



Modelización Eléctrica de OLEDs Basados en Polifluoreno

J. M. Suárez Muñoz ⁽¹⁾, R. Pascual Juez

⁽¹⁾Universidad Rey Juan Carlos, Departamento de Tecnología Química y Energética, Química y Ambiental, Mecánica y Química Analítica

e-mail: juanmanuel.suarez@urjc.es

La implementación de los OLEDs en el mercado se ha producido en todos y cada uno de los ámbitos posibles, desde el ocio, con televisiones y monitores hasta la eficiencia energética, con paneles de iluminación, sin olvidar elementos que pueden encontrarse en cualquier sector como *displays* o sensores los cuales cuentan con una mayor eficiencia.

En este estudio se ha optado por utilizar polifluorenos ya que son los polímeros más utilizados en la fabricación de OLEDs. Un polifluoreno es un polímero conjugado con una estructura química en la que el carbono número 7 de un fluoreno está enlazado con el carbono número 2 de otro fluoreno, desplazando dos hidrógenos ^[1]. La representación de la molécula es la que se muestra en la siguiente figura:

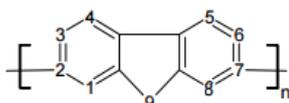


Figura 1. Estructura química de un Polifluoreno.

Estos polímeros al ser conductores de la electricidad y electroluminiscentes son muy utilizados en la industria de los OLEDs.

El OLED es un diodo basado en una capa electroluminiscente que está formada por una película de componentes orgánicos, los cuales reaccionan a una determinada estimulación eléctrica lo que les permite generar luz por sí mismos ^[2]. Este efecto, como muestra la figura 2, se basa en la recombinación electrón-hueco en el que se genera un estado molecular de alta energía denominado excitón, el cuál al terminar su periodo de vida se desintegra generando luz.

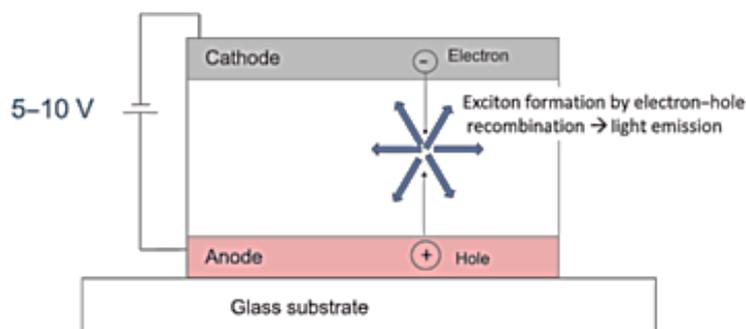


Figura 2. Generación de un excitón.



En la fabricación de los dispositivos utilizados en este estudio la disposición de las capas ha sido la siguiente (Figura 3):

- Sustrato.
- Ánodo (ITO).
- Capa de inyección de huecos (PEDOT:PSS).
- Capa Activa (F8BT o PFO).
- Cátodo (Ba-Al).

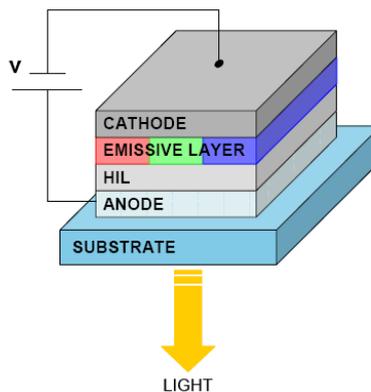


Figura 3. Disposición de capas del dispositivo.

Como capa activa se han utilizado dos materiales diferentes (F8BT y PFO) para así poder estudiar las diferencias y beneficios de utilizar uno frente al otro.

El circuito equivalente que modela un OLED es el que se muestra en la figura 4, donde R_s es la resistencia en serie, la R_p es la resistencia en paralelo, el diodo presente modela el comportamiento no lineal del OLED y V e I son los valores medidos de voltaje y corriente respectivamente.

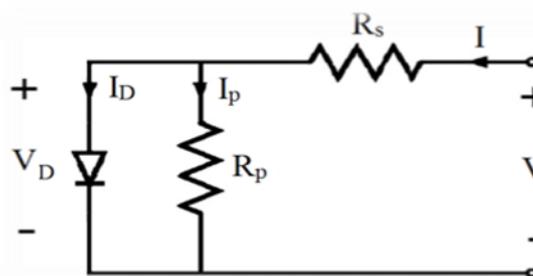


Figura 4. Circuito equivalente de un OLED.

