

# Dispositivos orgánicos electroluminiscentes. Una nueva tecnología

La electroluminiscencia ha sido objeto de interés durante varias décadas como consecuencia de sus numerosas aplicaciones en campos como el de las telecomunicaciones o el de los indicadores luminosos. Durante la última década, se ha desarrollado una enorme actividad en el área de la electroluminiscencia de los materiales orgánicos tanto en el ámbito académico como en el de la industria, estimulados por la posibilidad de fabricar dispositivos luminiscentes de tipo plástico. Este artículo presenta una revisión de los materiales orgánicos, tanto moleculares como poliméricos, utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz así como de los principales logros alcanzados hasta el momento.

## INTRODUCCION

Aunque durante los años setenta y ochenta el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes fue escaso, en la década de los noventa este campo ha experimentado un importante empuje tanto en el ámbito académico como en el de la industria.

La necesidad de fabricar dispositivos luminiscentes cada vez más pequeños y flexibles para ser utilizados en una gran variedad de artículos de consumo tales como teléfonos móviles u ordenadores portátiles ha conducido al desarrollo de distintas tecnologías.

Estas nuevas tecnologías pueden clasificarse de acuerdo con la fuente de excitación necesaria para que se produzca la luminiscencia. Así, los materiales luminiscentes en los denominados dispositivos de plasma ("plasma display panels", PDPs) y en los dispositivos de emisión de campo ("field emission displays", FEDs) utilizan, respectivamente, la zona del espectro ultravioleta (UV) de alta energía y electrones de bajo voltaje. Materiales fosforescentes en diodos emisores de luz ("light emitting diodes", LEDs), y también en lámparas fluorescentes para determinadas aplicaciones se excitan mediante luz azul o de UV próximo.

De todas estas técnicas, posiblemente la más revolucionaria es la que consiste en la excitación directa de semiconductores mediante una corriente eléctrica en LEDs fabricados tanto con materiales orgánicos como inorgánicos que presentan un comportamiento electroluminiscente.

El aumento de la vida media de los dispositivos, la disminución del tamaño de los mismos así como el abaratamiento en los costes de fabricación son algunos de los factores que se han optimizado permitiendo que algunos materiales electroluminiscentes hayan pasado de ser una mera curiosidad científica a convertirse en el origen de nuevas tecnologías.

En el presente artículo, tras una breve introducción al fundamento físico de la electroluminiscencia, se estudiarán los distintos materiales orgánicos utilizados en la fabricación de LEDs así como sus distintas aplicaciones y perspectivas para el futuro.

## LUMINISCENCIA. GENERALIDADES

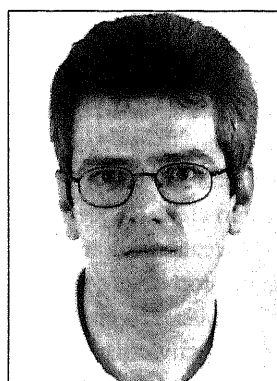
Se pueden clasificar los distintos tipos de luminiscencia atendiendo a la fuente de excitación que posibilita la posterior emisión de radiación luminosa.

Aunque la sono-, solvato-, quimi-, bio- y triboluminiscencia no se utilizan actualmente en la fabricación de dispositivos luminiscentes, se han desarrollado una gran variedad de materiales para las otras formas de luminiscencia.<sup>1</sup>

Una segunda clasificación de los materiales luminiscentes puede llevarse a cabo atendiendo a su naturaleza orgánica o inorgánica. En la Figura 1 se encuentra recogida de una manera esquemática la evolución en las prestaciones de los LEDs tanto inorgánicos como orgánicos a lo largo de los últimos cuarenta años.

En la actualidad, las mayores eficiencias de conversión (fotones emitidos por electrón inyectado) en LEDs de semiconductores convencionales (16 %)

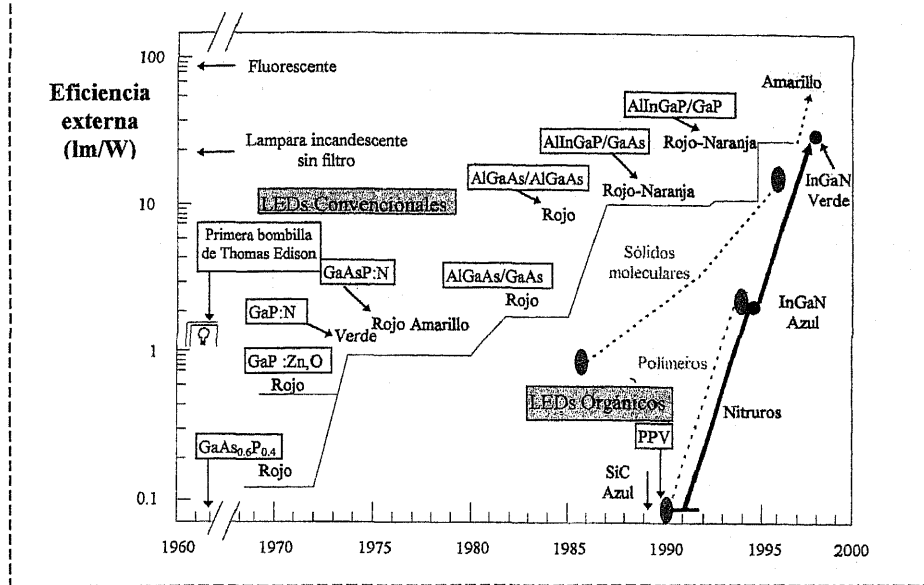
se han observado para los LEDs comerciales que emiten en la zona del rojo (650 a 660 nm) alcanzando valores de hasta el 75 % en lasers. Los LEDs basados en semiconductores convencionales con un mayor valor de flujo luminoso están basados en semiconductores de los grupos III-V del sistema periódico del tipo AlGaAs, InGaAlP y InGaN<sup>2</sup>. Hasta 1994, las longitudes de onda de emisión de los LEDs comercialmente disponibles se encontraban



José Luis Segura  
Departamento de Química  
Orgánica, Facultad de Química,  
Universidad Complutense

TIPOS DE LUMINISCENCIA		
Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación	Aplicación
Catodoluminiscencia	Electrones	Televisores, monitores
Fotoluminiscencia	Fotones (UV)	Lámparas fluorescentes
Luminiscencia de rayos X	Rayos X	Amplificadores de rayos X
Electroluminiscencia	Campo eléctrico	LEDs, dispositivos electroluminiscentes
Sonoluminiscencia	Ultrasonidos	
Solvatoluminiscencia	Fotones	Detectores, dispositivos analíticos
Quimiluminiscencia	Energía de reacciones químicas	Química analítica
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas	Química analítica
Triboluminiscencia	Energía mecánica	

Figura 1 Evolución histórica de los LEDs



entre los 450 y los 700 nm. La eficiencia externa de luminiscencia de estos LEDs se encuentra en el rango de 0.4 a 20 lm/W, dependiendo de la longitud de onda y del semiconductor utilizado, siendo estos valores apropiados para la utilización de los dispositivos en lámparas indicadoras y pantallas numéricas.

