

## ELABORACIÓN DE DIODOS EMISORES DE LUZ A PARTIR DE PEROVSKITAS

**Jaime González Velasco**

*Catedrático de Química Física y Electroquímica (jubilado)*

*Universidad Autónoma de Madrid*

### RESUMEN

En este trabajo se analiza y se muestra la forma en que se elaboran los Diodos emisores de luz (Light Emitting Diodes, LED), dispositivos optoelectrónicos que constituyen una nueva forma mucho más eficiente de conversión de energía eléctrica en luz, y ello a partir de perovskitas. También se describe el funcionamiento de tales dispositivos, así como los esquemas de algunos de los LED de perovskitas (denominados PeLED) que se han elaborado hasta el momento.

### 1.INTRODUCCIÓN

Los diodos emisores de luz (Light Emitting Diodes, LED, según el acrónimo basado en la lengua inglesa) constituyen una nueva forma, mucho más eficiente, de conversión de energía eléctrica en luz. Están basados en el hecho de que los semiconductores, funcionando en conexión directa, se comportan como rectificadores de corriente, es decir, como diodos y emiten luz de una longitud de onda correspondiente a la diferencia de energía entre los bordes, inferior de la banda de conducción y superior de su banda de valencia, es decir, correspondiente a la denominada brecha entre bandas (band gap). En este trabajo se muestra la forma en que se elaboran este tipo de dispositivos optoelectrónicos a partir de perovskitas, el funcionamiento de los mismos y los esquemas de algunos de los LED de perovskitas (denominados PeLED) que se han elaborado hasta el momento.

La Figura 1 muestra el esquema de bandas energéticas que explica el funcionamiento de un diodo emisor de luz de perovskitas (PeLED).

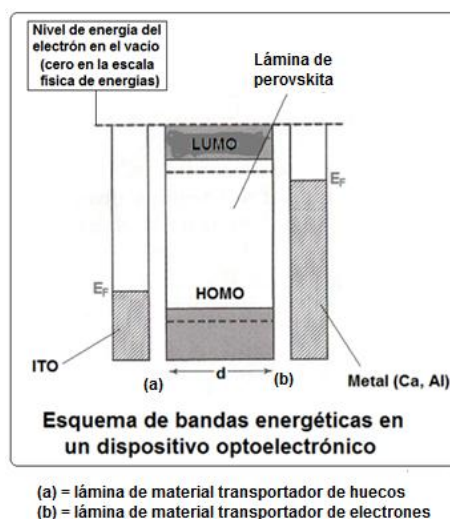


Figura 1. Esquema de bandas energéticas que explica el funcionamiento de un diodo emisor de luz de perovskitas (PeLED).

Para generar luz a partir de electricidad con el dispositivo LED representado esquemáticamente en la Figura 1 es necesario aplicar desde el exterior una diferencia de potencial que dé lugar a que la diferencia de energía entre los niveles de Fermi en el electrodo de ITO y el electrodo metálico sea mayor que el potencial a circuito abierto ( $V_{ca}$ ). Esto se logra aplicando una tensión directa al sistema, con el polo positivo conectado a un electrodo de ITO, (que está en contacto, a través de una capa de interconexión transportadora de huecos con la banda de valencia de la perovskita), y el negativo al electrodo metálico, (el cual conecta con la banda de conducción de la perovskita), tal como muestra la Figura 1.

El electrodo de ITO (ITO es el acrónimo para Indium Tin Oxide, que es un electrodo conductor de electricidad, transparente, de vidrio dopado con dióxido de estaño y con trazas de indio). La conexión directa implica que el polo positivo de la fuente externa de corriente esté conectado con el electrodo de ITO, lo da lugar a que se extraigan electrones de dicho electrodo. Esta pérdida de electrones significa que se genera una pérdida de la electroneutralidad, es decir, se generan cargas positivas en el retículo del electrodo, proceso al que se suele denominar inyección de huecos. La extracción de electrones del electrodo da lugar a un descenso en la escala de energía del nivel de Fermi en el mismo. Si la diferencia de potencial aplicada fuese suficientemente amplia, el electrodo de ITO, en íntimo contacto con la capa de perovskita, llegaría a tener su nivel de Fermi por debajo del borde superior de la banda de valencia de la perovskita, por lo que se produciría el paso espontáneo de electrones desde la perovskita al electrodo de ITO, lo que puede también expresarse diciendo que el ITO inyecta huecos en la capa de perovskita, a través de la lámina de material transportador de huecos.

Los electrones extraídos del electrodo de ITO son llevados por el circuito externo e inyectados en el contraelectrodo metálico, lo que da lugar a un llenado de los niveles de la banda de conducción del metal, es decir, a un desplazamiento hacia arriba en la escala energética del nivel de Fermi, hasta que dicho nivel se encuentre situado por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita. A consecuencia de esto, si hubiera una capa de interconexión suficientemente conductora, tendría lugar la inyección espontánea, desde el contraelectrodo metálico, y a través de la lámina de material transportador de electrones, de electrones en la banda de conducción de la perovskita. Por lo tanto, la consecuencia de la conexión inversa es que los electrones extraídos de la banda de conducción de la perovskita son llevados por el circuito externo hasta el contraelectrodo metálico, desde el que son inyectados, a través de la capa de material conductor electrónico, en la banda de conducción de la perovskita. Se genera una situación en la que existen electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia de la perovskita.

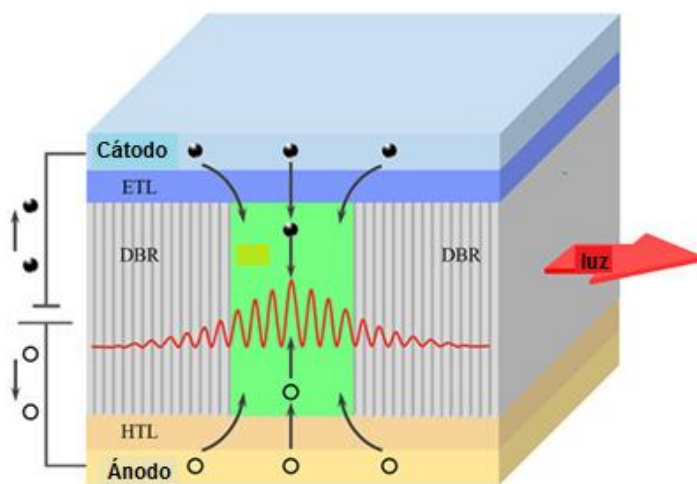
A consecuencia de ello, los electrones situados en el borde inferior de la banda de conducción pasarían espontáneamente, en tiempos inferiores a  $10^{-8}$  segundos, a la banda de valencia, emitiendo fotones de energía correspondiente a la diferencia de energía entre los bordes de banda del semiconductor (perovskita). Este es, pues, el mecanismo que explica la emisión de luz por el dispositivo optoelectrónico denominado diodo emisor de luz. Mediante la conexión directa se logra convertir energía eléctrica en energía luminosa, mientras que en conexión inversa, el material fotosensible (la perovskita) absorbería fotones de energía igual o mayor que el intervalo de energías prohibidas, generando una diferencia de potencial que daría lugar a una corriente eléctrica. Por lo tanto, en conexión inversa, la capa de perovskita funcionaría como célula fotovoltaica.

