de la referencia RefSA, por lo que no se tiene en cuenta los efectos de las resistencias de ánodo y cátodo en la medida al ser celdas de pequeño tamaño. La Tabla 36 muestra el conjunto de medidas y operaciones realizadas utilizando las ecuaciones anteriores para la obtención de las constantes k_{prop} de cada experimento.

Tabla 36. Obtención de la constante k_{prop} y el rendimiento en el OLED η_c a partir de los valores de potencia de entrada al OLED (P_{IN}), la disipación en las resistencias de ánodo y cátodo (P_{RC}) y la energía luminosa medida en la esfera integradora ($P_{O(El)}$) para un único cuadrante.

Panel/ cuadrante	Potencia entrada			Potencia Resistencias			E.Integradora			Polight (mW)	η_c (%)	k_{prop}
	V (V)	I (mA)	Pin (mW)	Ra (Ω)	Rc (Ω)	Prc _{max} (mW)	Po _(El) (mW)	Lum (L)	Lum (L/W)			
SA7/Q1	3.29	411	1354	0.35	0.23	99.3	57.47	20.25	16.14	261	20.81	0.79
SB/Q1	3.41	411	1403	0.35	0.25	102.3	41.73	14.88	11.43	190	14.58	0.85
SC/Q2	3.36	411	1383	0.35	0.23	98.2	49.81	17.22	13.40	226	17.62	0.82
RefLA/D4	3.12	5	15.6	0	0	0	0.73	0.25	16.24	3	21.35	0.79

De los valores de la Tabla 36 se observa que las constantes obtenidas son muy parecidas entre ellas. Por tanto, para la simulación se utilizará una constante cercana a de estos valores que será fijada para todos los dispositivos.

VII.4.3. Extracción de la característica V-I-LT de muestras referencia-4Q.

Utilizando los métodos comentados en la sección VII.3.2 (p.211) se realizó el estudio correspondiente a los OLEDs referencia-4Q a fin de obtener de una ecuación única de funcionamiento que integrase Voltaje, Luminosidad, Temperatura y Corriente.

A continuación se detalla el procedimiento completo realizado para la referencia RefSA con el fin de obtener las relaciones $L=f(I,T)$ y $I=f(V,T)$. Para el resto de referencias-4Q se siguió un procedimiento análogo obteniéndose en total los comportamientos de cuatro celdas referencia diferentes, tres correspondientes a los paneles de 150x150mm (RefSA, RefSB y RefSC) y una para los paneles de 200x200mm (RefLA).

VII.4.3.1. Obtención de la característica $I=f(V,T)$ y $L=f(I,T)$ de la celda referencia RefSA mediante el procedimiento detallado en el Ensayo 1.

a) Conversión J-I.

Tras la obtención de las diferentes curvas J-V se realizó la adaptación de estos datos originales de densidad de corriente (J) a corriente (I) para 1/100 de la superficie de un cuadrante de un panel de 150x150 mm realizado mediante el factor de conversión anteriormente calculado (Ecuación 24, p.220).

b) Estimación de la temperatura de la unión y ajuste de los parámetros.

Para obtener la temperatura en la unión orgánica es necesario conocer la temperatura fijada en la placa de calefacción. Así se utilizaron los datos de calibración (§ VII.3.1, p.209) para la corrección de las temperaturas fijadas en la placa calefactora. Durante el experimento se obtuvo asimismo la temperatura

medida en la superficie del OLED mediante la Pt100 y se aplicó el divisor de resistencias térmicas anteriormente calculado (Ecuación 23, p.218) para la estimación de la temperatura de la unión orgánica. La Tabla 37 muestra los cálculos realizados para la obtención de la temperatura estimada en la unión en grados Kelvin.

Tabla 37. Estimación de la temperatura de la unión a partir de los valores corregidos de la placa calefactora utilizando un divisor de resistencias térmicas.

T^a (°C) P.Calefactora Fijada	T^a (°C) P.Calefactora Corregida	Ohms(Ω) Pt100	T^a (°C) Pt100	T^a (°C) Unión (Ecuación 23)	T^a (K) Unión (Ecuación 23)
20	20.87	108.25	21.19	21.19	294.34
22	22.82	108.97	23.04	23.04	296.19
24	24.82	109.79	25.15	25.15	298.30
26	26.74	110.47	26.89	26.89	300.04
28	28.65	110.98	28.22	28.22	301.37
30	30.62	111.61	29.83	29.83	302.98
32	32.58	112.28	31.57	31.57	304.72
34	34.52	112.94	33.27	33.27	306.42
36	36.54	113.62	35.04	35.04	308.19
38	38.48	114.43	37.14	37.14	310.29
40	40.42	114.93	38.41	38.42	311.57
42	42.35	115.83	40.76	40.76	313.91
44	44.31	116.43	42.31	42.32	315.47
46	46.28	117.07	43.95	43.96	317.11
48	48.24	117.78	45.81	45.82	318.97
50	50.15	118.32	47.20	47.20	320.35
52	52.17	119.00	48.97	48.97	322.12
54	54.12	119.65	50.66	50.66	323.81
56	56.09	120.30	52.35	52.35	325.50
58	58.04	121.02	54.21	54.22	327.37
60	59.97	121.60	55.73	55.73	328.88

Donde “ T^a P. Calefactora Fijada” es la temperatura que fijamos con el equipo, “ T^a P. Calefactora corregida” es la temperatura real que estamos aplicando tras corregirla mediante el calibrado previo, “ T^a Pt 100” es la temperatura medida en la superficie del OLED mediante el sensor Pt100 y “ T^a

Unión” es la temperatura estimada mediante el divisor en la unión, siendo esta última temperatura la que nos interesa.

Como era de suponer, se aprecia que la temperatura medida en la superficie del OLED es prácticamente idéntica a la estimada en la unión.

c) Obtención de la relación entre corriente voltaje y $T^a I=f(V,T)$.

Utilizando el programa OriginLab, se ajustaron los datos I-V que habían sido corregidos al área de cada una de las unidades de simulación, a la Ecuación 26 seleccionada. Tras un primer ajuste, se observó que la evolución de los parámetros a, b y c para cada una de las temperaturas presentaba oscilaciones lo que imposibilitaba un segundo ajuste de estos. Asimismo se comprobó que el parámetro c ajustado se mantenía casi siempre alrededor de un mismo valor. Se realizó un segundo ajuste en el que se fijó el parámetro c al valor que había presentado un menor error cuadrático en el primer ajuste y se comprobó que en este caso los parámetros a y b ya no presentaban oscilaciones permitiendo de esta forma su ajuste a un polinomio de orden 2. La Figura 95 muestra los datos de corriente frente a voltaje con los ajustes realizados superpuestos en rojo.

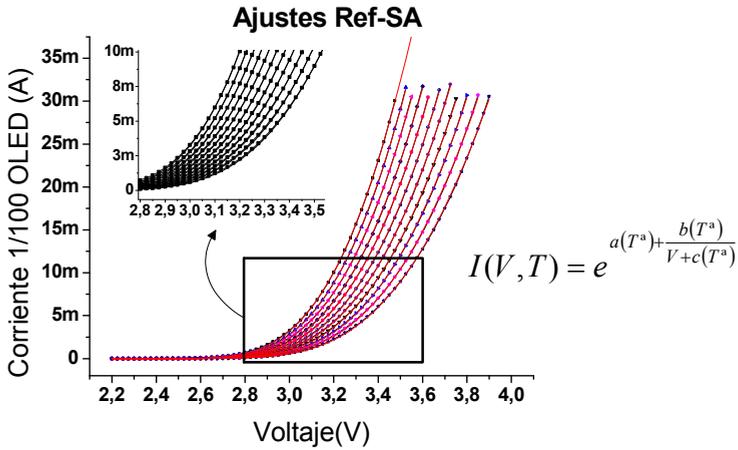


Figura 95. Gráficas V-I-T obtenidas mediante el Ensayo 1 para la celda referencia RefSA y ajuste superpuesto.

La Tabla 38 muestra los parámetros a b y c obtenidos y la estadística del ajuste tras fijar el parámetro c a una constante.

Tabla 38. Parámetros y estadística del ajuste de los datos V-I-T de la celda referencia RefSA a la ecuación seleccionada para cada una de las temperaturas consideradas. $\chi^2/\text{DoF}=4.64\text{E}-09$; $R^2=0.99994$.