Muy recientemente, la investigación sobre los nitruros semiconductores ha conducido a importantes avances que culminaron en 1994 con la introducción comercial de LEDs fabricados con nitruros de galio que operan en el rango verde-ultravioleta, con eficiencias superiores a las de las lámparas incandescentes y comparables a las de los LEDs rojos y amarillos.<sup>3</sup>

Este importante avance tecnológico ha abierto dos importantes áreas de aplicación: (i) La capacidad de producir los tres colores primarios de la luz mediante LEDs abre el camino para su aplicación en señales de tráfico luminosas o en la fabricación de pantallas en color. (ii) La posibilidad de acceder a diodos láser de menores longitudes de onda permite proyectar radiación coherente y focalizar el haz láser en puntos aún más pequeños. Este hecho es de vital importancia de cara al almacenamiento y lectura de información óptica de alta densidad. Por otro lado, la posibilidad de fabricar lasers que emitan en la zona verde-ultravioleta permitirá importantes avances en nuevas tecnologías como son la

fabricación de impresoras a color con calidad fotográfica, impresión láser de alta resolución o proyectores de televisión a color que utilicen fuentes de tipo diodo láser.

Con este prometedor panorama en perspectiva, no es de extrañar que la fabricación de los primeros dispositivos electroluminiscentes, basados tanto en materiales orgánicos de bajo peso molecular como en materiales poliméricos, que se dieron a conocer a finales de la década de los noventa, despertara un enorme interés no sólo a nivel académico sino muy especialmente en el ámbito de la industria. Así, aunque durante más de tres décadas los materiales inorgánicos han dominado el campo de la electroluminiscencia, los esfuerzos realizados durante los últimos diez años tanto por químicos sintéticos, físicos e ingenieros de materiales han permitido que los materiales orgánicos electroluminiscentes se hayan convertido en una importante alternativa frente a los semiconductores inorgánicos convencionales para la fabricación de LEDs eficaces con importantes aplicaciones tecnológicas.

## LA ELECTROLUMINISCENCIA EN LOS MATERIALES ORGANICOS

De una manera muy general se define la electroluminiscencia como la emisión

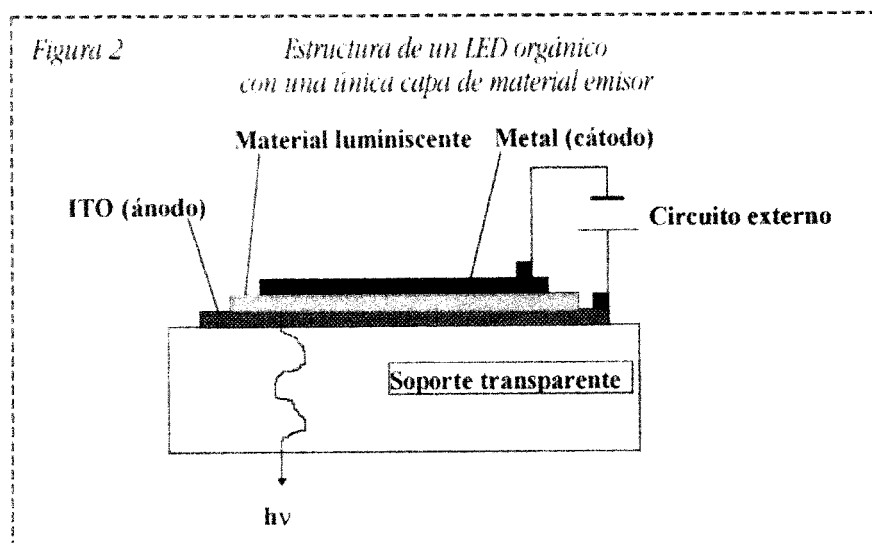
de luz producida por determinados materiales cuando se someten a la acción de un campo eléctrico.

Mediante la introducción de cargas de distinto signo en el material electroluminiscente se genera un estado excitado desde el que se produce una desactivación radiativa con emisión de luz.

El estado excitado responsable de la emisión es el mismo que el observado en los fenómenos de fluorescencia si bien en este último caso la excitación se produce mediante irradiación del material con radiación de longitud de onda apropiada.

La estructura básica de un dispositivo electroluminiscente consiste en una o más películas de material electroluminiscente depositadas entre dos electrodos, siendo al menos uno de ellos transparente. La configuración más sencilla para este tipo de dispositivos es la estructura de tipo sandwich electrodo/emisor/electrodo (Figura 2).

Un material de alta función de trabajo, habitualmente óxido de indio y estaño ("indium tin oxide", ITO,  $\Phi_w$  4.6 eV) u oro ( $\Phi_w = 5.1$  eV), depositado sobre un soporte cristalino, actúa como ánodo y está diseñado para ser transparente de tal forma que la emisión procedente de la película orgánica pueda escapar del dispositivo. El material luminiscente se deposita en forma de una fina película sobre la superficie del electrodo utilizando distintas técnicas. Para los materiales poliméricos solubles en disolventes orgánicos la técnica más habitual consiste en la deposición y posterior evaporación de una disolución del material en un disolvente orgánico sobre el electrodo metálico ("spin coating") lo que permite la fabricación de películas flexibles y en grandes superficies de una manera rápida y económica. En el caso de los materiales moleculares o no solubles en disolventes orgánicos es necesario recurrir a técnicas más complejas como la evaporación a vacío ("chemical vapor deposition", CVD). Por último, utilizando nuevamente la evaporación a vacío se deposita sobre el material luminiscente una capa de un metal de baja función de trabajo como Al ( $\Phi_w = 4.3$  eV), In ( $\Phi_w = 4.1$  eV), Mg ( $\Phi_w = 3.7$  eV) o Ca ( $\Phi_w = 2.9$  eV).