En conexión directa, el nivel de Fermi en el electrodo metálico alcanza a situarse, en la escala de energías, por encima de los niveles vacíos de la banda de conducción de la perovskita, lo que hace que los electrones sean transferidos espontáneamente (mediante procesos de tunelaje electrónico) desde el metal a dichos niveles. Asimismo, el nivel de Fermi en el electrodo de ITO, conectado al polo positivo de la batería suministradora de energía eléctrica, llega a situarse por debajo de los niveles llenos de la banda de valencia de la perovskita, por lo que los electrones pasarán espontáneamente desde estos a los niveles vacíos de la banda de conducción del electrodo de ITO, lo que da lugar a la generación de huecos en la banda de valencia de la perovskita (o bien, se dice, que el electrodo de ITO inyecta huecos en la banda de valencia de la perovskita). Electrones y huecos migran a través de las bandas de conducción y

de valencia, respectivamente, hasta que, en algún lugar de la capa de perovskita se produce su recombinación. En esta situación, con electrones excitados en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, se produce el paso espontáneo de los electrones a los niveles de energía más baja (se produce, en la lámina de perovskita, la recombinación de los portadores de carga inyectados desde el circuito externo), dando lugar a la emisión de fotones de la misma energía que la separación entre ambas bandas.

También se puede afirmar que se produce la recombinación entre los electrones inyectados por el electrodo metálico en el conjunto de niveles antienlazantes en la perovskita, que constituye la banda de conducción de la misma, y los huecos inyectados desde el electrodo de ITO en el conjunto de niveles enlazantes que constituye la banda de valencia de la perovskita. Dicha recombinación da lugar a la liberación de la diferencia de energía entre banda de valencia y la de conducción (la brecha energética,  $E_g$ ), en forma de fotones de longitud de onda igual a  $h\nu/E_g$ . Así pues, el color de la luz irradiada por el dispositivo dependerá de la frecuencia de los fotones emitidos como consecuencia de la recombinación de los portadores de carga electrogenerados, la cual se puede variar a voluntad por modificaciones en el tipo de perovskita utilizada, pues un cambio en la perovskita utilizada significa un cambio en el valor de  $E_g$ , y, en consecuencia, a un cambio en la longitud de onda de los fotones emitidos por el dispositivo emisor de luz.

En la Figura 2 se muestra un esquema de PELED de estructura plana cuyo funcionamiento tiene lugar de acuerdo con la descripción hecha anteriormente.



*Figura 2. Esquema del funcionamiento de un PeLED (Perovskite Light Emitting Diode) de acuerdo con la explicación del texto. DBR es la capa de perovskita; ETL = Electron Transporting Layer = Capa Transportadora de Electrones; HTL = Hole Transporting Layer = Capa Transportadora de Huecos. La fuente externa de energía eléctrica extrae electrones de la capa de valencia de la perovskita y los inyecta en la capa de conducción, generando así pares electrón-hueco, que, al recombinarse dan lugar a la emisión de fotones de energía igual a la diferencia de energía entre el borde inferior de la banda de conducción y el borde superior de la banda de conducción de la perovskita.*

La descripción de los procesos que dan lugar a la formación del campo eléctrico interno en la capa de perovskita indica que es preciso proceder a la elección de electrodos cuyo nivel de Fermi se encuentre situado lo más próximo posible al borde superior de la banda de valencia de la perovskita (pero por encima del mismo). Para elaborar dicho electrodo se suele recurrir a un electrodo de ITO o de FTO (Fluor Tin Oxide, electrodo de vidrio dopado con fluor y con dióxido de estaño), que es que actúa “inyectando” huecos en la perovskita) y lo más cercano posible al borde inferior de la banda de conducción de la perovskita (pero por encima de él en la escala energética), en el caso del electrodo metálico, que es que actúa inyectando electrones en el material activo, es decir, en la perovskita.

## 2. CARACTERÍSTICA I-V Y DEPENDENCIA ENTRE LA LUMINISCENCIA Y EL VOLTAJE APLICADO DESDE EL CIRCUITO EXTERNO DURANTE EL FUNCIONAMIENTO DE UN DIODO EMISOR DE LUZ

La Figura 3 muestra representaciones gráficas de la densidad de corriente ( $i$ , en  $\text{mA cm}^{-2}$ ) y de la luminiscencia (en unidades arbitrarias) frente al potencial aplicado desde el circuito externo ( $V$ , en voltios) para un diodo emisor de luz.

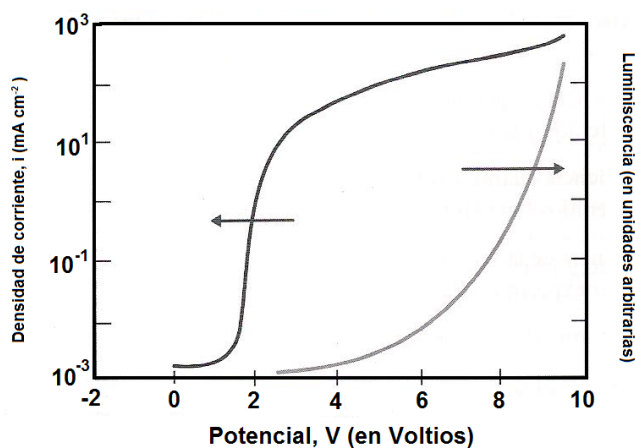


Figura 3. Característica I-V y dependencia entre la luminiscencia y el voltaje aplicado desde el circuito externo durante el funcionamiento de un diodo emisor de luz.

Puede observarse en la Figura 3, que el dispositivo comenzaría a emitir luz a partir de un determinado valor de la diferencia de potencial aplicada desde el exterior (la curva que representa la luminiscencia emitida como función del potencial aplicado, comienza cuando el potencial es, aproximadamente, 2.5 voltios, y la densidad de corriente que fluye a través del circuito es de unos  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Así pues, en el ejemplo de LED representado en la figura, 2.5 voltios es la diferencia de potencial necesaria para llevar al nivel de Fermi del electrodo metálico por encima del borde inferior de la capa de conducción del material activo, lo que le permite inyectar electrones en sus niveles vacíos, y al nivel de Fermi en el electrodo de ITO por debajo del borde superior de la banda de valencia en la perovskita, lo que le permite inyectar huecos en esta banda. Al incrementar el potencial, el número de electrones y huecos inyectados crece exponencialmente, con lo cual, las recombinaciones radiativas crecen también exponencialmente y lo mismo ocurre con el número de fotones emitidos por unidad de superficie y por unidad de tiempo, es decir, la intensidad de la luz emitida por el dispositivo crece también exponencialmente, tal como muestra la curva de la derecha en la Figura 3.

Los dispositivos tienen que ser diseñados de tal modo que sus encendidos se produzcan a voltajes bajos, por debajo de voltios y que la iluminación generada crezca de forma rápida al aumentar el potencial, con lo que se consigue que sea mínimo el consumo de corriente eléctrica, necesario para mantener un nivel determinado de luminosidad.