Tª Unión, (K)	Parám. a	Parám. b	Parám. c	Error a ±	Error b ±	Error c ±
294.34	1.2299	-9.2575	-1.9422	0.0099349	0.0178939	0
296.19	1.2451	-9.1630	-1.9422	0.0099966	0.0177799	0
298.30	1.2615	-9.0715	-1.9422	0.0100700	0.0176842	0
300.04	1.2775	-8.9819	-1.9422	0.0101662	0.0176249	0
301.37	1.2986	-8.9034	-1.9422	0.0102946	0.0176180	0
302.98	1.3052	-8.8055	-1.9422	0.0104446	0.0176390	0
304.72	1.3212	-8.7234	-1.9422	0.0106202	0.0176982	0
306.42	1.3320	-8.6347	-1.9422	0.0108124	0.0177758	0
308.19	1.3599	-8.5764	-1.9422	0.0100931	0.0165849	0
310.29	1.3738	-8.4945	-1.9422	0.0102957	0.0166877	0
311.57	1.3833	-8.4116	-1.9422	0.0105488	0.0168620	0
313.91	1.3843	-8.3156	-1.9422	0.0108068	0.0170308	0
315.47	1.3988	-8.2395	-1.9422	0.0110912	0.0172318	0
317.11	1.4038	-8.1518	-1.9422	0.0114042	0.0174621	0
318.97	1.4254	-8.0944	-1.9422	0.0106903	0.0163605	0
320.35	1.4265	-8.0016	-1.9422	0.0109951	0.0165793	0
322.12	1.4340	-7.9238	-1.9422	0.0113763	0.0169004	0
323.81	1.4345	-7.8368	-1.9422	0.0117815	0.0172380	0
325.50	1.4505	-7.7739	-1.9422	0.0110368	0.0161388	0
327.37	1.4497	-7.6875	-1.9422	0.0114524	0.0164896	0
328.88	1.4568	-7.6152	-1.9422	0.0119389	0.0169246	0

Siguiendo el procedimiento indicado en la sección VII.3.2.1.2 (p.216) se ajustó de nuevo la dependencia con la temperatura de los parámetros a y b obtenidos en el primer ajuste a un polinomio de orden dos del tipo $P_n=n_1+n_2*T+n_3*T^2$. Siendo el parámetro “c” constante e igual a -1.9422, la Figura 96 muestra la evolución en función de la temperatura de los parámetros a y b junto al ajuste realizado:

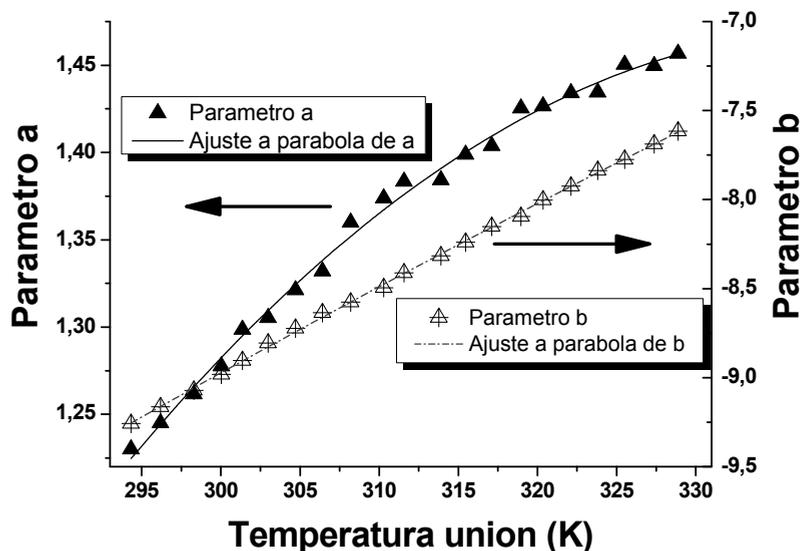


Figura 96. Evolución y ajuste a parábola de los parámetros a (T) y b (T) obtenidos a partir del estudio en temperatura de la celda referencia RefSA.

Fruto del ajuste anterior, los parámetros a y b dependientes de la temperatura quedan fijados por las siguientes expresiones.

$$P_a(T^a) = -12.34271 + 0.08135 * T - 1.19773E-4 * T^2$$

$$P_b(T^a) = -31.19388 + 0.09893 * T - 8.28758E-5 * T^2$$

Si se sustituyen en la Ecuación 26 (p.222) los parámetros Pa Pb y Pc que acaban de ser estimados a partir de la celda referencia RefSA, se obtiene una ecuación de funcionamiento (Ecuación 37) que relaciona la corriente (I) en función del voltaje (V) y la Temperatura (T). Esta expresión será la que se introducirá en cada uno de los 100 elementos del modelo SPICE en los que se dividió el OLED.

$$I(V, T)_{SPK1435} = e^{-12.34271515+0.08134848*T-1.197735E-4*T^2 + \frac{-31.19388255+0.0989329840*T-8.28757854E-5*T^2}{V-1.94216}}$$

Ecuación 37. Ecuación descriptiva del funcionamiento I-V-T^a de la celda referencia RefSA.

De esta forma tenemos descrito el comportamiento para un OLED concreto en términos de corriente. Sin embargo, aunque a priori la luminosidad de un OLED es proporcional a la corriente, en la práctica esta proporción no es constante para distintas temperaturas. Así, utilizando el procedimiento descrito en el Ensayo 1 (§VII.3.2.1.2, p.216) en el que además de los datos I-V se obtenía la luminosidad, se realizó el estudio de la luminosidad en función de la Temperatura y de la Corriente L=f(I,T). El establecimiento de esta relación hará posible la obtención de la luminosidad a partir de las matrices de temperatura y corriente fruto de la simulación.

d.- Obtención de la relación entre Luminosidad, corriente y T^a L=f(I,T).

Para la obtención de la ecuación descriptiva que relacione la luminosidad con la corriente y la temperatura se siguió el procedimiento indicado en la Sección VII.3.2.2 (p.219) realizándose un ajuste de los datos a la Ecuación 28 (p.223).

Se realizó un ajuste conjunto de los datos fijándose “A” como parámetro compartido. La Figura 97 muestra la relación entre corriente y luminosidad para cada una de las temperaturas en el rango estudiado. Superpuestos a estos valores experimentales se muestra en rojo el ajuste realizado. Se observa cómo la temperatura influye negativamente sobre la eficiencia del dispositivo (L/A) lo que demuestra que no es exacto utilizar la corriente como elemento proporcional sin

considerar la temperatura a la que opera el OLED, aunque para pequeños incrementos de T^a , la relación L/A puede considerarse constante.

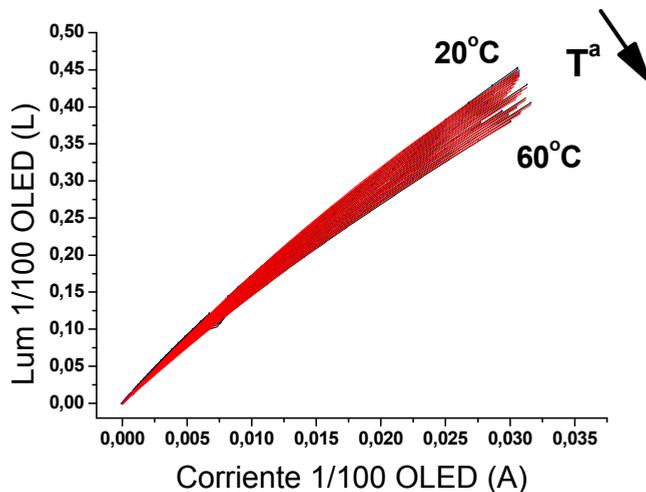


Figura 97. Gráficas I-L-T obtenidas mediante el Experimento 1 para la celda referencia RefSA y ajuste superpuesto.

La Tabla 39 muestra la evolución del parámetro k frente a la temperatura estimada en la unión orgánica para el ajuste de los datos L-I a la Ecuación 28.

Tabla 39. Temperatura en Kelvin de la unión, parámetros y estadística del ajuste de los datos L-I de la celda referencia RefSA para cada una de las temperaturas consideradas.

Tª(K) Unión	Parámetro A (cte) Error±0.00505	Parámetro k	Error k ±
294.34	1.0924	17.23	0.09839
296.19	1.0924	17.10	0.09760
298.30	1.0924	16.96	0.09678
300.04	1.0924	16.82	0.09596
301.37	1.0924	16.66	0.09498
302.98	1.0924	16.52	0.09409
304.72	1.0924	16.38	0.09320
306.42	1.0924	16.22	0.09214
308.19	1.0924	16.08	0.09125
310.29	1.0924	15.93	0.09031
311.57	1.0924	15.79	0.08996
313.91	1.0924	15.64	0.08895
315.47	1.0924	15.47	0.08781
317.11	1.0924	15.31	0.08638
318.97	1.0924	15.16	0.08577
320.35	1.0924	15.03	0.08539
322.12	1.0924	14.88	0.08437
323.81	1.0924	14.69	0.08319
325.50	1.0924	14.56	0.08269
327.37	1.0924	14.37	0.08147
328.88	1.0924	14.21	0.08045

Fijado el parámetro A (A=1.0924076), la Ecuación 28 sólo presenta un único parámetro variable. Al igual que se hizo previamente para la obtención de la Ecuación 37 se hace un nuevo ajuste del parámetro libre k (Tª) frente a la temperatura. Para el ajuste de k se utilizó de nuevo una ecuación polinomial de grado dos quedando la ecuación que relaciona la Luminosidad con la Corriente y la Temperatura de la siguiente forma:

$$L(I, T^a) = A \cdot \left(1 - e^{(k_1 + k_2 \cdot T + k_3 \cdot T^2)I} \right)$$

Ecuación 38. Ecuación utilizada para la inclusión de la característica L-I, Tª en el modelo. El parámetro k muestra dependencia con la temperatura.

Del ajuste de la variación de k frente a la temperatura a la ecuación polinomial de segundo orden se obtuvieron los siguientes parámetros: k1=20.91572; k2=5.44932E-2; k3=-2.27517E-4. Si sustituimos estos valores de k y

el valor constante A en la Ecuación 38 obtenemos la expresión que nos relaciona la corriente con la luminosidad de la celda referencia RefSA (Ecuación 39).

$$L(I, T^a) = 1.0924076 \cdot \left(1 - e^{(20.9157193 + 0.05449318 \cdot 91 \cdot T - 2.27517607 \cdot 6E-4 \cdot T^2) \cdot I} \right)$$

Ecuación 39. Ecuación descriptiva del funcionamiento L-I-T^a de la celda referencia RefSA.