Cuando se aplica una diferencia de potencial a los electrodos, se inyectan electrones desde el electrodo de baja función de trabajo (cátodo) al material luminiscente mientras que desde el electrodo de alta función de trabajo (ánodo) se inyectan huecos (o lo que es lo mismo, se ceden electrones desde el material luminiscente al ánodo, generándose así los huecos) en el material orgánico. Por acción del campo eléctrico los electrones y los huecos se desplazan en sentidos opuestos a través del material luminiscente hasta que se encuentran. Los electrones con mayor contenido energético interactúan con los huecos cediendo el exceso de energía en forma de fotones de luz que escapan del dispositivo a través del electrodo transparente (Figura 3).

De lo anteriormente expuesto puede concluirse que los requerimientos básicos para que un material orgánico pueda utilizarse de manera eficaz en la fabricación de LEDs son: (i) que tenga un alto rendimiento de luminiscencia (es decir que la emisión de radiación sea el principal mecanismo de desactivación del estado excitado) y (ii) que sea capaz de transferir electrones a un electrodo de manera eficaz.

En la mayor parte de los materiales orgánicos fotoluminiscentes la inyección de huecos y el transporte de carga se producen más fácilmente que la inyección de electrones como consecuencia de la baja afinidad electrónica de este tipo de materiales. Es por esto que habitualmente en los dispositivos con una

sola película de material orgánico la inyección de cargas suele estar poco equilibrada. Así, en ocasiones, la mayor parte de las cargas positivas (huecos) migran a través de la película orgánica hasta el cátodo sin verse involucrados en ningún proceso de recombinación radiativa.

Por otro lado, cuando finalmente una carga positiva se recombina con una carga negativa para formar el correspondiente excitón, tan sólo un 25% de las especies formadas tienen un carácter singlete frente a un 75% que tienen un carácter triplete como consecuencia de la distribución estadística de espines. Dado que los excitones triplete experimentan fundamentalmente desactivaciones no radiativas e incluso reacciones fotoquímicas que pueden ser nocivas para la estabilidad de los dispositivos, la eficiencia de electroluminiscencia que exhiban los materiales orgánicos podrá alcanzar, como máximo, el 25% de la eficiencia de fotoluminiscencia observada para los mismos (Figura 4).

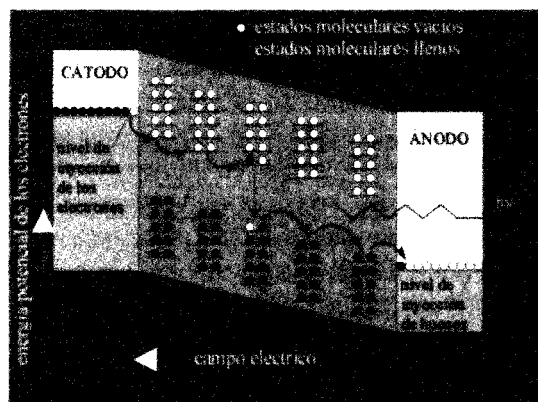
Así, la eficiencia interna de electroluminiscencia o rendimiento cuántico interno  $\eta_{int}$ , definido como la relación entre los fotones producidos en el dispositivo y los electrones que circulan por el circuito externo viene dado por la expresión:  $\eta_{int} = \gamma r q$ , donde  $\gamma$  es la relación entre el

número de excitones formados en el dispositivo y el número de electrones circulando por el circuito externo,  $r$  es la fracción de los excitones formados que tienen naturaleza singlete y  $q$  es la eficiencia de desactivación radiativa de estos singletes excitón (eficiencia de fotoluminiscencia).

La mejora de las prestaciones de los LEDs orgánicos se ha abordado siguiendo dos estrategias bien distintas aunque complementarias: (i) de un lado se encuentran los esfuerzos realizados por los físicos y los ingenieros de materiales encaminados hacia la preparación de dispositivos más complejos utilizando distintas capas emisoras y transportadoras de carga, el empleo de electrodos transparentes y flexibles o el uso de distintas técnicas que abaraten los costes de fabricación de los dispositivos, (ii) La segunda estrategia, que complementa la anterior, implica el trabajo de los químicos orgánicos sintéticos que han llevado a cabo la síntesis de una enorme variedad de materiales tanto poliméricos como de bajo peso molecular exhibiendo distintos colores de emisión, afinidades electrónicas, potenciales de ionización y eficiencias de luminiscencia.

De la confluencia entre las dos estrategias anteriormente expuestas ha surgido la posibilidad de investigar el comportamiento de diferentes materiales en dispositivos electroluminiscentes con distintas estructuras lo que ha conducido,

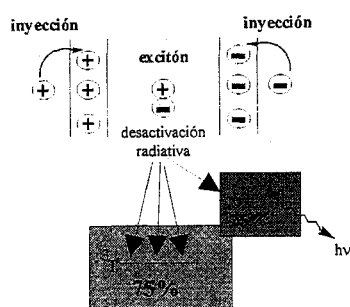
**Figura 3**



Representación esquemática del proceso de inyección de cargas, recombinación y emisión de radiación en un LED orgánico

Figura 4

Distintas posibilidades de recombinación de las cargas



en el corto espacio de una década, a un rápido proceso de optimización de las prestaciones de los LEDs orgánicos (OLEDs).

Aunque un estudio exhaustivo de las anteriores estrategias queda fuera del propósito del presente artículo (para una revisión en profundidad sobre el tema se recomienda la lectura de excelentes artículos monográficos tanto sobre las principales modificaciones llevadas a cabo en la estructura de los OLEDs<sup>4</sup> como sobre los distintos tipos de materiales orgánicos utilizados en la fabricación de los mismos<sup>5,6,7</sup>), en las siguientes secciones se pretende dar una visión actual sobre los materiales orgánicos así como sobre la estructura de los dispositivos que han conducido a unas mejores prestaciones.

## MATERIALES ORGANICOS ELECTROLUMINISCENTES

La razón fundamental que despertó el interés por la utilización de materiales orgánicos en la fabricación de LEDs es la alta eficiencia en la fluorescencia de numerosas moléculas orgánicas. En particular, es bien conocida la intensa fluorescencia en la región del azul con eficiencias próximas a la unidad en moléculas como el antraceno, estilbenos o cumarinas.