Para poder ser competitivos con otro tipo de dispositivos emisores de luz, los LED deben alcanzar luminancias del orden de  $100 \text{ candelas m}^{-2}$  (la candela es la unidad de intensidad luminosa, la cual se define como la sesentava parte de la intensidad luminosa emitida por  $1 \text{ cm}^2$  de cuerpo negro, en dirección normal a dicha superficie, a la temperatura de fusión del platino,  $1770^\circ\text{C}$ ). También es útil la unidad de flujo luminoso, denominada lumen, que es el flujo luminoso emitido por un foco puntiforme de intensidad igual a una candela, a través de un ángulo sólido de un estereorradián. Se define un denominado equivalente mecánico del lumen, con respecto a una radiación de  $555 \text{ nm}$ . Para esta radiación se encuentra que un flujo energético de 1 watio produce una luminosidad equivalente a un flujo de 685 lumen, es decir:  $1 \text{ lumen (de } 555 \text{ nm)} = 1/685 \text{ watos} = 0.0015 \text{ watos}$ ). Dado que no toda la luz generada resulta útil, las luminancias que debe emitir un PeLED deben alcanzar valores de entre

200 y 400 candelas  $m^{-2}$ . A escala de laboratorio se ha logrado que algunos dispositivos emitan pulsos de radiación de intensidad próxima a las 100.000 candelas  $m^{-2}$ .

Las eficiencias con las que se producen los diversos procesos en un diodo emisor de luz de perovskita se calculan de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\eta_{corr}(\text{en voltios}) = \frac{L(\text{en lumen})}{I(\text{en Amperios})} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\eta_{lum} = \frac{L(\text{en lumen})}{I(A) \times V(Volt)} = \frac{\eta_{corr}}{V} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\eta_{QEL} = (\eta_{PL}) \times (r_{st}) \times (\gamma_{cap}) \quad (\text{Ecuación 3})$$

En estas ecuaciones  $\eta_{corr}$  representa la eficiencia de corriente, la cual se define como el flujo luminoso, expresado en lumen, emitido por cada amperio de corriente inyectado;  $\eta_{lum}$  es la eficiencia lumínica, definida como el flujo luminoso, medido en lumen, emitido por unidad de potencia eléctrica consumida por el dispositivo, medida en vatios (amperio  $\times$  voltio = watio);  $\eta_{QEL}$  representa la eficiencia electroluminiscente cuántica interna, la cual indica el número de fotones que se generan en el dispositivo, por cada electrón inyectado desde el circuito externo;  $\eta_{PL}$  es la eficiencia de fotoluminiscencia, cuyo valor se determina experimentalmente;  $r_{st}$  representa la proporción de singletes que existen en el total de excitones formados y  $\gamma_{cap}$  indica el número de excitones que se forman por cada carga individual inyectada.

Con el fin de conseguir que los diodos emisores de luz consuman una cantidad mínima de energía eléctrica para una determinada potencia de luz emitida es preciso mejorar los siguientes aspectos de su funcionamiento. Por una parte, se trata de optimizar los balances de inyección de carga desde los electrodos al material activo, para lo cual se investiga con el fin de conseguir hacer mínimas las barreras a través de las que tienen que tunelear las cargas y de incrementar el flujo de transporte de carga a través de la perovskita, lo que requiere un aumento de la movilidad de electrones y huecos a través del material.

Otro aspecto a tener en cuenta es la reducción o supresión de toda recombinación que se produzca por vía no radiativa, para lo cual se recurre a mejorar los procesos de preparación de los diferentes materiales, tratando de controlar su nanoestructura.

### 3. ARQUITECTURA DE LOS DIODOS EMISORES DE LUZ DE PEROVSKITAS (PELEDs)

En la Figura 4 se muestra un esquema de un PeLED de estructura plana elaborado a partir de una lámina de la perovskita de tribromuro de metilamonio y plomo ( $MAPbBr_3$ ) de 400 nm de espesor, una protección de vidrio transparente de 400 nm de espesor, otra de ITO [Dióxido de estaño dopado con indio] de 200 nm de espesor que actúa como ánodo, otra capa PEDOT:PSS [(poli-(3,4 etilendioxitiofeno):polisulfonato de estireno)] de 100 nm de espesor que ejerce de transportadora de electrones y una de F8 [poli (9,9'-dietilfluoreno)] de un espesor de 100 nm que actúa como transportadora de huecos. Como cátodo se utilizó una capa de 100 nm de espesor de Ca/Ag.

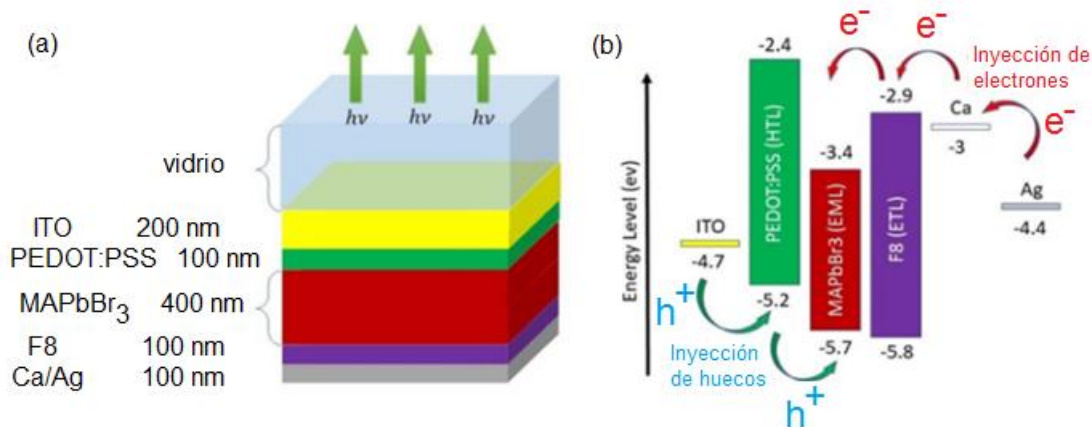


Figura 4. (a) Diodo emisor de luz de perovskita (PeLED) de estructura plana elaborado a partir de una lámina de la perovskita de tribromuro de metilamonio y plomo ( $\text{MAPbBr}_3$ ) de 400 nm de espesor, una protección de vidrio transparente de 400 nm de espesor, otra de ITO [Dióxido de estaño dopado con indio] de 200 nm de espesor que actúa como ánodo, otra capa PEDOT:PSS [(poli-(3,4 etilendioxitiofeno):polisulfonato de estireno)] de 100 nm de espesor que ejerce de transportadora de huecos y una de F8 [poli (9,9'-dietilfluoreno)] de un espesor de 100 nm que actúa como transportadora de electrones. Como cátodo se utiliza una capa de 100 nm de espesor de Ca/Ag. (b) Diagrama de bandas de energía situación de los bordes de banda de los materiales componentes del PeLED. Se muestran las trayectorias que llevan a electrones, desde el cátodo de Ca/Ag hasta el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita y la de los huecos, desde el ánodo de ITO hasta el borde superior de la banda de valencia de la perovskita. Los electrones, “caen” espontáneamente desde la banda de conducción a la de valencia, donde se recombinan con los huecos, regenerando los enlaces y emitiendo fotones de la misma energía que el intervalo de energías prohibidas de la perovskita,  $E_g$ .