La impedancia (Z) es una medida de oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica una tensión y en CA tiene tanto fase como magnitud.

La relación entre el voltaje, corriente e impedancia viene dada por la Ley de Ohm.

$$V = I \cdot Z \quad (\text{Ec. 1})$$



Si bien en el caso de los dispositivos OLED la impedancia no es el resultado de un único elemento resistivo, capacitivo o inductivo sino a una combinación de estos. El elemento por el que hay una caída en el voltaje o una dispersión en la frecuencia se atribuye a una RC. Mediante el método Cole-Cole^[3] se puede caracterizar este elemento y modelar la respuesta de una impedancia estableciendo una relación entre la parte imaginaria y real de la misma^[4].

Debido a que la impedancia viene definida como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{Ec. 2})$$

o definida en forma binómica de la forma:

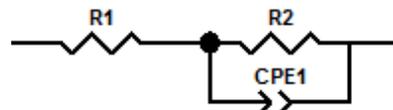
$$Z = R + jX \quad (\text{Ec. 3})$$

queda presentado que está formada por un parte real o resistiva y una parte imaginaria o reactiva.

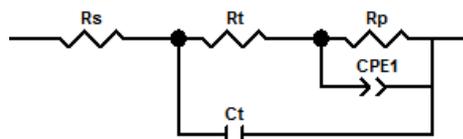
Teniendo en cuenta esta composición de los CPE, el método Cole-Cole representa el valor negativo de la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real con el fin de ajustar los parámetros experimentales medidos a un modelo circuital que genere la misma relación real-imaginaria que la real.

En el caso de este trabajo se han probado distintas combinaciones de CPE (constant-phase element) con diferentes distribuciones. Los modelos de ajuste de la respuesta de la impedancia que se han utilizado son los siguientes:

- Rs-CPE



- Rs-C-CPE



- 2-Rs-CPE

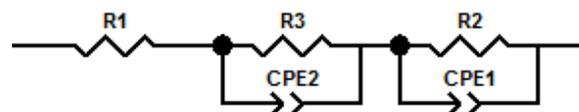


Figura 5. Esquemas de combinaciones CPE: Rs-CPE, Rs-C-CPE y 2-Rs-CPE.

Se ha tratado de buscar el modelo más sencillo y que se ajuste a la respuesta que experimentalmente se obtiene de las medidas de impedancia.



Medidas eléctricas en AC. Impedancias.

Para el primer material elegido, F8BT, se ha probado el ajuste utilizando el modelo equivalente Rs-CPE, el cual está representado en la siguiente figura:

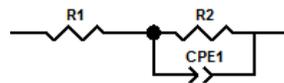
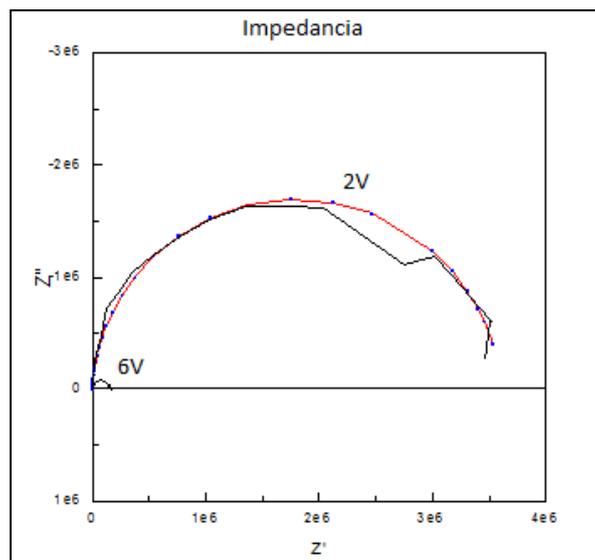


Figura 6. Esquema Rs-CPE.

