



Dispositivos emisores de luz basados en compuestos semiconductores orgánicos: una revisión aplicada a emisores rojos

Light-Emitting Devices Based on Organic Semiconductor Compounds: A Review Applied to Red Emitters

Dispositivos emissores de luz baseados em compostos orgânicos semicondutores: uma revisão aplicada a emissores vermelhos

Ángel-Miguel Ardila-Vargas¹

Germán-Aníbal Méndez-Merchán²

Valeria Burgos-Castro³

Recibido: julio de 2021

Aceptado: enero de 2022

Para citar este artículo: Ardila-Vargas, A. M., Méndez-Merchán, G. A. y Burgos-Castro, V. (2022). Dispositivos emisores de luz basados en compuestos semiconductores orgánicos: una revisión aplicada a emisores rojos. *Revista Científica*, 44(2), 158-171. <https://doi.org/10.14483/23448350.18267>

Resumen

Se presenta una revisión del estado actual de dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED, acrónimo de *organic light-emitting diode*), con énfasis en aquellos que emiten en la franja del rojo. Para entender el funcionamiento de este tipo de dispositivos, se muestran las diferentes arquitecturas utilizadas y los mecanismos de emisión de estos dispositivos optoelectrónicos por radiación fluorescente y fosforescente. Para el caso de emisores color rojo, se presentan ejemplos con dos tipos de materiales mayormente usados: DJCTB para fluorescencia e Ir(piq)₂(acac) para fosforescencia. Si bien las arquitecturas y mecanismos aquí revisados se aplican a emisores rojos, también pueden ser extendidos a emisores en todo el rango visible.

Palabras clave: DCJTB; emisión color rojo; Ir(piq)₂(acac); mecanismos de emisión.

Abstract

A review of the current state of organic light-emitting devices (OLED) is presented, with an emphasis on those that emit in the red band. To understand the operation of this type of device, the different architectures used and the emission mechanisms of these optoelectronic devices by fluorescent and phosphorescent radiation are shown. For the case of red emitters, examples with the two most commonly used types of materials are presented: DJCTB for fluorescence and Ir(piq)₂(acac) for phosphorescence. Although the architectures and mechanisms herein reviewed apply to red emitters, they can also be extended to emitters throughout the visible range.

Keywords: DCJTB; emission mechanisms; Ir(piq)₂(acac); red emission.

1. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Distrito Capital, Colombia. Contacto: amardilav@unal.edu.co
2. Universidad Católica de Colombia, Bogotá, Distrito Capital, Colombia. Contacto: gamenendez@ucatolica.edu.co
3. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Distrito Capital, Colombia. Contacto: zburgosc@unal.edu.co

Resumo

É apresentada uma revisão do estado atual dos dispositivos orgânicos emissores de luz, os OLEDs (por sua sigla em inglês), com destaque para aqueles que emitem na faixa vermelha. Para entender o funcionamento desse tipo de dispositivo, são apresentadas as diferentes arquiteturas utilizadas e os mecanismos de emissão desses dispositivos optoeletrônicos por radiação fluorescente e fosforescente. Para o caso particular dos emissores em vermelho, são apresentados exemplos com dois tipos de materiais mais utilizados, como DCJTb para fluorescência e Ir(piq)₂(acac) para fosforescência. Embora as arquiteturas e mecanismos revisados aqui se apliquem a emissores vermelhos, eles também podem ser estendidos a emissores em toda a faixa visível.

Palavras-chaves: DCJTb; emissão de cor vermelha; Ir(piq)₂(acac); mecanismos de emissão.