En la parte (b) de la Figura 4 se muestra el diagrama de bandas de energía, es decir, la situación en la escala de energías de los bordes de banda de los materiales componentes del PeLED. Se muestran las trayectorias que llevan a electrones, desde el cátodo de Ca/Ag hasta el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita y la de los huecos, desde el ánodo de ITO hasta el borde superior de la banda de valencia de la perovskita. Los electrones, “caen” espontáneamente desde la banda de conducción a la de valencia, donde se recombinan con los huecos, regenerando los enlaces y emitiendo fotones de la misma energía que el intervalo de energías prohibidas de la perovskita,  $E_g$ .

La fuente de corriente continua lleva su polo negativo conectado al contraelectrodo de plata, mientras que el polo positivo va conectado al electrodo transparente de ITO. La fuente de corriente, lo que hace es extraer electrones del ITO, lo que tiene como consecuencia un descenso del nivel de Fermi en este material, hasta que llega a situarse por debajo del nivel de energía del HOMO del PEDOT:PSS. Cuando esto ocurre los electrones del HOMO del PEDOT:PSS pasan espontáneamente hacia los niveles dejados vacíos en el electrodo de ITO por la fuente de corriente. Este proceso es equivalente a una inyección de tantos huecos en la banda de HOMOS del PEDOT:PSS como electrones ha perdido esta capa de material transportador de huecos (MTH). Este proceso de aumento de huecos en el MTH continúa hasta que el nivel energético en el que se encuentren los huecos se sitúe por debajo del borde superior de la banda de valencia de la perovskita, que actúa como material luminiscente. Cuando se llega a esta situación se produce un paso espontáneo de electrones desde la banda de valencia de la perovskita hacia la capa de MTH (lo que se suele expresar como una inyección de huecos desde la capa de MTH de los huecos generados por la fuente externa de corriente en el electrodo transparente de ITO a de FTO) y desde la capa de MTH al electrodo transparente y desde ésta al circuito externo, que los lleva hasta el contraelectrodo metálico.

Los electrones extraídos de la banda de valencia de la perovskita por la fuente externa pasan a través de la banda de valencia del MTH, después por el electrodo de ITO, por el circuito externo hasta llegar al contraelectrodo de plata, haciendo subir su nivel de Fermi, hasta colocarse por encima del nivel de Fermi del calcio, lo que hace que los electrones pasen espontáneamente de la plata al calcio, haciendo



que el nivel de Fermi en este metal se llegue a situar por encima del borde inferior de la banda de conducción del F8, que ejerce como material transportador de electrones (MTE). Los electrones pueden pasar ahora a este material, rellenando los niveles de su banda de conducción hasta que el nivel de Fermi del MTE se sitúa por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, lo que da lugar a una inyección espontánea de electrones en dicha banda.

El proceso que se ha descrito transcurre en periodos de tiempo extremadamente cortos tras la conexión de la fuente de corriente, lo que hace que se tengan, electrones en la banda de conducción de la perovskita y, simultáneamente, huecos en su banda de valencia, por lo que pueden tener lugar los procesos de recombinación radiativa de portadores de carga, que dan lugar a la emisión de fotones de frecuencia correspondiente al valor de la energía del band gap. Además se producen otros procesos, que se van a describir a continuación y que dan lugar a pérdidas de fotones, es decir, a un descenso en la eficiencia de conversión de energía eléctrica en energía luminosa.

La Figura 5 muestra otra arquitectura del PeLED que se acaba de describir, pero ahora con una estructura hemisférica.

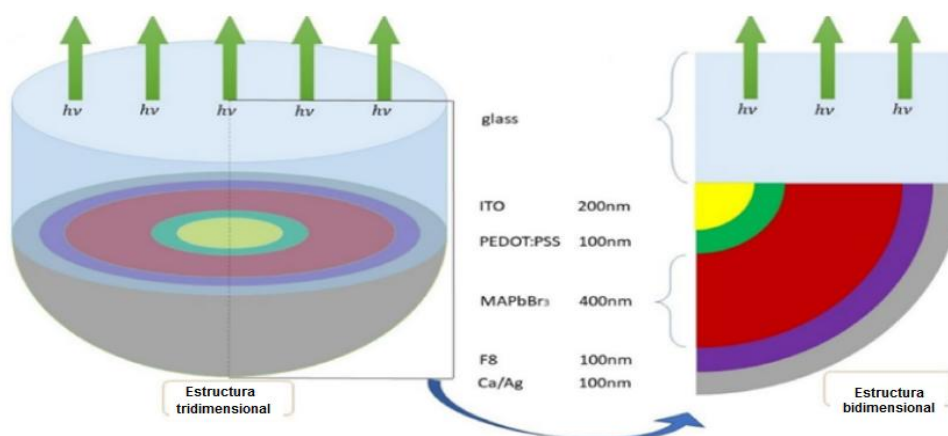


Figura 5. Estructura hemisférica del PeLED descrito en la Figura 4.

#### 4. PELEDs DE ESTRUCTURA PLANA NORMAL E INVERTIDA

Los PELEDs de estructura plana pueden elaborarse de acuerdo con una disposición de capas denominada normal y con otra denominada invertida, tal como se representan en la Figura 6. En la estructura plana normal el electrodo conductor transparente de ITO va conectado al polo negativo de la fuente externa de corriente, por lo que, en este caso, este electrodo es el que inyecta electrones desde la fuente de corriente externa al material activo (perovskita), a través de una capa transportadora de electrones.

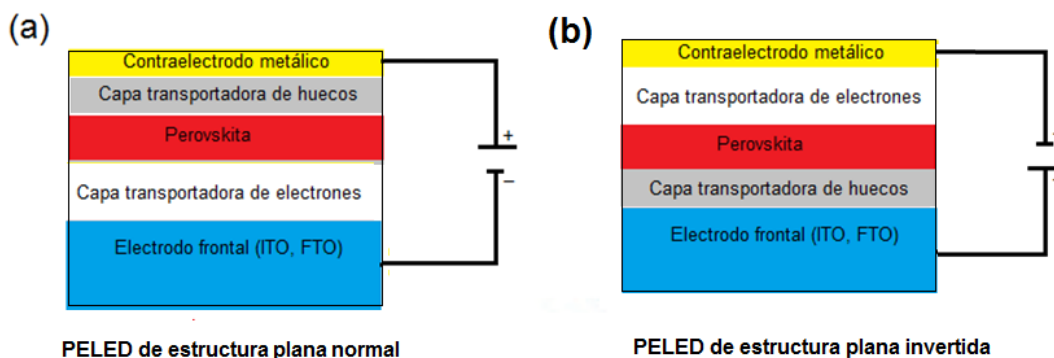


Figura 6. Diagramas esquemáticos de diodos emisores de luz de perovskitas (PeLED) de estructura plana, normal o convencional (a), e invertida (b).

La estructura de PELED denominada normal es la que se muestra en la Figura 6(a), mientras que la estructura plana invertida es la que se muestra en la Figura 6(b).