No obstante, junto con las altas eficiencias en la fluorescencia, los materiales orgánicos presentan habitualmente una naturaleza aislante desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, lo que es un hándicap para su aplicación

en dispositivos electroluminiscentes. Así, la posibilidad de obtener luminiscencia en LEDs fabricados con materiales orgánicos ha estado en numerosos casos limitada por la baja intensidad de corriente que es posible inyectar en estos materiales aislantes para un determinado campo eléctrico.

Para que los dispositivos luminiscentes puedan encontrar aplicaciones prácticas, es necesario que, como mínimo, presenten una emisión de 100 cd/m<sup>2</sup>. Por tanto, la corriente mínima que habrá que inyectar en el LED será aquella que permita al menos este nivel de luminosidad. Esto significa, para un LED sencillo, como el representado en la figura 2, una corriente de aproximadamente 1mA/cm<sup>2</sup> que es muy alta para un aislante orgánico.

Por este motivo, aunque ya en 1965 se descubrió el primer dispositivo que emitía luz azul a partir de cristales de antraceno<sup>8</sup>, durante casi 25 años la investigación sobre la posible aplicación de los materiales orgánicos en dispositivos electroluminiscentes se mantuvo en estado latente. Fue en 1987 cuando la actividad en el campo de la electroluminiscencia orgánica aumentó de manera espectacular. El motivo no fue otro que el trabajo de Tang y Van Slyke de la compañía Kodak en el que se demostraba que era posible obtener electroluminiscencia con una eficiencia razonable utilizando dispositivos con varias capas de moléculas orgánicas depositadas mediante sublimación<sup>9</sup>. El gran interés que despertó este descubrimiento se vio acrecentado en 1990 por la publicación, por parte del denominado "grupo de Cambridge", del comportamiento electroluminiscente de algunos polímeros conjugados semiconductores<sup>10</sup>.

Así, durante la última década se ha llevado a cabo la síntesis de una gran cantidad de materiales orgánicos electroluminiscentes con diferentes estructuras que pueden clasificarse según su naturaleza en cuatro grupos: (i) materiales electroluminiscentes de bajo peso molecular; (ii) sistemas poliméricos conjugados; (iii) polímeros con cromóforos aislados formando parte de la cadena principal y (iv) polímeros con cromóforos situados como cadenas laterales (Figura 5).

## Materiales de bajo peso molecular con aplicaciones en electroluminiscencia

Como se dijo anteriormente, Tang y colaboradores fabricaron el primer LED a partir del complejo metálico Alq<sub>3</sub> (1) como material emisor, el cual presentaba una luminiscencia de 100 cd/m<sup>2</sup> operando a un voltaje inferior a 10 V.<sup>9</sup> Para ello fue necesario introducir en el dispositivo una capa transportadora de huecos (HTL) además de la capa emisora (EML) de Alq<sub>3</sub> que también actúa como capa transportadora de electrones (ETL). Así, la utilización de compuestos orgánicos de bajo peso molecular para la fabricación de LEDs normalmente requiere el empleo de dispositivos en varias capas; cuando la capa emisora también actúa como ETL o HTL, se utilizan dispositivos con dos capas, mientras que cuando es necesario utilizar una HTL y una ETL además de la EML, se fabrican dispositivos en tres capas.

Es por esto que en el campo de los materiales moleculares con aplicaciones en electroluminiscencia el desarrollo de materiales que puedan actuar como transportadores eficaces de huecos o de electrones ha sido tan importante como el desarrollo de materiales luminiscentes. En la figura 6 están recogidos algunos materiales representativos.

Para un estudio más profundo sobre el tema se recomienda la lectura de una

Figura 5

Tipos de materiales orgánicos electroluminiscentes

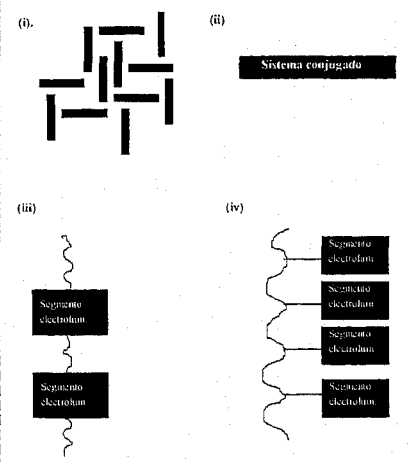
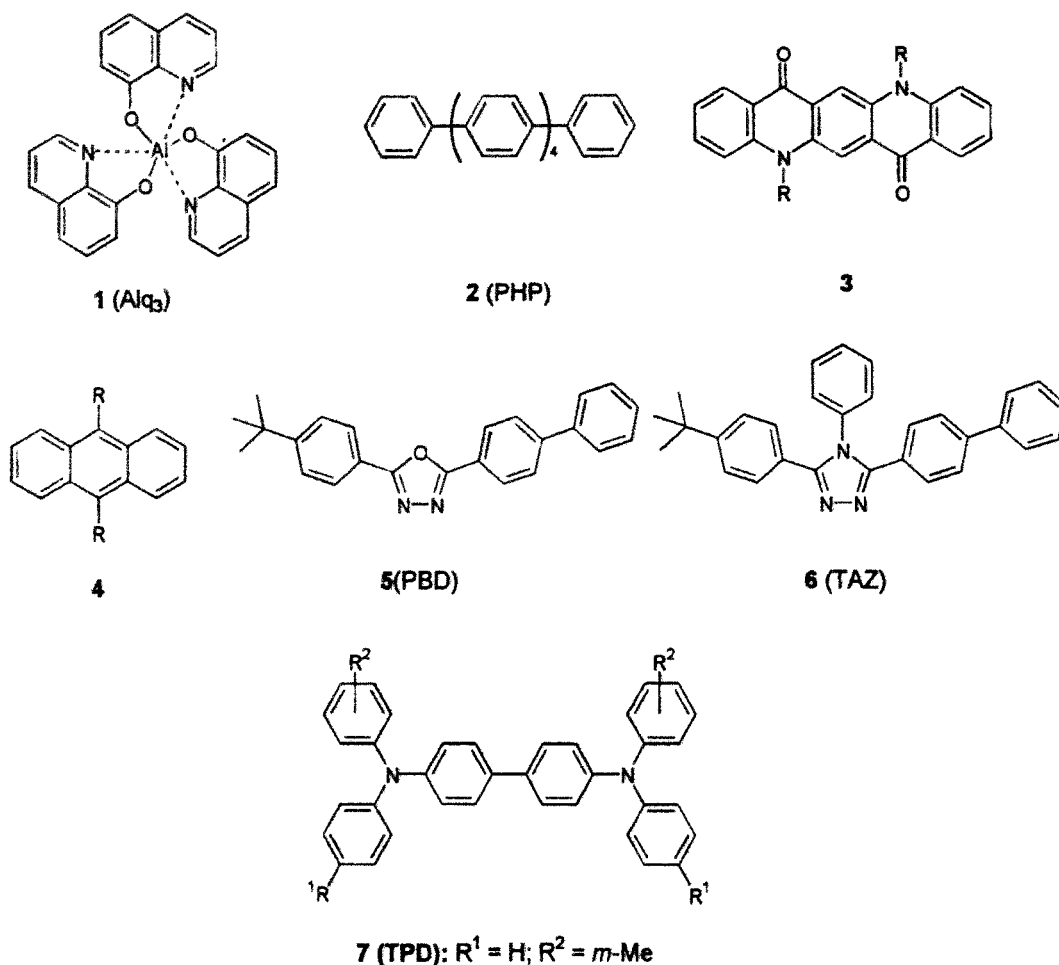