Introducción

El estudio y desarrollo de dispositivos emisores de luz a base de compuestos orgánicos, más conocidos como OLED (acrónimo de Organic Light-Emitting Device), ha tenido un avance muy importante en los últimos años y es un tema de investigación de gran actualidad por sus innumerables aplicaciones posibles, gracias a las ventajas que presentan frente a los dispositivos inorgánicos que se comercializan actualmente. La optimización de arquitecturas y de materiales en la fabricación de un dispositivo OLED sigue presentando interés para la academia y la industria (Alonso, 2015; He, 2015; Hong *et al.*, 2021; Pode, 2020; Yamada, 2021). Por un lado, la investigación en la academia busca encontrar un modelo que idealice parámetros tales como el espesor de las capas del dispositivo, la temperatura de depósito del material, los mecanismos de emisión, entre otros, con el fin de disminuir el voltaje de encendido y aumentar la eficiencia cuántica externa (EQE, acrónimo de External Quantum Efficiency). Dichas variables son cuantificaciones técnicas imperantes en el desarrollo de los OLED (Hong *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2015; Zeng *et al.*, 2019; Zissis y Bertoldi, 2014).

Hoy en día ya es posible fabricar diodos que emiten en azul, verde, amarillo, naranja y rojo. Entre ellos, el emisor rojo presenta interés para su aplicación en dispositivos de la luz blanca, mediante la arquitectura RGB (acrónimo de Red, Green, Blue) (Hsiang *et al.*, 2021; Pode, 2020). Recientemente fue publicado que también es posible lograr la emisión blanca usando otro tipo de configuraciones en las que no es necesaria la combinación de los tres colores RGB (Yang y Huang, 2021).

La calidad de color, que se define usando parámetros como las coordenadas CIE (acrónimo de Commission Internationale de l'Éclairage) (ver [figura 1](#)), juega un papel importante en la emisión blanca, ya que una pequeña variación puede generar luz blanca cálida o fría (Liu *et al.*, 2015). En el caso particular, el color rojo posee las coordenadas CIE [0.67, 0.33] como el valor ideal. Si se logra de manera eficiente y controlada este tipo de comportamiento, su aplicación en emisores de luz blanca permitiría la fabricación de dispositivos de mayor calidad.

Bajo las premisas antes mencionadas, en este artículo se presentan y analizan dos configuraciones de dispositivos OLED para emisión en la franja del rojo usando dos mecanismos de emisión: fluorescencia y fosforescencia, explicando los mecanismos de emisión que los diferencia. Como emisor fluorescente se presenta el 4-(Dicianometileno)-2-terc-butil-6-(1,1,7,7-tetrametiljulolidin-4-il-vinil)-4H-pirano o DCJTb (Ossila, s.f.). Como emisor fosforescente se toma el Bis(1-fenilisoquinolina) (acetilacetato) iridium (III) o Ir(piq)₂(acac) (Prajapati *et al.*, 2020).

Configuración y mecanismos de emisión de un OLED

Un dispositivo OLED se define como un arreglo de una o varias capas de compuestos orgánicos dispuestos entre dos electrodos (Chamorro *et al.*, 2008), como se muestra en la [figura 2](#). Este modelo apareció con el primer dispositivo electroluminiscente orgánico propuesto por Tang (Tang y

[Vanslyke, 1987](#)). Así, un dispositivo OLED básico está conformado por tres capas orgánicas: HTL, EML y ETL en las que cada una desempeña un rol en el dispositivo. La capa HTL (acrónimo de Hole Transport Layer) se caracteriza por presentar una conductividad relativamente alta para los huecos y se usa para transportar los huecos desde el ánodo a la capa emisora EML (acrónimo de Emission Layer). La capa ETL (acrónimo de Electron Transport Layer) se caracteriza por presentar una conductividad relativamente alta para los electrones y se usa para transportarlos desde el cátodo a la capa emisora. En la capa EML se generan los excitones (a partir de electrones y huecos inyectados), que luego recombinan emitiendo radiación.