En la Tabla 40 de la siguiente sección se muestra el conjunto de parámetros extraídos para la obtención de la relación L=f(I,T) para todas las celdas referencia estudiadas.

VII.4.3.2. *Obtención de la característica I=f(V,T) de la celda referencia RefSA mediante el procedimiento detallado en el Ensayo 2.*

Tal como se describe en la Sección VII.3.2.1.3 (p.218), con el fin de obtener de la forma más exacta posible la temperatura de la unión orgánica se realizó un segundo ensayo donde se coloca invertido el dispositivo OLED. Así, aún a costa de no poder medir la luminosidad, se determina de forma mucho más precisa la temperatura de la capa activa. El procedimiento es idéntico al realizado en el ensayo anterior sólo que la temperatura de la unión en este tipo de ensayo no necesitó de ajustes siendo directamente la recogida con la sonda Pt100.

Los parámetros extraídos mediante este segundo ensayo para la obtención de la relación I=f(V,T) junto con los obtenidos usando el primer método se dan a modo de tabla resumen para todas las celdas referencia estudiadas en la Tabla 40.

Las gráficas siguientes comparan los datos experimentales obtenidos en los dos tipos de ensayos para la celda referencia RefSA con los obtenidos a partir de las fórmulas descriptivas obtenidas mediante el procedimiento anterior aplicadas para las mismas temperaturas.

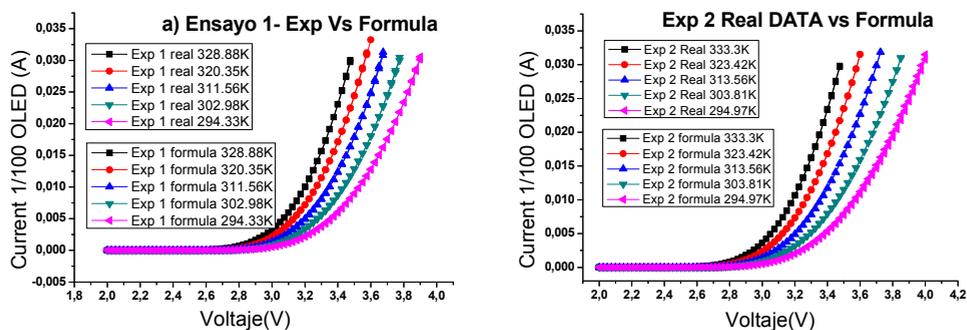


Figura 98. Superposición de los datos experimentales obtenidos mediante los ensayos 1 y 2 para la determinación de la relación $I=f(V,T)$ con los obtenidos tras aplicar las fórmulas extraídas de los ensayos para las mismas temperaturas. A) Ensayo 1. B) Ensayo 2.

Se observa que las ecuaciones obtenidas representan fielmente el comportamiento de los dispositivos en el rango escogido lo que demuestra la validez del método seguido para la descripción a modo de ecuación de funcionamiento de los datos experimentales. Además conviene resaltar la enorme similitud entre los parámetros de las ecuaciones descriptivas obtenidas mediante los dos ensayos realizados para todas las referencias 4Q estudiadas (ver Tabla 40). Para visualizar de manera práctica las diferencias entre ambas ecuaciones la Figura 99 compara los datos experimentales del Ensayo 1 con los generados con la fórmula obtenida del Ensayo 2 para las mismas temperaturas.

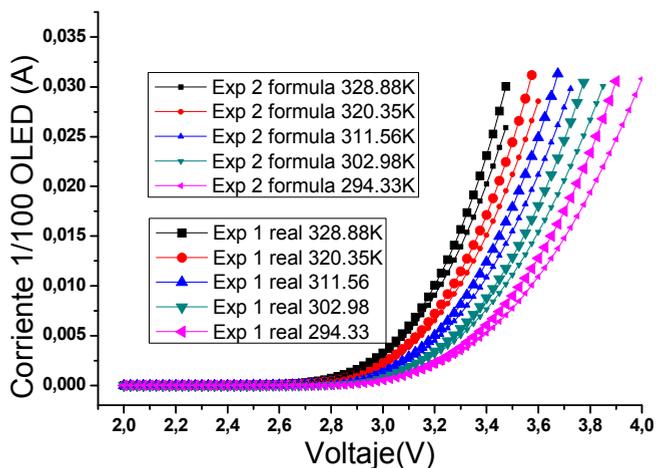


Figura 99. Comparación entre los datos reales del Ensayo 1 con los obtenidos al utilizar la fórmula de funcionamiento del Ensayo 2 para las mismas temperaturas.

Como se observa en la Figura 99 existe una pequeña desviación entre los datos de uno y otro tipo de medida, que es mayor a medida que las corrientes aumentan. Posiblemente este error es debido a una mala estimación de la temperatura de la unión para el caso del Ensayo 1 en el que el OLED se calentaba por su parte inferior debido a que la “cámara de nitrógeno” que sirve para el sellado del OLED impide la correcta transmisión del calor desde la placa calefactora hasta la unión orgánica.

Dada la imposibilidad de obtener una medida fiable de la temperatura de la unión cuando se calienta el OLED por su parte inferior el Ensayo 1 se utilizará únicamente para la obtención de la relación entre luminosidad y corriente y la ecuación que se introducirá en el elemento de simulación será siempre la obtenida en el Ensayo 2 donde se invierte el OLED.

La Tabla 40 muestra el conjunto de resultados de los ajustes realizados sobre cada uno de los OLEDs referencia. Estos valores se han obtenido siguiendo exactamente el mismo proceso que para la celda RefSA que se acaba de describir.

Para la relación $I=f(V,T)$ se ajustaron los datos experimentales I-V-T a la Ecuación 26. La Tabla 40 recoge y compara los parámetros obtenidos para cada una de las celdas referencias-4Q mediante los procedimientos descritos en el Ensayo 1 (OLED se encuentra posicionado hacia arriba) y en el Ensayo 2 (donde el OLED se encuentra invertido).

Tabla 40. Tabla resumen de los parámetros obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales V-I-T extraídos de las celdas referencia a la Ecuación 27 utilizando los Ensayos 1 y 2.

	Ref-4Q	P a1	P a2	P a3	P b1	P b2	P b3	P c
Ensayo 1	RefSA	-1.234E+01	8.135E-02	-1.198E-04	-31.19388255	9.893E-02	-8.288E-05	-1.942E+00
	RefSB	-2.408E+01	1.585E-01	-2.460E-04	-1.200E+01	-1.725E-02	-9.858E-05	-2.200E+00
	RefSC	-1.500E+01	9.773E-02	-1.472E-04	-2.071E+01	4.722E-02	-1.195E-05	-2.060E+00
	RefLA	-	-	-	-	-	-	-
Ensayo 2	RefSA	-1.272E+01	7.849E-02	-1.104E-04	-3.124E+01	1.059E-01	-1.013E-04	-1.942E+00
	RefSB	-2.819E+01	1.794E-01	-2.736E-04	-3.697E+00	-6.272E-02	1.619E-04	-2.200E+00
	RefSC	-1.822E+01	1.128E-01	-1.657E-04	-2.140E+01	5.587E-02	-2.979E-05	-2.060E+00
	RefLA	-3.013E+01	1.788E-01	-2.561E-04	9.525E-02	-4.043E-02	8.530E-05	-2.395E+00

Para el caso de la relación $L=f(I,T)$, las constantes que aparecen en la Tabla 41 se obtuvieron mediante el ajuste de los valores experimentales a la Ecuación 28 utilizando los datos experimentales L-I-T obtenidos mediante el Ensayo 1. La tabla muestra los valores de las constantes para las celdas indicadas no teniéndose datos de la celda referencia RefLA.

Tabla 41. Tabla resumen de los parámetros obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales L-I-T extraídos de las celdas referencia a la Ecuación 38 utilizando el ensayos 1 para la obtención de la relación $L=f(I,T)$.

Ref-4Q	PA	P k1	P k2	Pk3
RefSA	1.0924E+00	2.0916E+01	5.4493E-02	-2.2752E-04
RefSB	1.0261E+00	-1.6335E+01	2.5416E-01	-5.0795E-04
RefSC	1.0524E+00	2.1900E+01	5.0242E-02	-2.2040E-04

Los resultados obtenidos indican un comportamiento diferenciado para la referencia SB, tanto para la relación $L=f(I,T)$ como para la relación $I=f(V,T)$ con respecto a las otras dos celdas OLEDs referencia que son más similares.

Los modelos obtenidos se basan en la correcta extracción de la característica V-I-L-T de las celdas referencia a partir de las medidas experimentales. Este es el punto clave para una simulación adecuada puesto que las diferencias de comportamiento electrónico entre una y otra estructura de capas es sustancial. Además una vez desarrollado el modelo y el procedimiento, un pequeño estudio sobre una celda referencia permitiría la simulación de cualquier panel independientemente de sus parámetros constructivos y serviría para optimizar la homogeneidad del panel antes de su fabricación basándose en los resultados de la simulación.