Figura 6



Estructuras de algunos materiales moleculares utilizados en dispositivos electroluminiscentes. Alq<sub>3</sub> (1) y PHP (2) se han utilizado frecuentemente en forma de películas emisoras. Derivados de quinacridona (3) y antaceno (4) se han utilizado frecuentemente como materiales dopantes en combinación con diferentes materiales transportadores de carga. Derivados de oxadiazol como el PBD (5) y de triazol como el TAZ (6) se utilizan como películas transportadoras de electrones en OLEDs. Por último, derivados de trialminas como el TPD se utilizan como películas transportadoras de huecos en OLEDs.

reciente revisión de los materiales de bajo peso molecular con aplicaciones en electroluminiscencia que han llevado a cabo Chen y colaboradores de la compañía Kodak.

### Polímeros conjugados electroluminiscentes

Los polímeros conjugados tienen un comportamiento semiconductor ya que presentan electrones- $\pi$  deslocalizados a lo largo del sistema conjugado. Los orbitales  $\pi$  (enlazantes) y  $\pi^*$  (antienlazantes) forman bandas de valencia y bandas de conducción que permiten la movilidad de cargas. Las estructuras de algunos de los polímeros utilizados para la fabricación

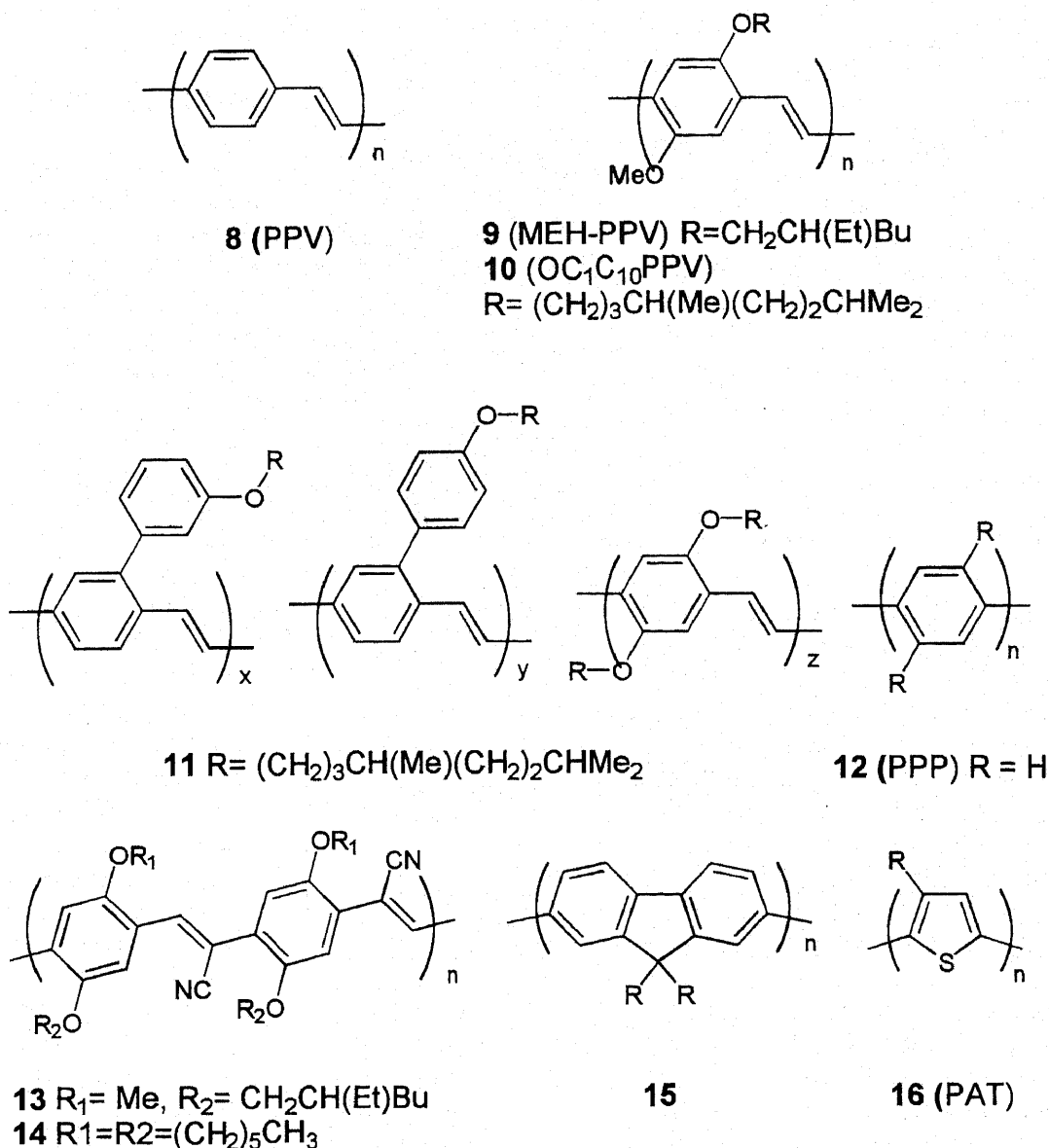
de OLEDs se encuentran recogidas en la figura 7.