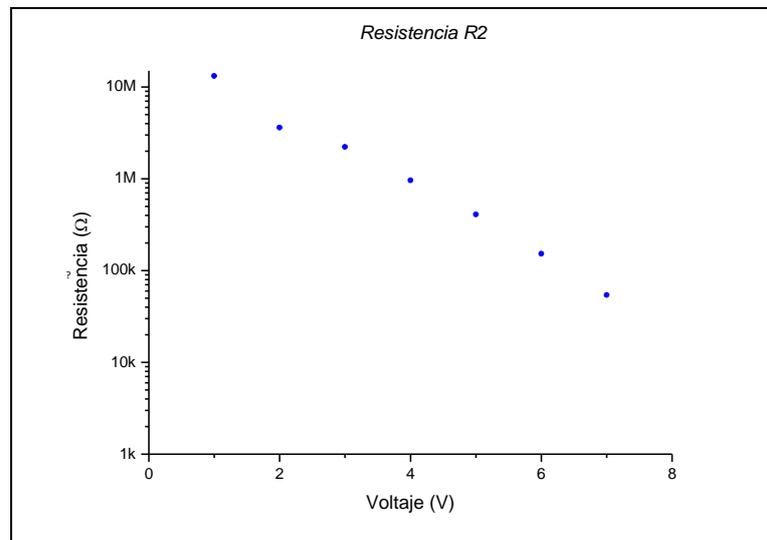
Se han realizado medidas a diferentes voltajes para ver la dependencia de las resistencias y el condensador con el voltaje. El ajuste se ha realizado con la ayuda del programa Z view que es uno de los softwares cuya utilización está más extendida en la modelización de circuitos equivalentes.

Así, a continuación se muestra la gráfica obtenida para un potencial de 2V y 6V y el ajuste realizado según el modelo propuesto.



Gráfica 1. Ajuste parámetros impedancia para 2V y 6V.

Se observa que a mayores voltajes la impedancia es menor, lo que se comprueba al representar los valores que toma la resistencia R2 a los diferentes voltajes. Al ser una variación de varios órdenes de magnitud se ha optado por representar los datos en una escala logarítmica.



Gráfica 2. Evolución de R2 frente a diferentes voltajes.

El condensador se divide en CPE-T y CPE-P siendo la CPE-T la constante de fase mientras que el CPE-P es lo que se aleja el condensador de la idealidad según su valor se aleja de la unidad. Los valores obtenidos para R1 apenas varían debido a que se encuentra en serie con la asociación en paralelo del condensador y R2.

La variación entre los valores experimentales y los teóricos se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Valores de Errores.

Error	1V	2V	3V	4V	5V	6V	7V
Sum of Sqr	0,641	0,282	0,263	0,195	0,121	8,018	0,174
Chi-Squared	0,0054	0,0025	0,0026	0,0020	0,0014	0,0844	0,0197

Al realizar el ajuste se busca que los valores de los errores sean los mínimos posibles, así se obtienen dos valores. El primero de ellos es *Sum of Sqr*, su valor se obtiene sumando el cuadrado de las diferencias entre el valor experimental y el teórico. El segundo de ellos, el parámetro *Chi-Squared*, se define como el cuadrado de la desviación estándar entre el valor experimental y el calculado, este parámetro define cuan bueno es el ajuste.

En todos los casos aún en el caso con mayor suma de cuadrados, que es el obtenido a 6V, el valor de *Chi Squared* es inferior a 0,09, lo cual representa que es un buen ajuste.

También para el análisis de este material se ha utilizado el modelo Rs-2RCPE. Los valores de los errores obtenidos en los ajustes han sido peores a altos voltajes que los del modelo Rs-CPE y muy parecidos aunque algo inferiores a bajos voltajes, como queda recogido en la siguiente tabla.



Tabla 2. Errores para el modelo Rs-2RCp.

Error	1V	2V	3V	4V	5V	6V	7V
Sum of Sqr	0,578	0,212	0,263	0,132	0,093	8,956	0,171
Chi-Squared	0,0050	0,0019	0,0026	0,0014	0,0115	0,094	0,002

Como se observa en la tabla 2, puede haber hasta un orden de magnitud entre distintos voltajes, como en el caso de 5V. Lo que se busca es que el error sea pequeño y el circuito al que se pueda modelizar el más simple posible, ya que si se puede asimilar a un modelo Rs-CPE con buenos resultados sólo se utilizaría un modelo más complejo cuando la mejora en el error entre el ajuste experimental y teórico fuese significativa. En este caso no lo es.

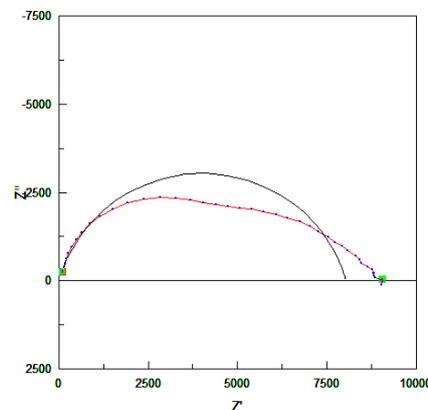
Para el otro material elegido, el PFO, el ajuste de las señales obtenidas han dado las siguientes desviaciones entre el valor real y el modelizado (Tabla 3).

Tabla 3. Errores asociados al ajuste para el PFO.