Las medidas experimentales deberían ser obtenidas idealmente introduciendo la celda en una cámara cerrada regulable en temperatura donde existiese la posibilidad de obtener la luminosidad al mismo tiempo que los valores eléctricos. En este tipo de medidas se tendría la temperatura exacta del OLED y mediante un único tipo de medida se obtendrían todos los parámetros experimentales necesarios para la obtención las ecuaciones de simulación.

VII.5. Caracterización de los paneles OLED de iluminación.

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización de los paneles reales de OLED utilizados en la presente tesis doctoral. Para ello se utilizaron los equipos descritos en la sección VII.2(p.204). Estos resultados contrastados con los obtenidos de la simulación servirán para evaluar el modelo.

Se realizaron dos tipos de medidas bajo dos densidades distintas de corriente (5 y 10 mA/cm²). Las medidas en corriente pulsada permiten obtener mapas de luminosidad de los paneles cuando estos no están afectados por los efectos de la temperatura. Cuando se caracteriza en corriente continua (DC) es

posible obtener los mapas de luminosidad y temperatura en régimen estacionario de funcionamiento, en este modo de funcionamiento los paneles alcanzan una determinada distribución de luminosidad-corrientes y temperatura. La configuración de cada una de las medidas se encuentra descrita en profundidad en la Sección VII.3.4 (p.226).

Para todos los paneles presentados se muestran las gráficas de contorno donde se ha incluido la homogeneidad relativa al punto más luminoso en cada una de las esquinas a fin de poder estimar la calidad del modelo en la predicción de los valores experimentales. Para las comparaciones se utilizará generalmente el punto de menor homogeneidad que corresponde a la esquina más alejada de los contactos, siendo este valor el más significativo a efectos de la aplicación práctica de estos paneles para iluminación general.

Por otra parte, para cada panel y modo de operación (DC, Pulsado, $5\text{mA}/\text{cm}^2$, $10\text{mA}/\text{cm}^2$), el conjunto de homogeneidades relativas se resume en tablas donde se han agrupado los elementos simétricos de cada uno de los cuadrantes de mayor a menor homogeneidad ($A1 > A2 > A3 > A4$). La Figura 100 muestra el mapa de contorno de un panel típico donde se incluyen los cuatro cuadrantes y las agrupaciones por área realizadas.

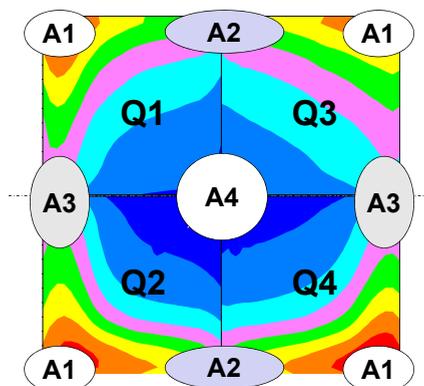


Figura 100. Mapa de contorno de un panel de iluminación donde se han agrupado por áreas los puntos simétricos con el fin de compararlos.

La media de cada agrupación y la desviación típica relativa se presentarán a modo de tablas y nos indicarán el grado de aproximación que existe en el funcionamiento de los diferentes cuadrantes de un mismo panel sirviéndonos para comparar las desviaciones que presentan los paneles reales respecto a las simulaciones realizadas.

Además, y para cada cuadrante, se da la luminosidad máxima y mínima y el voltaje experimental medido bajo las condiciones de alimentación anteriormente especificadas. Se utilizó la misma escala en todos los cuadrantes de cada uno de los paneles.

También se computó el índice de correlación cruzado entre cada uno de los cuadrantes de cada panel con el fin de conocer la correlación 2D que existe entre los diferentes cuadrantes de un mismo panel.

Los cuadros grises de los mapas de luminosidad y temperatura que se muestran a continuación corresponden a cuadrantes que no se pudieron medir por encontrarse totalmente dañados y no ser operativos o por presentar pequeños cortocircuitos (pinholes) en los que la densidad de corriente al aumentar modifica el comportamiento normal de funcionamiento.

VII.5.1. Mapas de luminosidad en corriente pulsada.

La Figura 101 y la Figura 102 muestran los mapas de luminosidad obtenidos en pulsado a 5 y 10mA/cm² para los paneles SA, SB, SC y LA.

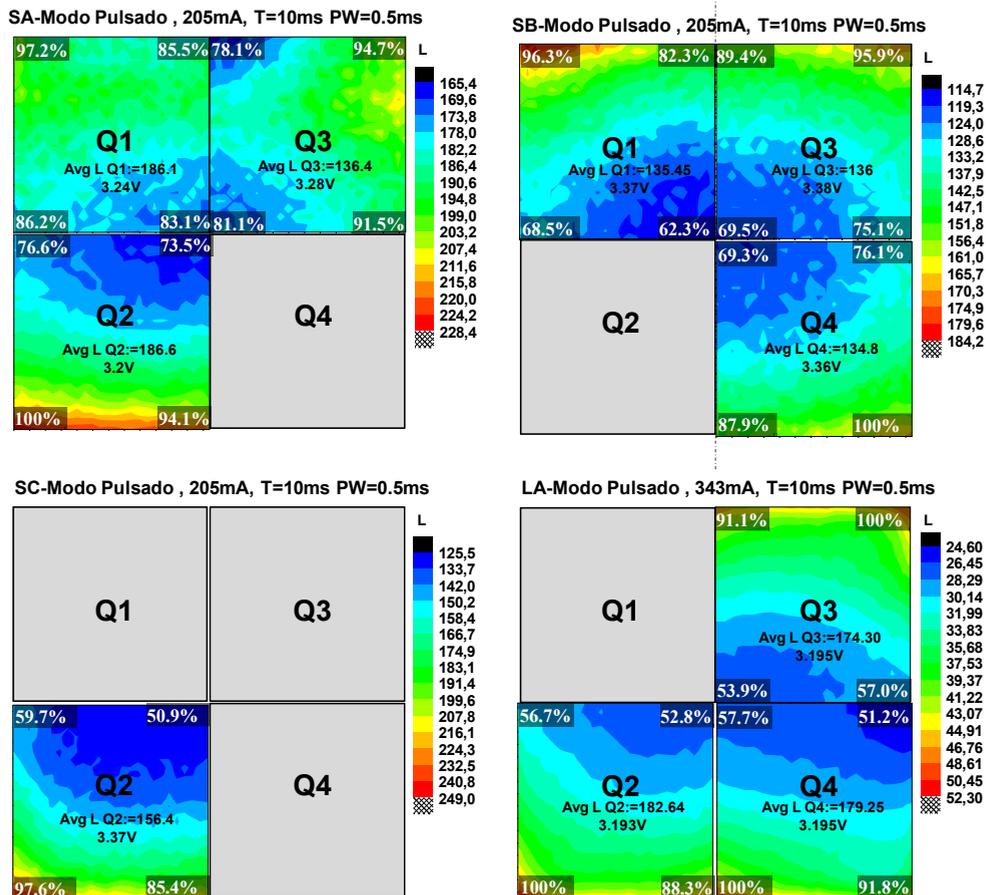
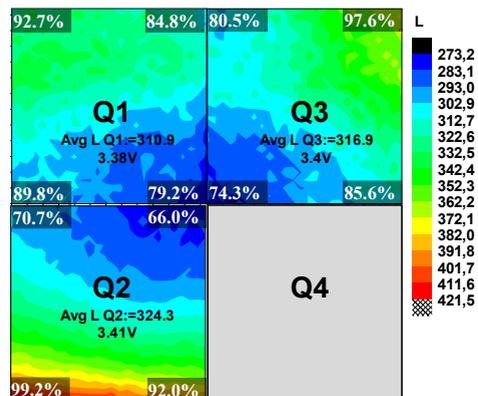
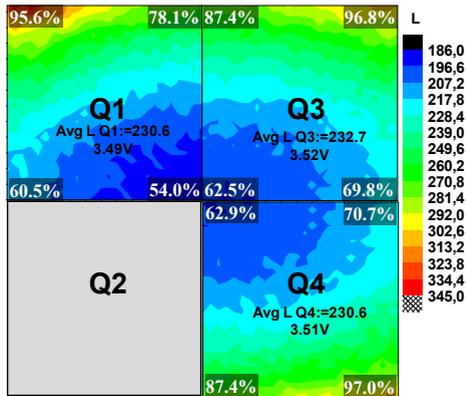


Figura 101. Mapas de luminosidad en pulsado a 5mA/cm² (T=10ms, PW=0.5ms) de los paneles SA, SB, SC, y LA.