El primer dispositivo electroluminiscente fabricado con un polímero conjugado como película emisora utilizó poli(p-fenilenovinileno) (PPV, 8) que se depositó en forma de película amorfa entre dos electrodos metálicos en una configuración como la representada en la figura 2. El PPV presenta una diferencia de energía ("gap") entre los estados  $\pi$  y  $\pi^*$  de 2.5 eV, y produce luminiscencia amarillo-verdosa con un espectro similar al que se observa mediante la fotoexcitación.

Se han utilizado distintas estrategias para modificar las propiedades de los polímeros conjugados mediante modificaciones en la estructura de los polí-

meros. Así, mediante la introducción de largas cadenas alquílicas (9, 10) o grupos voluminosos como el colesterol se han sintetizado derivados del PPV altamente solubles. Dado que el propio PPV es un polímero altamente insoluble, en la fabricación de LEDs es necesario depositarlo en forma de un polímero precursor procesable y convertirlo después mediante calefacción a vacío. La posibilidad de sintetizar derivados del PPV solubles evita este paso y permite depositar los polímeros en forma de disoluciones que forman una película tras la evaporación del disolvente orgánico. Por otro lado, se ha modificado la estructura del grupo arilo en el PPV utilizando distintas unidades carbo- y heteroci-

Figura 7



Polímeros conjugados utilizados en dispositivos electroluminiscentes. El polímero fluorescente prototipo es el poli(p-fenilenvinileno) 8 que emite en la zona verde del espectro visible. Se han conseguido mejoras en el procesado de los polímeros mediante la introducción de largas cadenas alquílicas en las unidades monoméricas aumentando substancialmente la solubilidad de los mismos en disolventes orgánicos. Ejemplos representativos (emitiendo en la zona rojo-naranja) son el MEH-PPV (9) y el "OC1C10"PPV (10). La utilización de copolímeros como 11 ha sido frecuentemente utilizada con el fin de modular el color de la emisión. Algunos ciano-derivados del PPV como 13 y 14 que muestran mejoras en la afinidad electrónica se han utilizado como materiales transportadores de carga.<sup>11</sup> La sustitución de los anillos bencénicos por otros sistemas carbocíclicos como el dialquilfluoreno<sup>12</sup> (15) o heterocíclicos como el tiofeno<sup>13</sup> (16) también ha permitido la fabricación de LEDs con altas eficiencias.

clicas lo que permite modular tanto la longitud de onda de emisión de los polímeros como la afinidad electrónica y el potencial de ionización de los mismos. Una tercera estrategia supone la utilización de polímeros conjugados derivados del poli(p-fenileno) (PPP, 12) que es un polímero análogo al PPV en el que se suprime la unidad de vinileno. En este tipo de polímeros es posible controlar su longitud de onda de emisión mediante un esquema de sustitución adecuado que per-

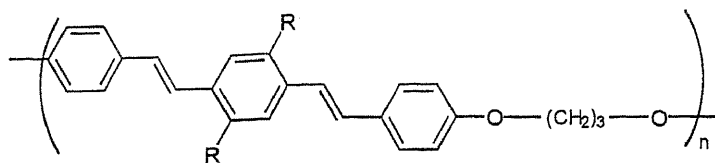
mite modular el ángulo de torsión entre las unidades bencénicas y consiguientemente la conjugación entre las mismas. Por último, la combinación de todas las anteriores estrategias ha permitido llevar a cabo la síntesis de polímeros con eficiencias en la zona verde del espectro de hasta 16 lmW<sup>-1</sup> para diodos utilizando copolímeros como 11 con una composición de x = y = 47%, z = 2%<sup>14</sup> y de hasta 22 lmW<sup>-1</sup> para polímeros emisores basados en polifluoreno<sup>15</sup>.

Recientemente se han publicado dos amplias revisiones que abordan la modulación de las propiedades electroluminiscentes de los polímeros conjugados desde un punto de vista químico.<sup>56</sup> En dichas revisiones se abordan en profundidad las anteriores estrategias.

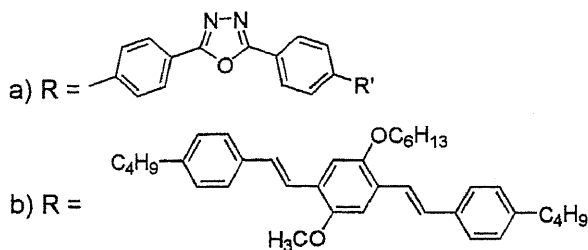
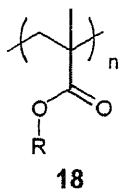
### Polímeros con fragmentos conjugados aislados

Una característica común a todos los polímeros conjugados es que contie-

Figura 8



17a: R =  $-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$   
 b: R =  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$



Estructuras representativas de materiales poliméricos que contienen fragmentos conjugados de longitud definida (a) formando parte de la cadena principal y (b) como cadena lateral.

meros se encuentran recogidos en la figura 8.