El funcionamiento del diodo emisor de luz de perovskita, con estructura plana normal que se representa en la parte (a) de la Figura 6 está compuesto por un contraelectrodo metálico y, por lo tanto, que no es transparente y que va colocado en la parte posterior del emisor de luz y que, en el caso de la estructura normal va conectado al polo positivo de la fuente externa de corriente continua. La fuente externa extrae electrones del metal, haciendo descender en el mismo el nivel de Fermi, hasta que el mismo llega a situarse por debajo del borde superior de la banda de valencia o del HOMO del material transportador de huecos. De este modo se vaciarían los niveles electrónicos de la banda de valencia o de los HOMOs del material transportador de huecos, hasta que, en éste se generan niveles electrónicos vacíos de menor energía que los niveles electrónicos llenos de la banda de valencia de la perovskita, por lo que comienzan a formarse huecos en la perovskita.

Los electrones extraídos del metal por la fuente de energía eléctrica, son impulsados a través del circuito externo y llevados al electrodo frontal transparente y conductor en el que se rellenan niveles electrónicos, lo que hace que el nivel de Fermi se desplace hacia mayores energías que el borde en la banda de conducción del material transportador de electrones, en el cual se produce un relleno de niveles hasta que los electrones llegan a situarse por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, lo que da lugar a una inyección espontánea de electrones en la banda de conducción de la perovskita. La situación final es la de electrones ocupando niveles en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia de la perovskita. Los electrones tienden a pasar espontáneamente a ocupar los huecos (a regenerar los orbitales incompletos que forman parte de la banda de valencia), dando lugar a la emisión de fotones de una longitud de onda correspondiente a la energía del band gap en la perovskita.

El esquema de PeLED plano de estructura invertida representado en la Figura 6 (b) permite, igualmente, comprender su funcionamiento. El cátodo o polo negativo está formado por un metal cuyo nivel de Fermi se encuentra por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita pero suficientemente próximo al mismo como para que basten pocos electrones para que su nuevo nivel de Fermi llegue a situarse por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita o del semiconductor que se utilice para elaborar el LED (Diodo Emisor de Luz). Suelen utilizarse metales caracterizados por bajos valores del trabajo de extracción electrónico, como los alcalinos o alcalinotérreos. El ánodo o polo positivo está conectado al electrodo frontal, a través del cual sale la luz emitida. Este electrodo es transparente y suele estar formado a partir de un cristal conductor de ITO (Indium Tin Oxide, Óxido de estaño dopado con Indio o con Flúor), cuyo nivel de Fermi se encuentra algo por encima del borde superior de la banda de valencia de la perovskita.

Cuando se conecta esta fuente de continua, el polo negativo extrae electrones de la lámina de ITO, haciendo que su nivel de Fermi llegue a situarse por debajo del borde superior de la banda de valencia de la perovskita, lo que da lugar a que se vacíen todos los niveles de dicha banda de valencia que se encuentren por encima del nuevo nivel de Fermi del ITO, alcanzado tras la conexión con la fuente de energía eléctrica. Los electrones extraídos de la banda de valencia son transportados a través del circuito externo hasta el electrodo metálico, relleno de los niveles de la banda de conducción del metal hasta que el nuevo nivel de Fermi que se alcanza en el contraelectrodo metálico se sitúa por encima del nivel energético de los niveles vacíos en el material transportador de electrones. Ahora se llenan los niveles de energía en el material transportador de electrones, hasta que su nivel de Fermi llega a situarse por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita. Se tienen ahora electrones en la banda de conducción de la perovskita y los huecos dejados en la banda de valencia por la extracción de electrones. Finalmente, los electrones de la banda de conducción pasan espontáneamente a la banda de valencia donde se produce la recombinación entre portadores de carga, dando lugar a la emisión de fotones de la frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los bordes de banda de la perovskita.



La Figura 7 muestra diversos ejemplos de materiales a partir de los cuales pueden elaborarse capas transportadoras de electrones y de huecos, y de perovskitas de diversa composición. También se muestran los niveles energéticos de los bordes inferior de la banda de conducción y superior de la banda de valencia de dichos materiales. Estos niveles, una vez conocidos, permiten buscar un ajuste o alineamiento entre los niveles electrónicos de las diferentes capas en contacto, que conduzca a una pérdida mínima de energía y por, lo tanto, a un funcionamiento más eficiente del dispositivo LED elaborado.

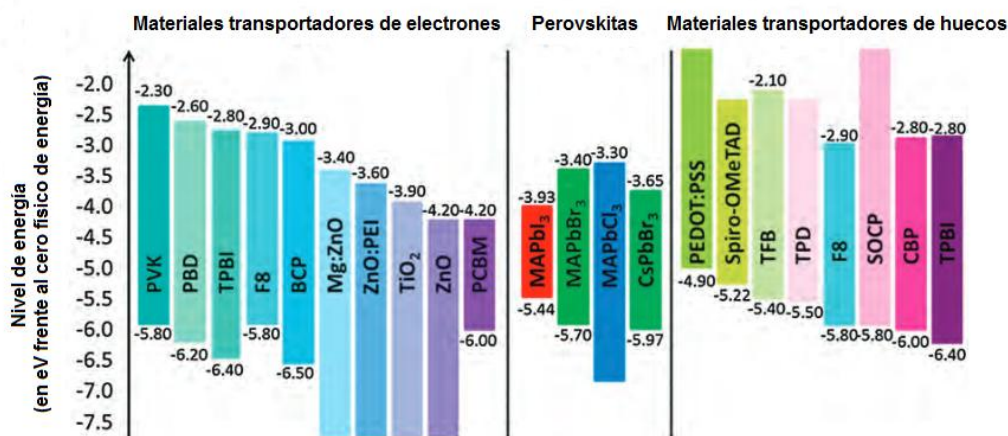


Figura 7. Alineamiento entre los niveles energéticos de diversos tipos de perovskitas y de materiales transportadores de electrones y de huecos que pueden ser utilizados en la elaboración de diodos emisores de luz de perovskitas.

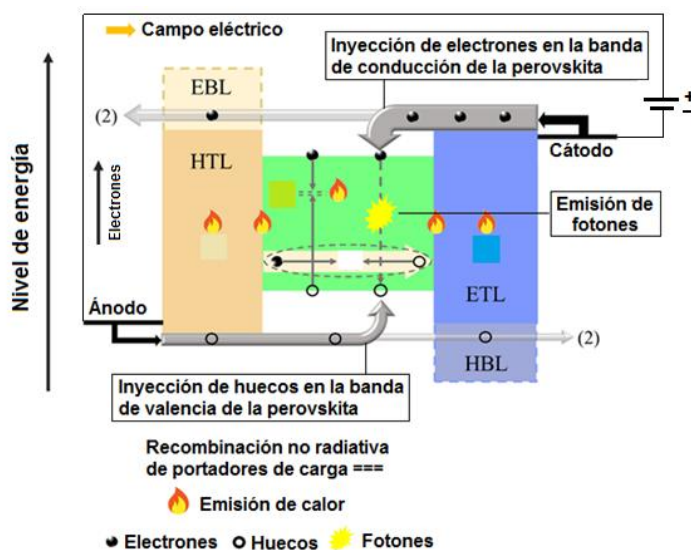


Figura 8. Diagrama esquemático de un diodo emisor de luz de perovskitas (PeLED) de estructura plana. (EBL = Electron Band Layer, HTL = Hole Transport Layer = Capa de Transportador de Electrones, ETL = Electron Transport Layer = Capa de Transportador de Huecos, HBL = Hole Band Layer = Capa de Banda de Valencia).