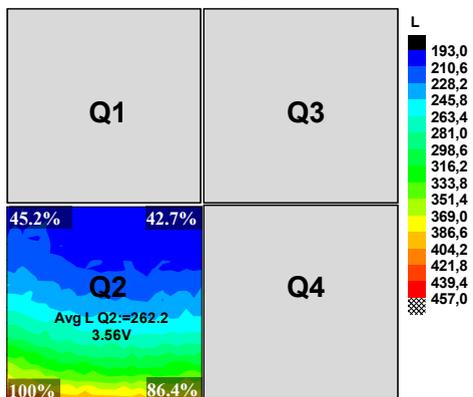
SA-Modo Pulsado , 411mA, T=10ms PW=0.5ms



SB-Modo Pulsado , 411mA, T=10ms PW=0.5ms



SC-Modo Pulsado , 411mA, T=10ms PW=0.5ms



LA-Modo Pulsado , 686mA, T=10ms PW=0.5ms

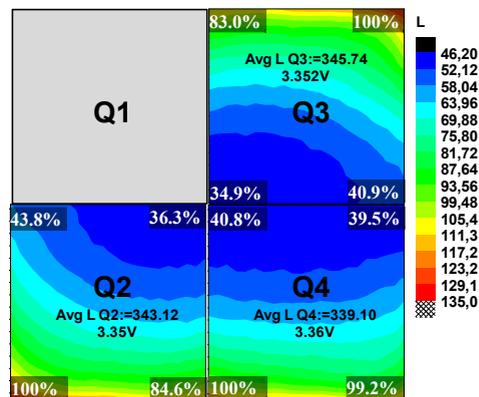


Figura 102. Mapas de luminosidad en pulsado a 10mA/cm² (T=10ms, PW=0.5ms) de los paneles SA, SB, SC, y LA.

VII.5.1.1. *Resumen de medidas y estadística en pulsado.*

La Tabla 42 y la Tabla 43 resumen las medidas de luminosidad realizadas en pulsado a modo de tablas donde se incorpora la estadística de los parámetros más relevantes.

Tabla 42. Resumen de medidas y estadística de todos los paneles alimentados en pulsado a 5 mA/cm².

Panel	V (V)	Lmin (cd/m ²)	Lmax (cd/m ²)	L _{AVG} (cd/m ²)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)
SA(Q1 Q2 Q3) Media / σ(%)	3.24/1.23	168.43/2.34	216.27/4.92	169.70/16.99	97.30/2.72	85.90/9.32	84.77/8.90	79.23/6.39
SB(Q1 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.37/0.29	117.33/2.02	175.87/4.10	135.42/0.44	97.40/2.32	86.53/4.32	73.23/5.64	67.03/6.11
SC (Q2) Media/σ(%)	3.37/-	125.50/-	249.00/-	156.40/-	97.60/-	85.40/-	59.70/-	50.90/-
LA(Q2 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.19/0.03	116.33/3.01	327.00/4.80	178.73/2.34	97.27/4.86	93.13/6.56	54.97/5.94	54.80/4.69

Tabla 43. Resumen de medidas y estadística de todos los paneles alimentados en pulsado a 10 mA/cm².

Panel	V (V)	Lmin (cd/m ²)	Lmax (cd/m ²)	L _{AVG} (cd/m ²)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)
SA(Q1 Q2 Q3) Media / σ(%)	3.40/0.45	277.07/1.26	381.23/10.05	317.37/2.11	96.50/3.51	85.63/6.83	82.03/12.23	73.17/9.11
SB(Q1 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.51/0.43	191.83/2.63	322.50/6.04	231.30/0.52	96.47/0.78	84.30/6.37	67.00/8.42	59.80/8.40
SC (Q2) Media/σ(%)	3.56/-	193.00/-	457.00/-	262.20/-	100.00/-	86.40/-	45.20/-	42.70/-
LA(Q2 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.35/0.17	180.00/3.33	791.33/0.73	342.64/0.98	99.73/0.46	89.20/10.52	41.23/5.50	37.33/8.25

En los paneles medidos en pulsado se observan pocas desviaciones entre los distintos cuadrantes de un mismo panel. La desviación típica relativa del voltaje nunca supera el 1.5% siendo menor del 1% en casi todos los paneles. En cuanto a las homogeneidades en cada una de las áreas establecidas, en el área A1 la homogeneidad se mantiene prácticamente en el 100% con desviaciones inferiores al 5%, siendo este el patrón general cuando se alimenta en pulsado. El área A4 que es el punto de menor homogeneidad y que es el dato que indica la homogeneidad

global de los dispositivos presenta desviaciones típicas relativas cercanas al 10%. Para los paneles de 150x150 mm el Panel SA presenta la mayor homogeneidad de los 3 (79%/73% para 5/10mA/cm² respectivamente) mientras que el panel SC presenta la menor homogeneidad de los tres (51%/42%) lo que provoca a su vez que presente la menor luminosidad media de los tres. Este efecto es posiblemente debido a la mayor resistencia de ánodo de este tipo de paneles (0.62 frente a 0.35 para el panel SA y SB, ver Tabla 35). Los paneles SA y SB aunque presentan la misma resistencia de ánodo sus homogeneidades difieren siendo aproximadamente un 7% menor la del SB. Siendo las resistencias de ánodo idénticas y las de cátodo de 0.236 Ω/sq para el SA y de 0.254 Ω/sq para el SB este efecto no queda del todo explicado por las resistencias laminares, siendo posiblemente debido a las diferentes composiciones de los paneles. En cuanto al panel de 200x200 mm , es el que presenta menor homogeneidad en el área A4 (54%/37%). Este panel, pese a tener la menor resistencia de cátodo (0.162 Ω/sq), su resistencia laminar de ánodo de 0.47Ω/sq junto a su mayor área provoca que presente la menor de las homogeneidades.

VII.5.2. Medidas en DC.

VII.5.2.1. *Mapas de luminosidad en DC.*

La Figura 103 y la Figura 104 muestran los mapas de luminosidad obtenidos en DC a 5 y 10 mA/cm².

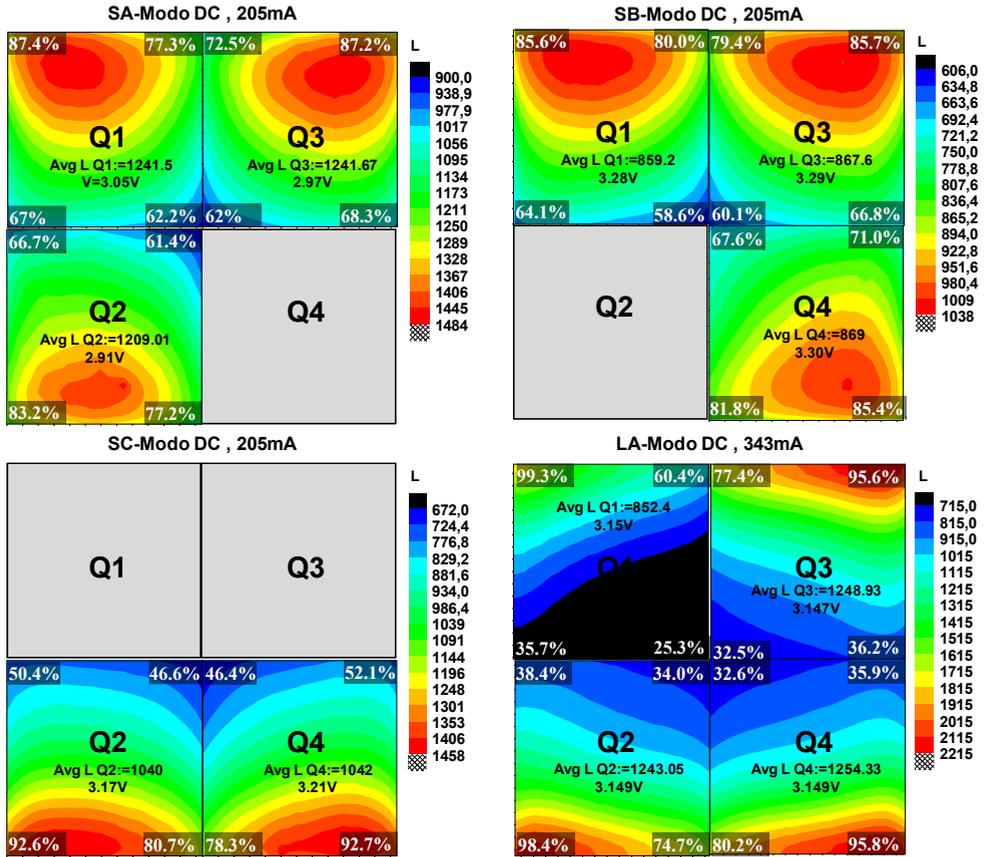


Figura 103. Mapas de luminosidad en DC a 5 mA/cm² de los paneles SA, SB, SC, y LA.