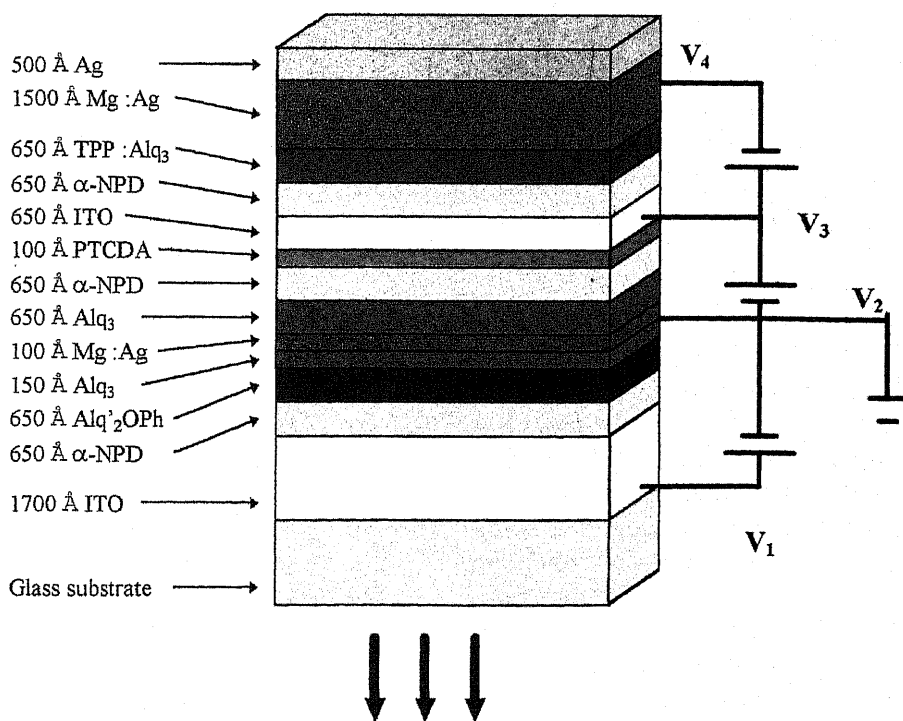
### AVANCES RECIENTES

Como ya se dijo anteriormente, en la mayor parte de los materiales orgánicos fotoluminiscentes la inyección de huecos y el transporte de carga se producen más fácilmente que la inyección de electrones como consecuencia de la baja afinidad electrónica de este tipo de materiales. Junto con las modificaciones llevadas a cabo desde el punto de vista químico para aumentar la afinidad electrónica de los materiales, se han utilizado distintas configuraciones de dispositivos electroluminiscentes que permiten paliar el problema de la inyección de cargas poco equilibrada. Así, se han fabricado dispositivos conteniendo, junto con la película de material emisor, películas con materiales transportadores de electrones de tal forma que la recombinación se produce en la interfase entre la película emisora y la película transportadora de electrones. De manera análoga, cuando en los materiales lumi-

nen inevitablemente defectos (fragmentos no conjugados) distribuidos al azar lo que conduce a una distribución estadística de longitudes de conjugación. Aunque el uso de materiales electroluminiscentes de bajo peso molecular como los vistos anteriormente permite un control estricto de la longitud de conjugación, este tipo de materiales presentan otros problemas, como la recristalización, que conduce a una rápida degradación de los dispositivos.

Con el fin de controlar la longitud de conjugación sin perder las excelentes propiedades que presentan los polímeros en cuanto a su facilidad de procesado y estabilidad, recientemente se ha llevado a cabo la síntesis de un gran número de polímeros que contienen fragmentos conjugados de longitud definida que se encuentran bien formando parte de la cadena principal del polímero (17) o bien como cadenas laterales (18). Dos ejemplos representativos de este tipo de poli-

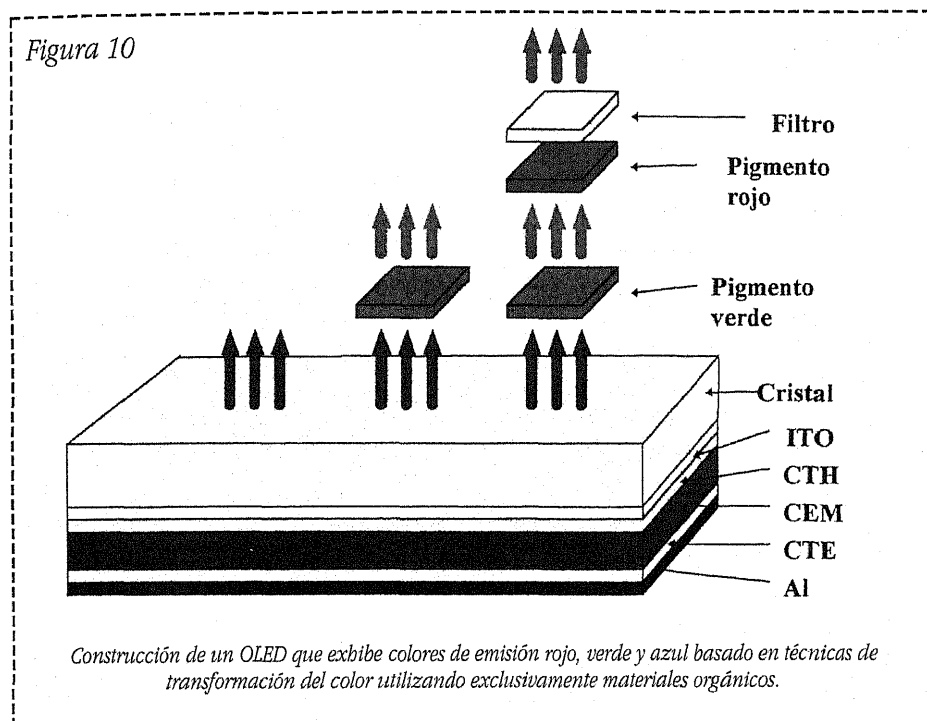
Figura 9



Estructura del LED fabricado por Shen y colaboradores que emite radiación azul, verde y roja.



Figura 10



Construcción de un OLED que exhibe colores de emisión rojo, verde y azul basado en técnicas de transformación del color utilizando exclusivamente materiales orgánicos.

niscentes se encuentra dificultada la inyección de cargas positivas, se introducen capas transportadoras de huecos. De esta forma, se han descrito distintas configuraciones de LEDs habiendo alcanzado alguna de ellas la posibilidad de emitir radiación con los tres colores primarios del espectro visible<sup>16</sup>.

En las figuras 9 y 10 se encuentran representadas dos de estas configuraciones de LEDs con múltiples capas. La configuración representada en la figura 9 es una estructura con 12 capas fabricada por Shen y colaboradores que puede emitir los tres colores fundamentales del espectro visible. La emisión de cada color puede regularse de manera continua e independiente mediante el uso de fuentes de corriente externas.<sup>17</sup>

Una estrategia distinta que ha permitido la fabricación de LEDs que emiten radiación azul, verde y roja a partir de un único dispositivo está basada en la utilización de filtros que permiten la transformación del color (Figura 10).<sup>18</sup>

Junto con la utilización de dispositivos con diferentes configuraciones, se ha profundizado en el conocimiento de los procesos de inyección de cargas, recombinación y emisión lo que ha permitido optimizar los tres parámetros fundamentales que determinan la posible utilidad de los OLEDs como

fuentes de luz: (i) la eficiencia de electroluminiscencia (de la que depende la luminosidad para una corriente dada), (ii) el umbral de potencial necesario para que se observe luminiscencia (directamente relacionado con el consumo del dispositivo) y (iii) la vida media (que debe ser superior a 10000 horas para la mayor parte de las aplicaciones comerciales).<sup>16</sup>

Algunos de los resultados más prometedores en la fabricación de OLEDs se han obtenido mediante (i) la fabricación de LEDs híbridos orgánicos-inorgánicos en los que es posible modular el color mediante la modificación del potencial aplicado<sup>19</sup>; (ii) la fabricación de LEDs transparentes<sup>20</sup> en los que se suprimen los fenómenos de autoabsorción de la luz emitida que es uno de los requisitos para la fabricación de dispositivos que emitan a color con alta definición; (iii) la fabricación de LEDs con varias capas que emiten radiación blanca<sup>21</sup> de intensidad similar a la de un tubo fluorescente utilizando voltajes tan bajos como 15 o 16 V; (iv) la fabricación de LEDs que contienen pigmentos fosforescentes<sup>22</sup> que permiten aprovechar no sólo los estados excitados singlete sino también los estados excitados triplete conduciendo a valores de eficiencia de electroluminiscencia superiores al 20%; (v) la introducción de distintos

grupos funcionales en los materiales luminiscentes que ha permitido utilizar técnicas de autoensamblado<sup>23</sup> conduciendo a una mejora en la procesabilidad y estabilidad de los materiales y (vi) la fabricación de estructuras de tipo microcavidad en las que se ha observado actividad láser<sup>24</sup>.