La Figura 8 muestra una descripción más pormenorizada de los procesos que tienen lugar durante el funcionamiento de un diodo emisor de luz elaborado haciendo uso de perovskitas como material luminiscente y que adopta una estructura invertida. En este caso, el contraelectrodo metálico está puesto en contacto con el material transportador de electrones y éste con la lámina de perovskita.

Como se explicó en páginas anteriores, en la estructura representada en la Figura 8, el polo negativo de la fuente de corriente continua va conectado al contraelectrodo metálico e inyecta electrones

en el metal. Los electrones fluyen a través del metal hasta llegar al contacto con la lámina de material conductor electrónico, donde la pequeña diferencia de potencial entre metal y material conductor electrónico se emplea en superar la resistencia al paso de corriente a través de la interfaz, convirtiendo la diferencia de energía (la cual tiene que intentarse que sea mínima) en energía térmica, lo que se representa en la figura mediante una llama.

Los electrones inyectados en la banda de conducción de la perovskita pueden participar en procesos de recombinación radiativa (es decir, con emisión de luz de energía igual a la diferencia de energía entre los bordes, inferior de la banda de conducción) con los huecos inyectados, a través de la lámina de material transportador de huecos, desde el electrodo transparente, que en la estructura invertida va conectado al polo positivo de la fuente de energía eléctrica, que es la fuente de los huecos. También pueden darse recombinaciones de portadores a través de niveles de energía existentes dentro del intervalo de energías prohibidas, introducidos por la presencia de algún átomo de impureza o por distorsiones y defectos estructurales. En este caso, la energía producida en la recombinación se convierten en energía térmica, como puede verse en la llama que aparece a la altura del símbolo (= = =). Debajo puede verse representada una interacción entre electrón y hueco que da lugar a la formación de excitones, que se comportan como quasipartículas eléctricamente neutras, que no contribuyen a la emisión de fotones ni a la conductividad del material, a menos que se produzca su disociación antes de que se llegue a la recombinación.

Dentro de las capas de los diferentes materiales se representan los procesos de generación de energía térmica debidos a que, dichos materiales, en mayor o menor proporción, oponen resistencia al paso de los electrones. Los procesos descritos indican que una parte de la energía eléctrica se convierte en energía térmica. Esa energía térmica, no deseada, ha de ser mínima, con el fin de conseguir que el valor de la eficiencia del dispositivo emisor de luz sea lo más elevada que sea posible.

En las Figuras 9, 10, 11 y 12 se muestran los esquemas de niveles electrónicos de diversos tipos y estructuras de diodos emisores de luz de estructura plana elaborados haciendo uso de perovskitas como material luminiscente.

El esquema representado en la Figura 9 se hace uso de una lámina de la perovskita de tribromuro de plomo y metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ), cuyo band gap ( $E_g$ ) viene dado por la diferencia de energía entre el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita (-3.4 eV, según la Figura 9a) y el borde superior de la banda de valencia de la misma (-5.7 eV). Por lo tanto,  $E_g = -3.4 - (-5.7) = 1.3$ . Por lo tanto, la perovskita, que actúa como material luminiscente emitirá luz monocromática formada por fotones de una energía igual a 1.3 eV (cercana al máximo del espectro solar, el cual se encuentra próximo a 1.5 eV), la lámina de perovskita, por el lado desde el que se inyectan los huecos en su banda de valencia, se encuentra en contacto con una capa de PEDOT:PSS (que actúa como material transportador de huecos), la cual, por el otro lado, hace contacto con el electrodo transparente de óxido de estaño dopado con indio, que va conectado con el polo positivo de la fuente externa, la cual, actuando en conexión directa extrae electrones de este electrodo, haciendo descender el nivel de Fermi en el mismo, por debajo del nivel de Fermi del PEDOT:PSS, lo que, a su vez, hace descender el nivel de Fermi en esta capa, por debajo del borde superior de la banda de valencia de la perovskita (situado en la escala física de energías en -3.4 eV frente al nivel de energía de un electrón situado a distancia infinita de cualquier material, según definición del cero físico de energía, tal como puede verse en la Figura 9a).

Esta extracción de electrones es equivalente a una inyección de huecos en la banda de valencia del material luminiscente. Los electrones extraídos de la banda de valencia de la perovskita son impulsados por la diferencia de potencial aplicada desde la fuente externa de corriente desde el electrodo transparente de ITO, a través del circuito externo hasta llegar al contraelectrodo electrodo de calcio, metal cuyo nivel de Fermi se encuentra situado por encima de la banda de conducción del material transportador de electrones, cuyo borde inferior, a su vez, se encuentra por encima del borde inferior de la banda de conducción del electrodo luminiscente de perovskita. El electrodo de calcio actúa (en conexión directa) como polo negativo de la fuente de corriente, la cual inyectará los electrones extraídos

de la banda de valencia de la perovskita en su banda de conducción. De este modo se ha logrado generar una situación en la que los electrones inyectados en la banda de conducción encontrarían huecos en la banda de valencia, lo que conduciría a una recombinación espontánea entre electrones y huecos en tiempos inferiores a  $10^{-8}$  segundos, con emisión de fotones de energía igual a 1.3 eV.

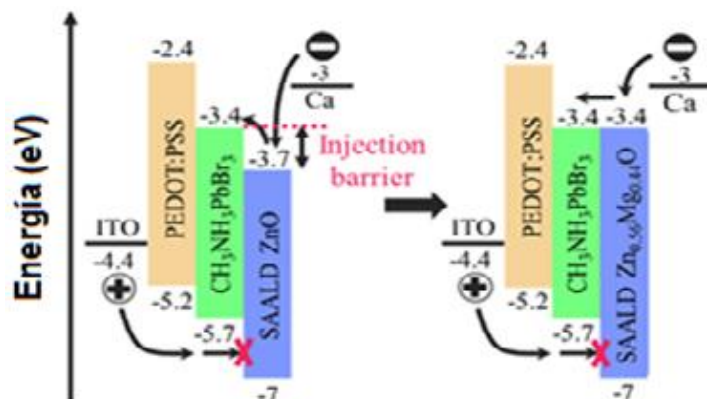


Figura 9. Diagramas de niveles energéticos de un diseño de diodo emisor de luz de perovskitas (PELEDs) de estructura plana. En el esquema de la derecha, los huecos inyectados desde el electrodo de ITO se desplazan a través de la capa de material transportador de huecos (PEDOT:PSS) hasta aparecer en la banda de valencia de la perovskita y ser consumidos en el proceso de recombinación con los electrones inyectados en la banda de conducción de la perovskita para dar lugar a la emisión de fotones de una energía de 2.3 eV. El esquema de la izquierda muestra que la capa de material transportador de electrones utilizada (SALAD ZnO) tiene situada la banda de niveles LUMO 0.3 eV por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, que es la altura de la barrera que los electrones tendrían que superar para poder tomar parte en su recombinación con los huecos inyectados desde el ITO hasta la banda de valencia de la perovskita.