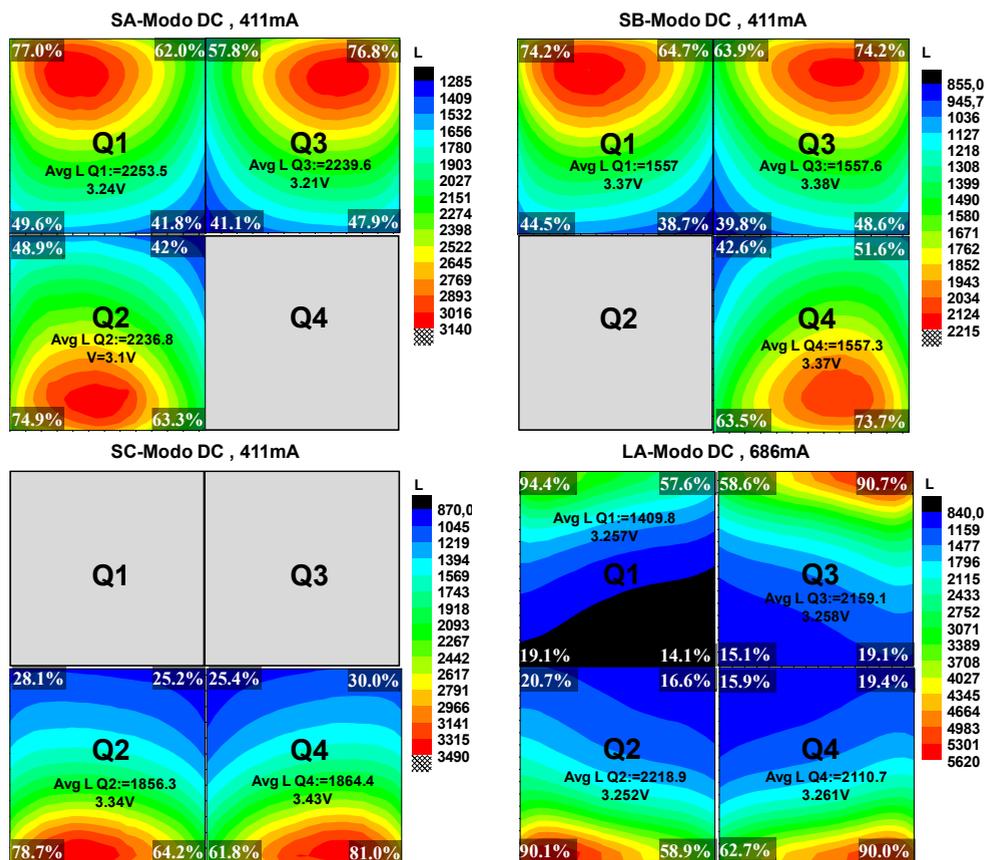


Figura 104. Mapas de luminosidad en DC a 10 mA/cm² de los paneles SA, SB, SC, y LA.

VII.5.2.2. Mapas de temperatura en DC.

La Figura 105 y la Figura 106 muestran los mapas de temperatura obtenidos en DC a 5 y 10 mA/cm² respectivamente.

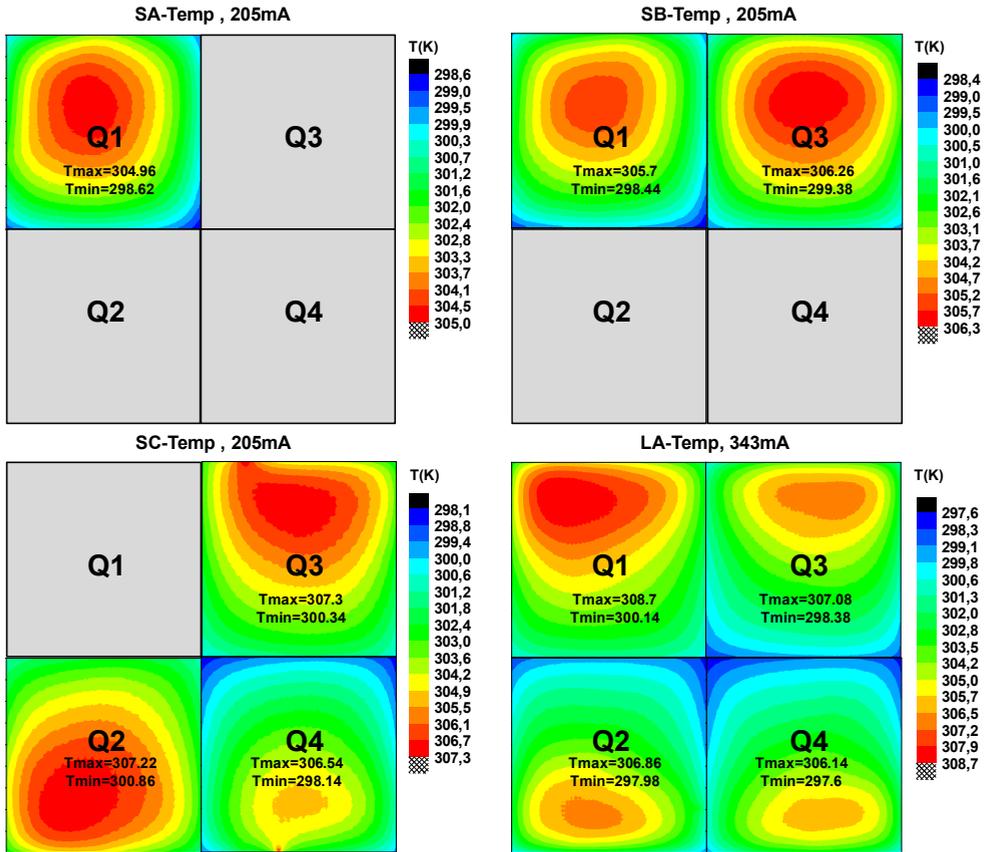


Figura 105. Medidas de temperatura en DC a 5 mA/cm² de los paneles SA, SB, SC, y LA.

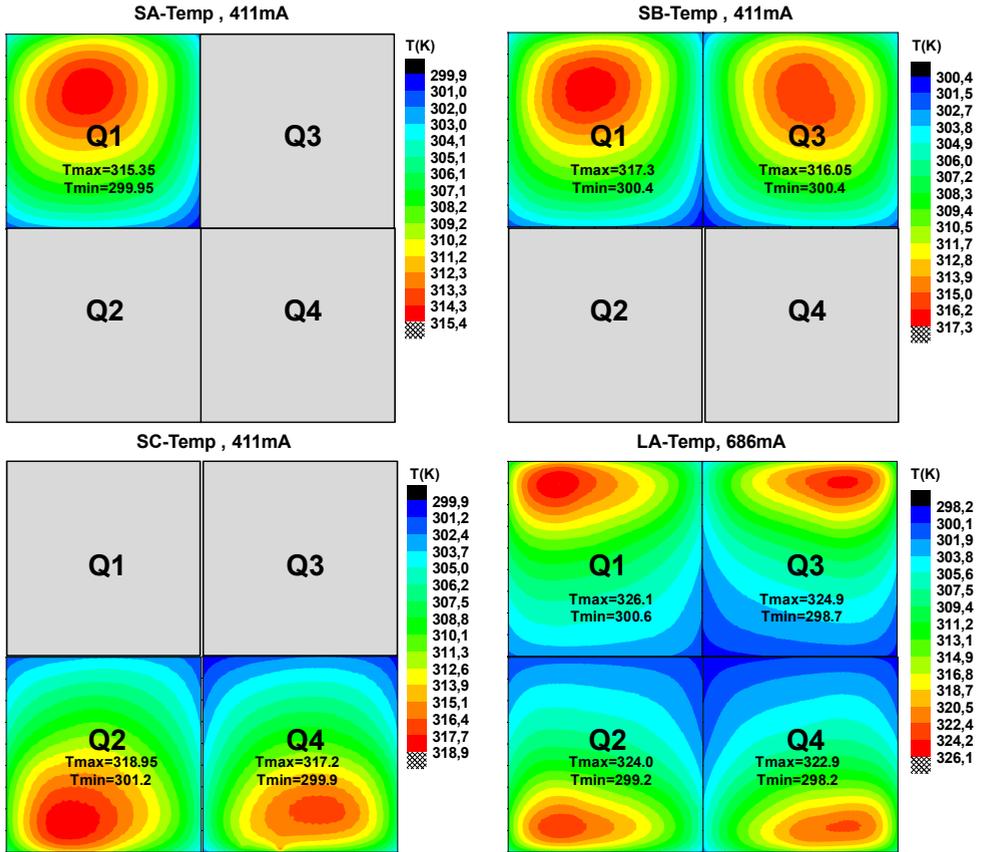


Figura 106. Medidas de temperatura en DC a 10 mA/cm² de los paneles SA, SB, SC, y LA.

VII.5.2.3. *Resumen de medidas y estadística en DC.*

La Tabla 44 y la Tabla 45 resumen las medidas realizadas en DC (luminosidad y temperatura) y se incorpora la estadística de los parámetros más relevantes como son los voltajes de operación, la luminosidad mínima, máxima y media en los puntos considerados y las temperaturas mínimas y máximas.

Tabla 44. Resumen de medidas y estadística de todos los paneles alimentados en DC a 10mA/cm².

Panel	V (V)	Lmin (cd/m ²)	Lmax (cd/m ²)	L _{AVG} (cd/m ²)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} (K)	T _{max} (K)
SA(Q1 Q2 Q3) Media / σ(%)	2.98/2.36	912.0/1.2	1476.0/0.5	1230.8/18.9	85.9/2.8	75.7/3.6	67.3/1.3	61.9/0.6	298.6/-	304.9/-
SB(Q1 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.29/0.30	637.0/6.4	1028.3/1.5	865.3/0.6	85.6/0.2	80.4/1.6	67.3/5.2	62.1/7.8	298.9/0.2	306.0/0.1
SC(Q2 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.19/0.88	676.0/0.8	1456.0/0.2	1041.0/0.1	92.6/0.1	79.5/2.1	51.2/2.3	46.5/0.3	299.8/0.5	307.0/0.1
LA(Q2 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.15/0.05	723.3/1.4	2198.3/1.1	1248.8/0.4	96.6/1.6	77.4/3.6	36.8/3.7	33.0/2.5	298.0/0.1	306.7/0.1

Tabla 45. Resumen de medidas y estadística de todos los paneles alimentados en DC a 10mA/cm².