## APLICACIONES

Se han propuesto distintas aplicaciones para los materiales orgánicos electroluminiscentes, entre las que cabe destacar su utilización en la fabricación de pantallas planas a color, en indicadores simples alfanuméricos, como luces de fondo en combinación con cristales líquidos o en la fabricación de impresoras.

Aún subsisten algunos problemas que deben solventarse para que los OLEDs resulten competitivos con las distintas fuentes de iluminación. Será necesario aumentar la estabilidad a largo plazo de los materiales luminiscentes especialmente cuando son sometidos a los campos eléctricos necesarios para el funcionamiento de los dispositivos. Dado que los materiales utilizados habitualmente como cátodo son altamente corrosivos, debe evitarse la presencia tanto de oxígeno como de agua durante la fabricación de los dispositivos por lo que es necesario desarrollar sistemas de encapsulado que eviten la degradación tanto de los materiales electroluminiscentes como de los electrodos.

No obstante, a pesar de estos problemas, algunos OLEDs han alcanzado ya las prestaciones necesarias para ser comercializados<sup>25</sup>. Así, en 1997, la empresa japonesa Pioneer introdujo el primer OLED monocromo (verde) como indicador de alta resolución en un equipo de radio para coche. El dispositivo muestra una eficiencia externa superior al 4%, una vida media superior a 10000 horas funcionando en continuo y un consumo de tan solo 0.5 W. TDK ha comercializado recientemente un dispositivo similar. Ambos dispositivos están basados en moléculas orgánicas de bajo peso molecular y presentan un rendimiento luminoso de hasta 18



$\text{LmW}^{-1}$ , que es de 5 a 10 veces el de las pantallas de cristal líquido.

En 1995 TDK dio a conocer el primer dispositivo de matriz activa que emite radiaciones verde, azul y roja también basado en moléculas de bajo peso molecular.

A pesar del enorme interés despertado por la observación de electroluminiscencia en polímeros conjugados, los dispositivos fabricados con este tipo de materiales generalmente exhiben menores valores de eficiencia y de tiempos de vida.

Seiko-Epson y Cambridge Display Technology desarrollan en la actualidad nuevos métodos para la impresión a color basados en la deposición de polímeros que emitan en la zona del verde, azul y rojo sobre un sustrato apropiado.

Se espera que Philips comercialice

este año el primer dispositivo basado en materiales poliméricos en el que actúe como luz de fondo para una matriz de cristal líquido. UNIAX ha dado a conocer recientemente una pantalla a color de alta resolución de dos pulgadas para ser utilizada en teléfonos móviles.

Otras aplicaciones para este tipo de materiales incluye su utilización en señales de tráfico o en indicadores luminosos. En particular, los dispositivos que emiten luz blanca presentan un especial interés para ser utilizados como fuentes de iluminación especialmente cuando es necesario economizar espacio (como en el interior de un automóvil).

Es importante destacar que los OLEDs, al contrario de las lámparas fluorescentes convencionales que contienen materiales tóxicos como el mer-

curio, son escasamente contaminantes.

Por todo lo anterior, y teniendo en cuenta la rápida evolución de la electroluminiscencia orgánica en los últimos diez años, si el progreso de la investigación en este campo continúa al ritmo actual, es posible pensar en tener una pantalla de televisión a color plegable en la pared de nuestros hogares. Aunque ésta y otras aplicaciones de los OLEDs aún parecen lejanas, son muchos los químicos, físicos e ingenieros de materiales que en la actualidad concentran sus esfuerzos para hacerlas realidad.

#### **Agradecimientos:**

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de la Universidad Complutense (Proyecto PR49/98-7805).



## REFERENCIAS

1. T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 3084-3103.
2. H. Morkoc, S. N. Mohammad *Science* 1995, 267, 51-55.
3. F. A. Ponce, D. P. Bour *Nature* 1997, 386, 351-359.
4. L. J. Rothberg, A. J. Lovinger *J. Mater. Res.* 1996, 11, 3174-3187.
5. J. L. Segura *Acta Polym* 1998, 49, 319-344
6. A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 402.
7. C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang *Macromol. Symp.* 1997, 125, 1
8. W. Helfrich, W. G. Schneider *Phys. Rev. Lett.* 1965, 14, 229.
9. C. W. Tang, S. A. Van Slyke *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.
10. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes *Nature* 1990, 347, 539.
11. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes *Nature* 1993, 365, 628.
12. S. Janietz et al, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 2453.
13. M. Fahlman, J. Birgersson, K. Kaeriyama, W. R. Salaneck *Synth. Met.* 1995, 71, 2185.
14. H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Krender, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo *Adv. Mater.* 1998, 10, 1340.
15. D. Lacey, 9th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Oregon, Bend, USA, September 13-17, 1998.
16. S.R. Forrest, *Polym. Prepr.* 1998, 39, 992.
17. Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson *Science* 1997, 276, 2009.
18. G. Leising, F. Meghdadi, S. Tasch, C. Brandstätter, W. Graupner, G. Kranzelbinder *Synth. Met.* 1997, 85, 1209.
19. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos *Nature* 1994, 370, 354..
20. V. Bulovic, G. Gu, P. E.- Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thomson *Nature* 1996, 380, 29.
21. J. Kido, M. Kimura, K. Nagai *Science* 1995, 267, 1332
22. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest *Nature* 1998, 395, 151.
23. A. F. Thünemann *Adv. Mater* 1999, 11, 127
24. N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend *Nature* 1996, 382, 695
25. J. Kido *Physics World* 1999, 12 (3), 27