Error	1V	2V	5V	7V	10V	12.5V	15V
Sum of Sqr	1,691	3,250	0,015	3,288	11,826	3,919	0,184
Chi-Squared	0,0172	0,0273	1,4233	0,0461	0,1219	0,4666	0,0048

Viendo los resultados de los errores se observa que para casi todos ellos excepto para los voltajes de 5 y 15 V, los errores son muy elevados. Esto es debido a que la señal recogida de impedancia a los distintos voltajes presenta una gran desviación en la medida. No obstante el ajuste a 5V no es bueno debido a que el *Chi-Squared* es superior a 1, lo que es un valor muy elevado en comparación con los demás.

Los elevados valores en los errores asociados al ajuste en todos los voltajes se debe a que, como se puede observar en la siguiente gráfica, el ajuste con un único Rs-CPE, es decir, hablando geoméricamente, con una única semicircunferencia, no es el apropiado para dicho material.



Gráfica 3. Impedancia 12.5 V. PFO. Rs-CPE.



Por ello se utilizó el modelo de 2 Rs-CPE, que como ya se vió anteriormente, aparece en el siguiente diagrama circuital.

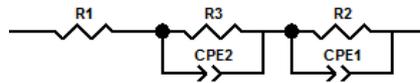
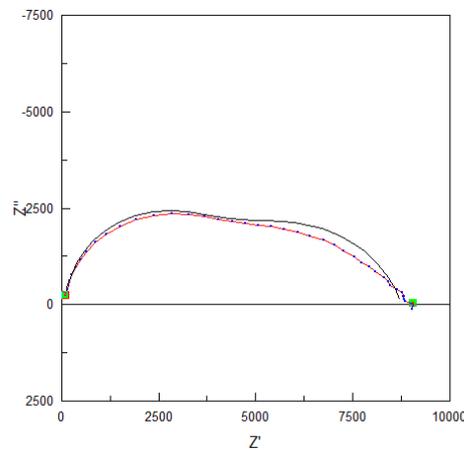


Figura 7. Diagrama 2Rs-CPE.

Como se puede ver en la siguiente gráfica el ajuste es mucho mejor con este modelo que con el Rs-CPE simple.



Gráfica 4. Impedancia 12.5 V. PFO. 2Rs-CPE.

Repitiendo para dicho modelo los ajustes del material PFO a diferentes voltajes, los errores son, como se puede observar en la siguiente tabla, mucho más pequeños que en el caso del ajuste con el modelo de un único Rs-CPE. Estos datos confirman que el ajuste es mejor con dos semicircunferencias, cada una de ellas definida con un Rs-CPE distinto.

Tabla 4. Errores asociados a 2 Rs-CPE PFO.

Error	1V	2V	5V	7V	10V	12.5V	15V
Sum of Sqr	0,239	0,547	0,221	0,193	0,272	0,295	0,010
Chi-Squared	0,0026	0,0047	0,0024	0,0022	0,0030	0,0036	0,0025



Conclusiones

La obtención de diferentes modelos en AC para los diferentes materiales utilizados ha hecho que la modelización haya sido más precisa. Para el caso del F8BT aunque se ha hecho el ajuste de los datos de impedancia obtenidos con dos modelos diferentes, se ha podido descartar el modelo más complejo 2Rs-CPE y elegir el Rs-CPE debido a que un modelo más complejo no conlleva una mejora significativa en el ajuste obtenido. Para el caso del PFO se ha visto que es necesario un modelo más complejo, ya que el comportamiento de la señal no puede modelizarse con un único condensador colocado en paralelo con una resistencia formando un Rs-CPE. Los errores obtenidos para cada ajuste de cada material han sido muy bajos haciendo idóneos dichos modelos.

Con todo lo anterior se constata que dependiendo del material estudiado el modelo es diferente, pero con los modelos aportados se pueden caracterizar de forma unívoca los materiales usados en las capas activas de los dispositivos.

Bibliografía

- [1] Scherf, U. & Neher, D. (2008). *Polyfluorene*. Dieter Ediciones. ISBN: 978-3-540-68734-4.
- [2] Folguera, E., Muros, A. (2014). *La iluminación artificial es arquitectura*. UPC Ediciones. ISBN: 978-8-498-80464-5.1.
- [3] Cole, K.S., Cole, R.H. (1941). *Dispersión and absorption in dielectrics*. *Journal of Chemical Physics*, 9, 341-351.
- [4] Jorcin, J-B., Orazem, M.E., Pébère, N., Tribollet, B. (2006). *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 51(8), 1473-1479.