Panel	V (V)	Lmin (cd/m ²)	Lmax (cd/m ²)	L _{AVG} (cd/m ²)	H A1 (%)	H A2 (%)	H A3 (%)	H A4 (%)	T _{min} (K)	T _{max} (K)
SA(Q1 Q2 Q3) Media / σ(%)	3.18/2.31	1300.0/1.0	3126.7/0.5	2243.3/0.4	76.2/1.5	61.0/4.7	48.8/1.8	41.6/1.1	299.9/-	315.3/-
SB(Q1 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.37/0.17	870.0/2.1	2171.7/2.2	1557.3/0.0	74.0/0.4	64.0/0.9	48.2/7.4	40.4/5.0	300.4/0.0	316.7/0.3
SC(Q2 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.39/1.88	870.0/0.0	3460.0/1.2	1860.3/0.3	79.8/2.0	63.0/2.7	29.0/4.6	25.3/0.6	299.9/0.3	317.2/0.4
LA(Q2 Q3 Q4) Media/σ(%)	3.26/0.17	866.7/5.3	5506.7/2.7	2162.9/2.5	90.3/0.4	60.1/3.8	19.7/4.3	15.9/4.7	298.7/0.2	323.9/0.3

En los paneles medidos se observa el desplazamiento del punto de mayor intensidad luminosa unos mm hacia el interior del dispositivo, este efecto se confirma en la distribución de temperatura, que presenta sin embargo una distribución de forma diferente. Es interesante ver la diferencia de forma entre el panel SC y los paneles SA y SB. Como se comentó, la mayor resistencia laminar del panel SC provoca estas diferencias, que son confirmadas por las homogeneidades del área A4 siendo de 46%/25% (5/10mA/cm²) para el panel SC

para las dos densidades de corrientes estudiadas y aproximadamente de 62%/41% para los paneles SA y SB. Se observa, respecto a la alimentación pulsada, que ahora los paneles SA y SB presentan prácticamente la misma homogeneidad. Pese a ello, sus rendimientos luminosos difieren, siendo la luminosidad media casi 500cd/m^2 superior para el panel SA. Es en alimentación DC donde más se aprecian los efectos del escalado de los OLEDs, así el panel LA de 200×200 mm presenta una homogeneidad en el área A4 de 33%/16%. Cuando alimentábamos en pulsado, la homogeneidad del panel LA era de 54%/37%, esta diferencia entre DC y pulsado está directamente relacionada con la temperatura en el dispositivo. Esto sirve para confirmar la necesidad de reducir la resistencia laminar de los contactos para conseguir dispositivos de mayor superficie o de establecer otros métodos que permitan mejorar la homogeneidad como son la mejora de la gestión térmica del dispositivo. En este sentido, las tablas también muestran las temperaturas máximas y mínimas de cada uno de los paneles. En general se observan desviaciones típicas relativas menores del 1% en todos los paneles. El diferencial de temperatura de los paneles de 150×150 mm es de unos 7/16 K para las alimentaciones de 5 y 10 mA/cm^2 y de 9/25 grados para el panel LA de 200×200 mm.

VII.5.3. Índices de Correlación.

Se compararon las medidas anteriores con el índice de correlación 2D descrito en la Sección VII.3.5 (p.231). Para ello, y para cada panel se compararon los cuadrantes disponibles entre sí obteniendo de esta forma un índice de correlación para cada combinación de pares de imágenes, este proceso se realizó para cada corriente (5 y 10 mA/cm²) y para cada mapa de caracterización (pulsado DC y temperatura). Para cada panel, el conjunto de índices así obtenidos se agruparon por mapas de caracterización (Luminosidad en pulsado, Luminosidad en DC, Temperatura en DC), indistintamente de la corriente aplicada obteniéndose la media de los índices (M Ic) y la desviación típica de estos para el número de combinaciones considerado (N). La Tabla 46 muestra los índices obtenidos para cada panel y la agrupación realizada.

Tabla 46. Conjunto de índices de correlación 2D para cada panel y para cada tipo de caracterización realizada.

	Temperatura DC			Luminosidad DC			Luminosidad Pulsado		
	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N
SA	-	-	0	0.980	0.014	6	0.760	0.098	6
SB	0.987	0.006	2	0.989	0.008	3	0.976	0.006	6
SC	0.863	0.143	6	0.994	0.005	2	-	-	0
LA	0.993	0.003	12	0.992	0.011	12	0.975	0.017	6

La Tabla 47 muestra la media de todos los índices de correlación obtenidos sin distinción de la densidad de corriente aplicada ni del tipo de mapa experimental.

Tabla 47. Conjunto de índices de correlación 2D para todos los paneles y todos los tipos de caracterización realizadas.

	Temperatura DC			Luminosidad DC			Luminosidad Pulsado		
	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N	M Ic	desv tip	N
TODOS	0.959	0.088	24	0.989	0.012	23	0.903	0.118	18

En general se observan correlaciones cercanas a 1 para todos los mapas analizados. Únicamente el panel SA presenta en pulsado un índice de correlación 2D por debajo del 0.8, viendo la Figura 101 y la Figura 102 se observan diferencias apreciables entre el cuadrante Q2 y el resto. Esto puede ser debido como ya se comentó a inhomogeneidades en la deposición que afectan especialmente los patrones de distribución luminosa a bajas corrientes cuando aún no son apreciables los efectos de la temperatura.

El conjunto de estos índices, así como los datos estadísticos de las homogeneidades y voltajes servirán para comparar las simulaciones realizadas con las medidas reales. Se compararán las medias de homogeneidad y su desviación típica relativa de los paneles reales con los valores obtenidos en simulación.

VII.6. Referencias bibliográficas

- [1] Dewilde, W.; Peeters, G.; Lunsford, J. H. *Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 2306.
- [2] Dutta, P. K.; Incavo, J. A. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 4443.
- [3] *DMS 401 FOR OLED, Hardware description Rev. 02. Autronic-Melchers GmbH* **09/2002**.
- [4] Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing.*; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 1988.
- [5] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5048.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos que se acaban de describir en los capítulos anteriores y en consonancia con los objetivos propuestos en la presente tesis doctoral, se han alcanzado las siguientes conclusiones:

Primera parte:

1. Se ha diseñado un equipo adecuado para la determinación de la conductividad eléctrica de zeolitas y materiales híbridos orgánicos/inorgánicos particulados. El parámetro clave que permite una buena reproducibilidad de las medidas consiste en la preparación de una capa delgada del material sometida a una presión y temperatura controladas y en la que previamente se ha evacuado el agua absorbida por calentamiento a presión reducida. Con esta celda que constituye pues el componente clave para llevar a cabo las medidas, se ha establecido que el modelo más adecuado que permite racionalizar que la conductividad en zeolitas es debida a la migración de cationes por el interior de los poros de las zeolitas. Además se ha determinado, que materiales estructurados basados en nanopartículas de estaño como el mesoporoso mpSnO₂-100 presentan conductividades superiores al que exhiben las propias partículas constituyentes.

2.- Se ha preparado un dispositivo basado en componentes de un espectrofluorímetro modificado que combinado con el equipo de caracterización eléctrica anterior permite la caracterización electroluminiscente de nuevos materiales híbridos de baja eficiencia luminosa. Con este equipo se ha demostrado que es posible aumentar la eficiencia de estos materiales mediante el control de los cationes que acompañan al componente electroluminiscente y mediante la deposición de un aditivo que actúe promoviendo el transporte de cargas a través de la película electroluminiscente.

Segunda parte:

1.- Se ha realizado un conjunto de experimentos y medidas sobre paneles reales y celdas referencia para la extracción de datos y parámetros relevantes que han servido para el desarrollo de nuevos modelos de comportamiento. Este conjunto de medidas ha servido para entender aquellos factores que limitan las prestaciones de estos paneles y en que medida afectan a su homogeneidad luminosa.

2.- Se ha elaborado un modelo de funcionamiento basado en SPICE que permite simular las distribuciones locales de corriente, luminosidad, voltaje y temperatura en paneles grandes de OLEDs dedicados a iluminación general. Este modelo acepta como parámetros de entrada valores obtenidos del estudio de paneles y celdas referencia. Las medidas experimentales realizadas en paneles de este tipo han servido para validar con éxito el modelo.

3.- Se ha utilizado el modelo para realizar simulaciones de tipo predictivo que permitan incrementar la homogeneidad de futuros dispositivos OLEDs al variar aspectos constructivos de estos. En concreto se ha comprobado como es posible anular prácticamente los efectos negativos del calor sobre la homogeneidad cambiando determinados aspectos constructivos de los paneles.

A la vista de las conclusiones anteriores se ha puesto de manifiesto que es posible combinar los diversos aspectos que confluyen en el campo de la electroluminiscencia y que cubren desde materiales nuevos con baja intensidad de emisión pero que podrían llegar a tener prestaciones interesantes hasta el modelaje de dispositivos de grandes dimensiones que se encuentran prácticamente en el estadio anterior a su comercialización y donde por consiguiente los modelos son útiles para implementar mejoras finales que aumenten la homogeneidad luminosa de los paneles.