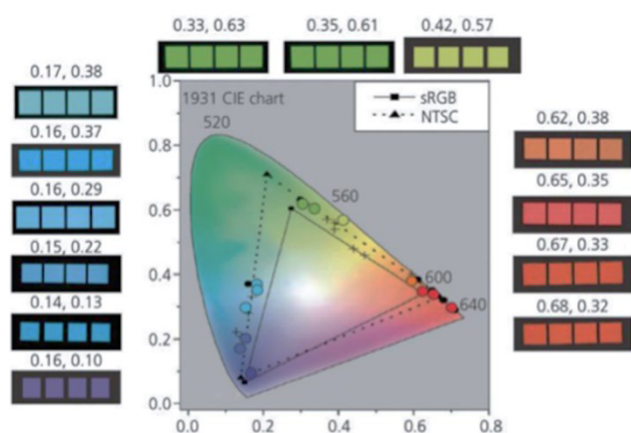


Figura 1. Trazado coordenadas CIE

Fuente: Forrest (2020)

La operación del dispositivo que se muestra en la [figura 2](#) se describe a partir de la aplicación de una diferencia de potencial (V) sobre los contactos 1 (ánodo transparente) y 2 (cátodo). Desde ellos, portadores de carga libre (huecos y electrones) son inyectados hacia la capa emisora moviéndose por saltos (hopping). En la capa emisora se produce la unión del par electrón-hueco generando un excitón. Con la formación de los excitones se termina el proceso con el decaimiento radiativo de los mismos produciendo luz que es reflejada desde el contacto 2 y emitida a través del contacto 1 ([Burgos, 2019](#)). Como ánodo normalmente

se usa óxido de indio y estaño (ITO) ([Dang et al., 2017](#); [Mahdiyar y Fadavieslam, 2020](#)) y para el cátodo se usan metales como aluminio (Al), plata (Ag), calcio (Ca), etc. ([Song et al., 2020](#); [Xie et al., 2020](#)).

La *arquitectura* de un dispositivo de triple capa, como el representado en la [figura 2](#), se define como: C1/HTL/EML/ETL/C2, siendo C1 y C2 los electrodos utilizados. A modo de ejemplo, si un dispositivo utiliza en C1 el ITO, en HTL el NPB, en EML el CBP dopado con Ir (iridio), en ETL el TPBi y en C2 Al (aluminio), la *arquitectura* se define como: ITO/NPB/CBP:Ir/TPBi/Al. En este caso, en la capa EML el CBP se conoce como anfitrión y el complejo de iridio como el huésped.

Mecanismos de emisión del OLED

Otro de los aspectos que se resaltan en el desarrollo de los OLED es el tipo de emisión, que si bien no están del todo definidos para resolver el comportamiento final de un dispositivo electroluminiscente orgánico, son los que han permitido clasificar la evolución de los OLED como de primera, segunda y tercera generación ([Pode, 2020](#)).

Mecanismo de emisión por fluorescencia

La fluorescencia se presenta en ciertos compuestos orgánicos como los hidrocarburos poliaromáticos o heterociclos, que comúnmente se agrupan en los fluoróforos. Estos compuestos al recibir una excitación producen la transición de portadores de carga de un nivel de menor energía (S_0) a un nivel superior de energía (S_1), como se muestra de manera esquemática en la [figura 3\(a\)](#).

Un primer paso consiste en la excitación de la molécula por causa de una fuente externa. Con la excitación en mención, las moléculas pasan del estado base (S_0) al estado excitado electrónico singlete S_1 . Una vez que las moléculas están en el estado electrónico S_1 , tardan un tiempo (del orden de 1 a 10 ns), cuando ocurren dos procesos: a) se disipan parcialmente, de modo que retornan al estado base S_0 y b) otras moléculas

pueden dispersarse a otro estado de menor energía pero diferente al estado S_0 , como por ejemplo al estado de energía triplete T_1 , como se evidencia en la [figura 3a](#). Ambos procesos ocurren con el fin de tener un estado de relajación en S_1 ([Duan, 2019](#); [Wiederschain, 2011](#)).