Como contraelectrodos se usan metales en los que el nivel de Fermi se encuentre situado por encima del nivel de Fermi del material utilizado para elaborar la capa transportadora de electrones, que en la Figura 9a, a la derecha es SALAD  $\text{Zn}_{0.56}\text{Mg}_{0.44}\text{O}$ . Puede verse en la Figura 9a, a la izquierda, que, cuando se hace uso de una capa transportadora de electrones elaborada a partir de SALAD ZnO, el nivel inferior de la banda de conducción de este material (o el HOMO) se encuentra situado en -3.7 eV, es decir por debajo de la energía correspondiente al borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, con lo que los electrones provenientes del contraelectrodo de calcio se encontrarían con una barrera de inyección de 0.3 eV  $(-3.4 - (-3.7)) = 0.3$  eV. Si, en la capa transportadora de electrones se sustituyen parte de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ , que es un metal alcalinotérreo, por lo tanto, un metal mucho más fácil de oxidar, caracterizado por tener un nivel de Fermi más elevado que el zinc, la banda de conducción de este material (SALAD  $\text{Zn}_{0.56}\text{Mg}_{0.44}\text{O}$ ) se desplaza hasta igualar su nivel de Fermi con el nivel de energía del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, lo que permite que funcione el diodo emisor de luz.

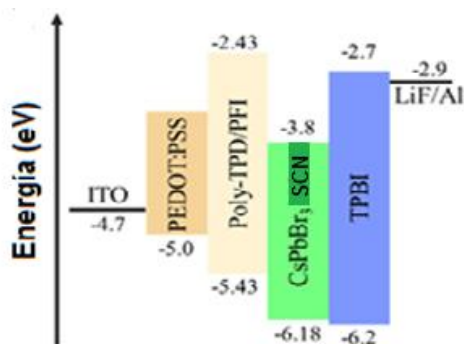


Figura 10. PeLED elaborado haciendo uso de la perovskita de sulfocianuro-dibromuro de cesio y plomo ( $\text{CsPbBr}_2\text{SCN}$ ) como capa de material luminescente.

En la Figura 10 se muestra un PeLED elaborado haciendo uso de la perovskita de sulfocianuro-dibromuro de cesio y plomo ( $\text{CsPbBr}_2\text{SCN}$ ), cuyos bordes de banda se encuentran situados en  $-3.8\text{ eV}$  (el borde inferior de la banda de conducción) y en  $-6.18\text{ eV}$  (el borde superior de la banda de valencia). Por lo tanto el valor de la brecha entre bandas es igual a  $2.38\text{ eV}$  y esta será la energía de los fotones emitidos durante el funcionamiento del PeLED.

En este caso se hace uso de un electrodo de ITO que actuaría, en conexión directa, conectado al polo positivo de la fuente externa de corriente. La lámina de ITO va en contacto directo con una lámina transportadora de huecos elaborada a partir de PEDOT:PSS, esta con una capa de Poli-TPD/PFI, la cual contacta con la lámina de perovskita y ésta con una lámina de material transportador de electrones, la cual, por la otra cara, hace contacto con la lámina de material transportador de huecos, elaborada a partir de TBPI. Finalmente, la capa de TBPI hace contacto con el contraelectrodo, que ejerce la función de polo negativo de la fuente de corriente y que, por lo tanto, inyecta en el conductor de electrones los electrones extraídos por el ITO de la banda de valencia de la perovskita. En este caso, los alineamientos entre los niveles electrónicos de los materiales de que se forman las diversas capas son adecuados para que huecos y electrones puedan fluir de forma espontánea tras aplicar la diferencia de potencial externa y hacer que se pueda obtener luz sin que se produzcan grandes pérdidas de potencial como consecuencia de que son suficientemente bajos los desajustes entre los niveles electrónicos entre las diversas láminas apiladas que conforman el PeLED.

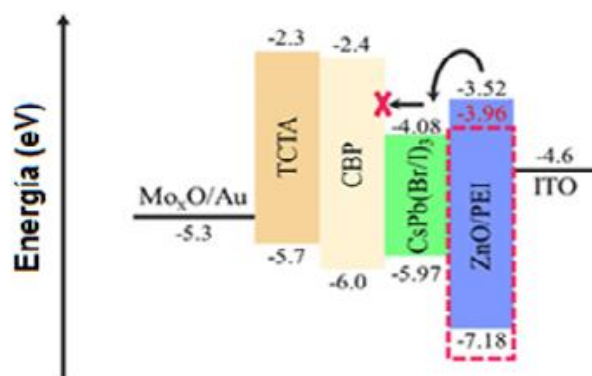


Figura 11. PeLED elaborado tomando como material luminiscente una lámina de perovskita de tribromuro/ioduro de plomo y cesio.

En la Figura 11 se muestra el esquema de un dispositivo PeLED elaborado tomando como material luminiscente una lámina de perovskita de tribromuro/ioduro de plomo y cesio  $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ .

En este caso, el polo positivo va conectado a una lámina de óxido de molibdeno sobre oro ( $\text{Mo}_x\text{O}/\text{Au}$ ) y los huecos generados atraviesan una lámina de TCA y otra de CBP hasta ser inyectados en la banda de valencia de la perovskita.

El polo negativo se conecta a un electrodo transparente de ITO, que se encuentra en contacto con una lámina de  $\text{ZnO}/\text{PEI}$ , que ejerce de material transportador de electrones. Los electrones son inyectados a la banda de conducción de la perovskita y no pueden llegar hasta la lámina de CBP porque los niveles electrónicos del CBP que se encuentra alineados con la energía del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita son niveles ocupados. Eso se indica en la figura mediante una x roja. Al no haber pérdida de electrones, sería máxima la eficiencia en la producción de luz por parte del dispositivo PeLED.

En la Figura 12 se muestra un PeLED elaborado haciendo uso de la perovskita de tribromuro de cesio y plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ), cuyos bordes de banda se encuentran situados en  $-3.24\text{ eV}$  (el borde inferior de la banda de conducción) y en  $-5.61\text{ eV}$  (el borde superior de la banda de valencia). Por lo tanto el valor de la brecha entre bandas es igual a  $2.37\text{ eV}$  y esta será la energía de los fotones emitidos durante el funcionamiento del PeLED.

En este caso se hace uso de un electrodo de FTO (vidrio dopado con óxido de estaño y flúor) que actuaría, en conexión directa, conectado al polo positivo de la fuente externa de corriente. La lámina de FTO va en contacto directo con una lámina transportadora de huecos elaborada a partir de Buf-HIL, que ejerce de material transportador de huecos, la cual contacta con la lámina de perovskita y ésta con una lámina de material transportador de electrones, la cual, por la otra cara, hace contacto con la lámina de material transportador de electrones, elaborada a partir de TBPI. Finalmente, la capa de TBPI hace contacto con el contraelectrodo, que ejerce la función de polo negativo de la fuente de corriente y que, por lo tanto, inyecta en el conductor de electrones los electrones extraídos por el ITO de la banda de valencia de la perovskita. Este contraelectrodo está formado por un contacto de Fluoruro de Litio y un depósito de aluminio((LiF/Al).