RESUMEN

RESUMEN

La presente tesis doctoral va encaminada a avanzar en el conocimiento de dispositivos electroluminiscentes, aquellos en los que el transporte de carga eléctrica origina emisión de luz en una capa fotoactiva. La tesis consta de dos partes diferenciadas. La primera de ellas ha sido dirigida al diseño y construcción de equipos electrónicos que permitan la caracterización eléctrica y la medida de emisión de luz en dispositivos electroluminiscentes constituidos por materiales híbridos orgánicos-inorgánicos particulados. En contraste con los dispositivos OLEDs preindustriales basados en la emisión de polímeros orgánicos y donde se consiguen eficiencias de emisión de luz elevadas, existe un interés en desarrollar nuevos materiales que inicialmente antes de su optimización poseen emisiones de mucha menor intensidad y para los que no existen dispositivos electrónicos de medida suficientemente sensibles para su caracterización. En concreto en esta primera parte de la tesis se ha construido un sistema de caracterización eléctrica que permite obtener medidas de pastillas de materiales particulados a presión, T^a y grado de humedad determinadas. Además se ha procedido a la modificación de un equipo de fluorescencia comercial para adaptarlo a medidas de películas electroluminiscentes de eficiencia inferior a 1cd/m^2 . Con los equipos realizados se ha procedido a la caracterización eléctrica y luminiscente de una serie de materiales híbridos particulados con el fin de entender los mecanismos de conducción de estos sistemas supramoleculares.

La segunda parte de la tesis ha ido dirigida a desarrollar un modelo basado en el software de simulación SPICE que permita simular la característica de Luminosidad (L), Corriente (I), Voltaje(V) y Temperatura (T^a) de paneles OLEDs preindustriales de gran área enfocados a iluminación general. En concreto se realizaron tres modelos de complejidad creciente (“modelo eléctrico

unidimensional”, “modelo eléctrico 3D en punto de trabajo”, y “modelo eléctrico 3D extendido”).

En la tesis se describen también los procedimientos y medidas para conseguir los valores de los parámetros de entrada a estos modelos. Con los valores así obtenidos se simularon varios paneles preindustriales de OLEDs y se compararon con la caracterización de paneles reales con el fin de validar el modelo. Para establecer la validez del modelo en diferentes condiciones en concreto se utilizaron cuatro paneles de composición y tamaños diferentes. A continuación se procedió a la realización de simulaciones de tipo predictivo que permitiesen mejorar la homogeneidad luminosa de este tipo de paneles. Para ello se llevaron a cabo dos simulaciones donde se varió la naturaleza de la cubierta de encapsulación de los OLEDs y el gas inerte que habitualmente se introduce a fin de preservar los dispositivos del ataque del oxígeno y de la humedad. La sustitución en el modelo de la cubierta y el gas por materiales de mayor conductividad térmica permite disminuir los efectos de la inhomogeneidad debidos a la temperatura. Así el modelo predice que el comportamiento de los OLEDs debería ser como el que tiene lugar cuando el panel se alimenta con corriente pulsada donde el efecto de la temperatura es despreciable y únicamente se acusan los efectos de las resistencias de ánodo y cátodo sobre la homogeneidad del dispositivo.

RESUM

Aquesta tesi doctoral va encaminada a avançar en el coneixement de dispositius electroluminescents, aquells en què el transport i la recombinació de càrrega elèctrica origina emissió de llum en una capa fotoactiva. La tesi consta de dues parts diferenciades. La primera d'elles ha estat dirigida al disseny i construcció d'equips electrònics que permeten la caracterització elèctrica i la mesura d'emissió de llum en dispositius electroluminescents constituïts per materials híbrids orgànic-inorgànics particulats. En contrast amb els dispositius OLEDs preindustrials basats en l'emissió de polímers orgànics i on s'aconsegueixen eficiències d'emissió de llum elevades, hi ha un interès en desenvolupar nous materials que inicialment, abans de la seva optimització tenen emissions de molta menor intensitat i per als que no existeixen dispositius electrònics de mesura prou sensibles per a la seva caracterització. En concret en aquesta primera part de la tesi s'ha construït un sistema de caracterització elèctrica que permeteix obtindre mesures de pastilles de materials particulats a pressió, T^a i grau d'humitat controlades. A més s'ha procedit a la modificació d'un equip de fluorescència comercial per adaptar-lo a mesures de pel·lícules electroluminescents d'eficiència inferior a 1 cd/m^2 . Amb els equips realitzats s'ha procedit a la caracterització elèctrica i luminescent d'una sèrie de materials híbrids particulats amb tal d'entendre els mecanismes de conducció d'aquests sistemes supramoleculars.

La segona part de la tesi ha anat dirigida a desenvolupar un model basat en el programa de simulació SPICE que permeteix simular la característica de Luminositat (L), Corrent (I), Voltatge (V) i Temperatura (T^a) de panells OLEDs preindustrials de gran àrea enfocats a il·luminació general. En concret es van realitzar tres models de complexitat creixent ("model elèctric unidimensional", "model elèctric 3D en punt de treball", i "model elèctric 3D estès"). A la tesi es descriuen també els procediments i mesures per aconseguir els valors dels paràmetres d'entrada a aquests models. Amb els valors així obtinguts es van

simular diversos panells preindustrials de OLEDs i es van comparar amb les dades experimentals obtingudes en panells reals per tal de validar el model. Per establir la validesa del model en diferents condicions de treball, en concret es van utilitzar quatre panells de composició i mides diferents. A continuació es va procedir a la realització de simulacions de tipus predictiu que permetessin millorar l'homogeneïtat lluminosa d'aquest tipus de panells. Per a això es van dur a terme dues simulacions on es va variar la naturalesa de la coberta de encapsulació dels OLEDs i el gas inert que habitualment s'introdueix per tal de preservar els dispositius de l'atac de l'oxigen i de la humitat. La substitució en el model de la coberta i del gas per components de major conductivitat tèrmica permet disminuir els efectes de la inhomogeneïtat deguts a la temperatura. Així el model prediu que el comportament dels OLEDs hauria de ser com el que té lloc quan el panell s'alimenta amb corrent polsada on l'efecte de la temperatura és menyspreable i únicament s'acusen els efectes de les resistències de ànode i càtode sobre l'homogeneïtat del dispositiu.

ABSTRACT

The aim of this doctoral thesis is to advance in the knowledge of electroluminescent devices characterized by the emission of light within a photoactive layer as result of the transport and recombination of electrical charge. The thesis is divided in two different parts. The first one is focused on the design and construction of electronic equipment that allow the electrical characterization and light emission measurements of new electroluminescent devices consisting of hybrid organic-inorganic particulate materials. In contrast to preindustrial OLEDs devices based on the emission of organic polymers and having high light output efficiencies, there is an interest in developing new materials that initially and before optimization would present a much lower intensity emission and for which there are no electronic measuring devices sensitive enough for their characterization. In particular in this first part we have built a system for electrical characterization which allows to perform electric measurements of particulate films at controlled pressure, temperature, and humidity. Also, it has been carried out the modification of a commercial fluorescence equipment to adapt it for the measurement of thin electroluminescent films with efficiencies below 1cd/m^2 . The electrical characterization of a series of luminescent hybrid materials has been carried out with these home-made equipments in order to understand the operating mechanisms of these supramolecular systems.

The second part of the thesis has been directed at developing a model based on the electrical simulation software “SPICE” able to stablish models for the Luminance (L), Current (I), Voltage (V) and Temperature (T) behavior of preindustrial large area OLED panels suitable for general lighting applications. In particular three models of increasing complexity where implemented (one-dimensional electric model, 3D electric model at operating point, and extended 3D electric model). The thesis also describes those procedures and measurements needed to achieve the values of the input parameters to these models. With the

values thus obtained several preindustrial OLEDs panels were simulated and compared with the experimental data of real panels in order to validate the model. To establish the validity of the model under different conditions four panels of different sizes and composition were tested. Subsequently, a series of predictive simulations were carried out in such a way that light homogeneity of the panels was improved. This was done through two simulations in which we varied the nature of the encapsulation cover and the inert gas that is typically introduced inside the OLEDs in order to protect the devices from the attack of oxygen and moisture. The substitution in the model of the cover and gas with components of higher thermal conductivity reduces drastically the effects of inhomogeneity due to temperature. Thus, the model predicts that the behavior of OLEDs with improved thermal conductivity should be like the ones that takes place when the panel is powered up with pulsed current where effects caused by temperature are negligible and the panel homogeneity is only affected by the anode and cathode resistance.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

El trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

[1] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Fabuel, David; García, Hermenegildo; Guijarro, Enrique; Martínez de Juan, José Luís. “**Electrical conductivity of zeolite films: influence of charge balancing cations and crystal structure**”. *Chem. Mater.* (2006), 18, 26-33.

[2] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Fabuel, David; Corma, Avelino; García, Hermenegildo. “**Electrochemiluminescent cells based on zeolite-encapsulated host-guest systems: encapsulated ruthenium tris-bipyridyl**”. *Chem. Eur. J.* (2007), 13 (13), 3733-3738.

[*] Fabuel, David; Lutz, Max; Hoffmann, Michael; Guijarro, Enrique; Martínez de Juan, José Luís. “**PSpice Simulations of Organic Light Emitting Diodes for lighting applications**” *J. Appl. Phys.* (2010).

* Realizada en colaboración con el Fraunhofer IPMS de Dresden. Pendiente de aceptación.

Congresos.

Fabuel, David; Guijarro, Enrique; Martínez de Juan, José Luís; García, Hermenegildo; Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F. **Instrumento para la medida automatizada de variables características de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED's)**. *Actas del Seminario Anual de Automatica, Electronica Industrial e Instrumentacion (SAAEI'05)*, Vol. X, pp. XXX-XXX, Santander, España, Septiembre 5.