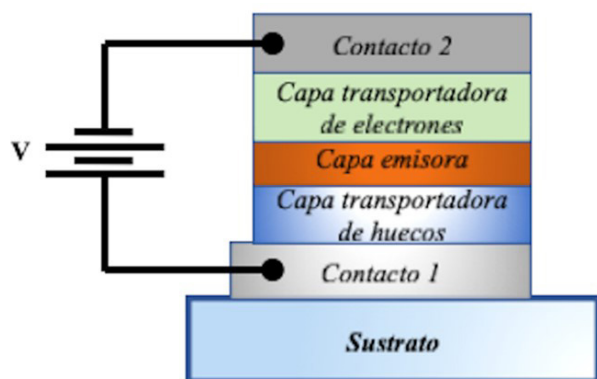


Figura 2. Estructura dispositivo OLED

Las moléculas que retornan al estado S_0 son solo el 25 % del total en estado excitado y solo esa fracción de excitones contribuye a la emisión ([Xue et al., 2020](#)), ya que el restante 75 % se considera perdido para emisión por regla de selección cuántica de espín ($\Delta s = 0$), que prohíbe las transiciones del estado singlete al estado triplete y viceversa. Por tanto, la IQE (acrónimo de Internal Quantum Efficiency) máxima posible solo puede ser del 25 % ([Forrest, 2020](#)).

Mecanismo de emisión por fosforescencia

Con este mecanismo de emisión se lograron los OLED de segunda generación ([Pode, 2020](#)) caracterizándose porque la IQE del dispositivo alcanza el 100 %, debido a que se aprovecha el otro 75 % de los excitones que no tenían permitida la emisión radiativa, por tanto, la emisión del OLED mejora al ser comparada con el mecanismo de fluorescencia ([Baldo et al., 1998](#); [Xue et al., 2020](#)). Una de las particularidades que posee la fosforescencia es que se logra en compuestos que contienen átomos de Z grande como el iridio y las tierras raras, con los que se logra romper la prohibición cuántica.

La [figura 3\(b\)](#) describe de manera esquemática el comportamiento del mecanismo de emisión por fosforescencia. Esta emisión debe cumplir con dos procesos: el primero es el llamado cruce intersistema (ISC, acrónimo de Intersystem Crossing), en el cual los excitones en el estado singlete S_1 pasan al estado de menor energía triplete T_1 ; y el segundo proceso es en el que se presenta el decaimiento radiativo de $T_1 \rightarrow S_0$, como lo muestran las flechas de color azul en la [figura 3b](#) ([Zhan et al., 2019](#)). De esta forma se logra una IQE del 100 % en los excitones generados dentro del dispositivo, lo cual repercute de manera positiva en el comportamiento del OLED si se compara con el mecanismo de fluorescencia.

Una de las desventajas de diseñar los OLED por medio de dicho proceso es la falta de nuevos materiales sumando que, al usar metales pesados como el iridio, sus costos son altos y, por ende, en términos industriales pierde su atractivo comercial ([Baldo et al., 1998](#); [Prajapati et al., 2020](#); [Zhan et al., 2019](#)) y así mismo se aleja de los nuevos discursos de tecnologías amigables con el medio ambiente.

Mecanismo de emisión TADF

La tecnología más reciente de los OLED se basa en el mecanismo de emisión fluorescente retardada por activación térmica, más conocida como emisión TADF (acrónimo de Thermally Activated Delayed Fluorescence), o mecanismo de tercera generación ([Pode, 2020](#)), propuesto por el grupo de investigación de Adachi en 2012 ([Uoyama et al., 2012](#)). El descubrimiento de la emisión TADF ha potenciado otros horizontes en el desarrollo de los OLED, debido a la disminución de costos de fabricación, ya que el mecanismo TADF se basa en el uso de materiales a base de carbono como el 4CzTPN-Me, sin la inclusión de los costosos elementos pesados de los compuestos fosforescentes usados en los dispositivos de segunda generación descritos anteriormente. Además, podemos enunciar otros valiosos aportes de la investigación mencionada, como: a) los dispositivos que utilizan materiales TADF también