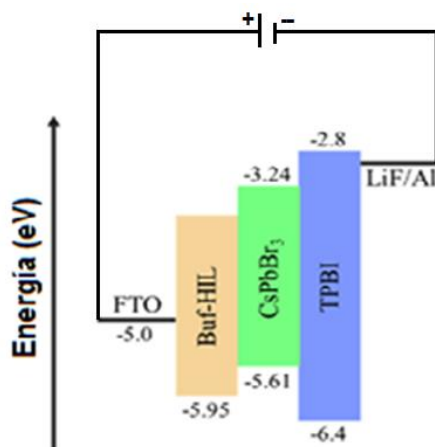


Figura 12. PeLED elaborado haciendo uso de la perovskita de tribromuro de cesio y plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ).

En este caso, los alineamientos entre los niveles electrónicos de los materiales de que se forman las diversas capas son adecuados para que huecos y electrones puedan fluir de forma espontánea tras aplicar la diferencia de potencial externa y hacer que se pueda obtener luz sin que se produzcan grandes pérdidas de potencial, como consecuencia de que son suficientemente bajos los desajustes entre los niveles electrónicos entre las diversas láminas apiladas que conforman el PeLED. Bajo conexión directa, los huecos son inyectados desde el electrodo de FTO y atraviesan la capa de material transportador de huecos, hasta alcanzar la banda de valencia de la perovskita, a lo que da lugar a su recombinación con los electrones provenientes de la banda de valencia de la perovskita, los cuales, después de fluir a través del circuito externo, son inyectados a la capa de conducción de la perovskita, a través de la capa de TBPI (que en este caso ejerce como material transportador de electrones). La luz resultante del proceso de recombinación de portadores de carga, que tiene lugar en la capa de perovskita (formada por fotones de 2.37 eV) sale a través de la capa de FTO, que es transparente.

## 5. DIODOS EMISORES DE LUZ CON ESTRUCTURA EN FORMA DE TÁNDEM BASADOS EN SEMICONDUCTORES DE PEROVSKITAS (PELEDS)

Se han conseguido elaborar dispositivos optoelectrónicos emisores de luz con emisión de luz de longitudes de onda dentro del espectro visible caracterizados por estrechas anchuras de línea haciendo uso de estructuras híbridas en tándem. Este tipo de estructura híbrida puede conseguirse combinando (hibridando) un diodo emisor de luz de perovskita (PeLED) con diodo emisor de luz orgánico (OLED, Organic Light Emitting Diode), que emitan ambos luz de longitudes de onda próximas entre sí. De este modo se logra emisión máxima de fotones sin que tenga lugar una reabsorción fotónica y se consigue un espectro de emisión estrecho, que es lo que se busca cuando se fabrican pantallas luminiscentes.

En la Figura 13 se muestra un ejemplo de este tipo de dispositivos emisores híbridos, con el que se ha conseguido un buen acoplamiento optoelectrónico, que conduce a una reducción del calentamiento por efecto Joule y a una emisión de luz verde de anchura de línea de tan solo 30 nm con una luminancia pico superior a las  $176000 \text{ cdm}^{-2}$  y una eficiencia cuántica externa superior al 40%



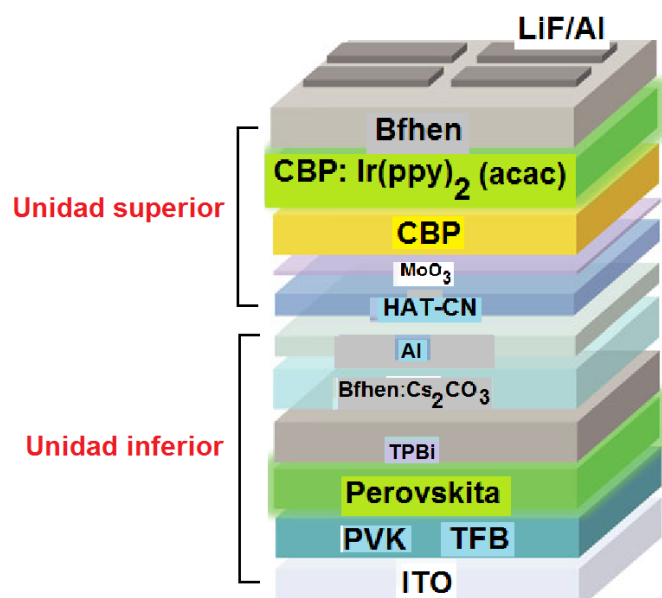


Figura 13. Estructura híbrida formada por un diodo emisor de luz de perovskita (PeLED), situado por debajo de un diodo emisor de luz orgánico (OLED, Organic Light Emitting Diode) con el que se ha conseguido un buen acoplamiento optoelectrónico, lo que conduce a una reducción del calentamiento por efecto Joule y a una emisión de luz verde de anchura de línea de tan solo 30 nm con una luminancia pico superior a las 176000 candelas  $m^{-2}$  y una eficiencia cuántica externa superior al 40%. Este tipo de dispositivos híbridos podrían encontrar aplicación en la elaboración de pantallas luminiscentes de elevada resolución.



Figura 14. Diagrama de niveles energéticos del dispositivo híbrido emisor de luz representado en la Figura 13. Los valores de los niveles energéticos pueden verse en (Science 332, 944-947, 2011).

La Figura 14 muestra el diagrama de niveles energéticos del dispositivo híbrido representado en la Figura 13. Los portadores de carga se generan, de forma eficiente, en la interfaz entre la capa de  $MoO_3$  y la de CBP, como consecuencia de la buena alineación entre los niveles de energía, que se produce con la capa de interconexión (ICL, InterConexionLayer). Dichos portadores de carga, bajo conexión directa, son inyectados en el PeLED Perovskite Light Emitting Diode), que está situado en la parte inferior del dispositivo híbrido, y en OLED (Organic Light Emitting Diode). Las láminas de Al y de  $MoO_3$  empleadas son muy delgadas. La delgada lámina de aluminio empleada facilita la separación de electrones y su transporte desde la capa de interconexión (InterConexion Layer, ICL).

La ultradelgada capa de  $MoO_3$  empleada, de tan solo un nanómetro de espesor, permite que los huecos puedan tunelear a su través, lo que facilita que se alcancen concentraciones elevadas de portadores de carga. El  $MoO_3$  se caracteriza por poseer un LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) situado por debajo del LUMO del HAT-CN y, además, este LUMO está situado por debajo del HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) del CBP, lo que hace posible el flujo

de electrones desde la interfaz de tipo p del CBO dopado hacia la lámina de HAT-CN, con lo que se produce un reforzamiento del campo eléctrico interno, lo que explica que se obtengan dispositivos de óptimo funcionamiento.

El PeLED situado en la parte inferior del dispositivo híbrido está formado por una lámina de ITO en contacto con una lámina de TBP [poli(9,9-dioctilfluoreno-co-N-(4-butilfenil)difenilamina], una capa de PVK [poli(N-vinilcarbazol)] y la lámina de material luminiscente de perovskita, una lámina de TPBi [1,3,5-tris(1-fenil-1H-benzimidazol-2-yl)benceno], una capa de [Bphen (4,7-difenil-1,10-fenantrolina):Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al].

El OLED va colocado en la parte superior y está formado por un cristal de ITO, una capa de HAT-CN [1,4,5,8,9,11-hexaazatrifenileno hexacarbonitrilo], una capa de MoO<sub>3</sub>, una capa de CBP [4,4'-bis(N-carbazolil)-1,1'-biphenil], una capa de CBP :Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), una capa de TPBi, una capa de LiF y una lámina de Aluminio.