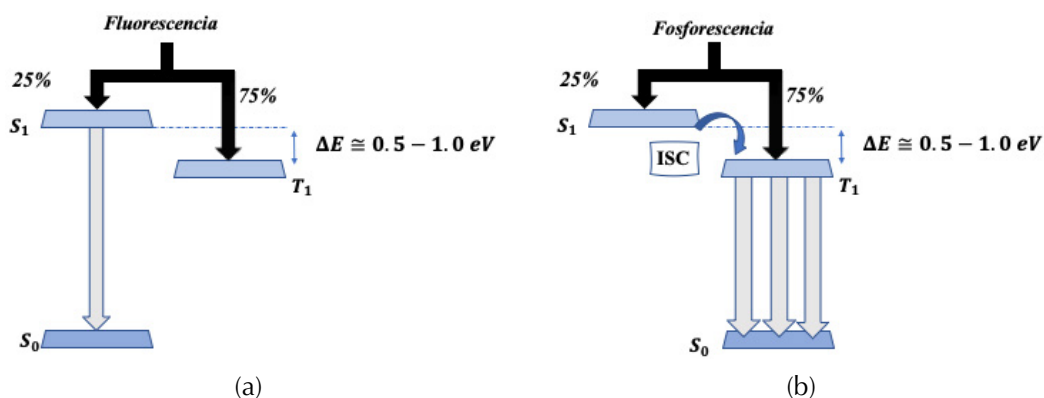


Figura 3. (a) Mecanismo de emisión por fluorescencia, (b) Mecanismo de emisión por fosforescencia

pueden alcanzar una IQE del 100 %, b) para la emisión por TADF es necesario que la diferencia de energía (ΔE) entre los estados energéticos S_1 y T_1 sea del orden de los milielectronvoltios (meV) para que la activación térmica tenga lugar en condiciones de temperatura ambiente, convencional para el funcionamiento de los dispositivos OLED (ver figura 4), c) los materiales TADF, al ser sintetizados desde compuestos orgánicos, prevén costos de fabricación más bajos respecto a los materiales fosforescentes que incluyen las tierras raras, lo que conlleva a tener expectativas positivas a nivel industrial no solo por costos de fabricación, sino porque los materiales de compuestos orgánicos son más amigables con el medio ambiente.

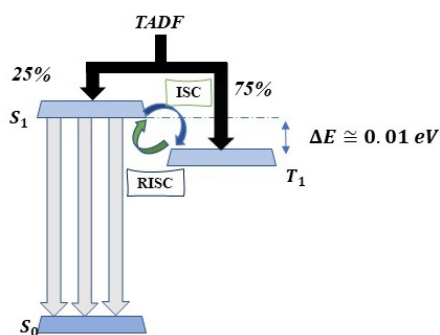


Figura 4. Mecanismo de emisión por TADF

La figura 4 muestra dos procesos que suceden a nivel interno en el dispositivo OLED, uno es el ISC y otro el proceso denominado cruce intersistema

invertido (RISC) (acrónimo de Reverse Intersystem Crossing), que consiste en el paso invertido del excitón desde el estado triplete al estado singlete (flecha verde en figura 4). En el proceso TADF el dispositivo OLED se activa por un campo eléctrico externo (generado por un voltaje V como se muestra en la figura 2), que da lugar a la inyección de electrones y huecos desde los respectivos electrodos. Estos portadores de carga se recombinan internamente en la capa EML formando excitones S_1 y T_1 . Luego, por activación térmica los excitones T_1 saltan al estado S_1 (proceso RISC), desde donde decaen radiativamente a S_0 . El proceso de transferencia del estado T_1 al S_1 sucede con un retardo del orden de ns a μs . Por tanto, a la radiación emitida posteriormente desde $S_1 \rightarrow S_0$ se le conoce como fluorescencia retardada (Forrest, 2020).

De acuerdo con Kim y Kim (2018), la figura 5 muestra un resumen de los resultados de los mecanismos de emisión en los últimos 30 años en el desarrollo de los OLED, en los que se puede aseverar que los materiales con propiedades fosforescentes o TADF son los que mejores resultados muestran en cuanto a eficiencias cuánticas externas (EQE) de los dispositivos OLED cuando están en funcionamiento.

Sistema anfitrión-huésped

Tanto para la emisión fosforescente como TADF normalmente se usan dos compuestos en la capa

EML. Uno sirve de matriz o anfitrión y el otro (que contiene el átomo pesado o una molécula para TADF) actúa como huésped. Cuando una molécula anfitriona se excita desde su estado fundamental pueden ocurrir dos cosas: liberar esta energía por recombinación radiativa o no radiativa o, en presencia de una molécula huésped adecuada, transferirla a esta. En la última posibilidad, el proceso de transferencia puede realizarse por medio de los mecanismos conocidos como de Förster, de Dexter o de transferencia radiativa de energía. De esta manera, para que el sistema anfitrión-huésped sea eficiente, se deben considerar varios factores, como la compatibilidad de fase de ambos, la agregación de las moléculas, los niveles de energía respectivos y la alineación de los orbitales (Chamorro *et al.*, 2008). Tras diversas investigaciones en el tema y en la teoría de transferencia de electrones, se asume que la brecha de energía del huésped debe estar contenida dentro de la brecha del anfitrión para favorecer el transporte de huecos y electrones entre ellos (Jankus, Winscom y Monkman, 2009). Además, para que haya una transferencia de energía completa de anfitrión a huésped se necesitaría que la energía

de los estados excitados del anfitrión fuera mayor que la del estado excitado emisor del huésped. Esto mismo es aplicable a los estados excitados triplete. La figura 6 muestra la relación de los niveles de energía en sistemas anfitrión-huésped fosforescente.

Para una lectura adecuada, la notación S_1^A indica el primer estado excitado de singlete del anfitrión (A). Análogamente, S_1^H hace referencia al huésped (H). De manera similar se da la identificación de los estados triplete.

La transferencia de energía desde el estado singlete al triplete es eficiente si hay un solapamiento entre el espectro de emisión del anfitrión y el de absorción del huésped. Además, como se observa en la figura 6, para obtener una transferencia eficiente de energía desde el estado triplete al base S_0 (fosforescencia), el estado excitado del anfitrión debe tener un valor más alto que el del estado excitado huésped (Chamorro *et al.*, 2008).

Materiales para la emisión de color rojo

Tanto en materiales fosforescentes como fluorescentes la literatura muestra una amplia gama de

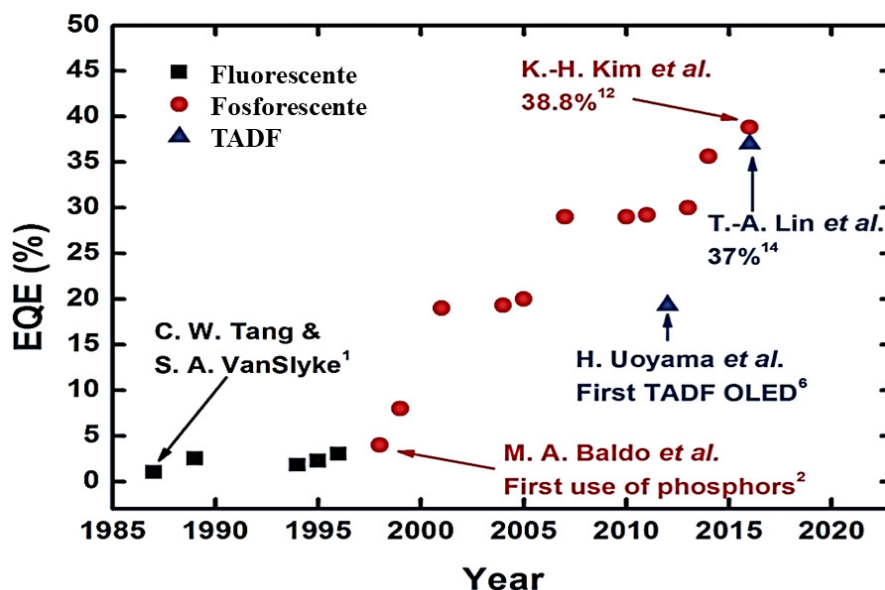


Figura 5. Eficiencia cuántica externa en relación con el mecanismo de emisión

Fuente: modificado de Kim y Kim (2018)

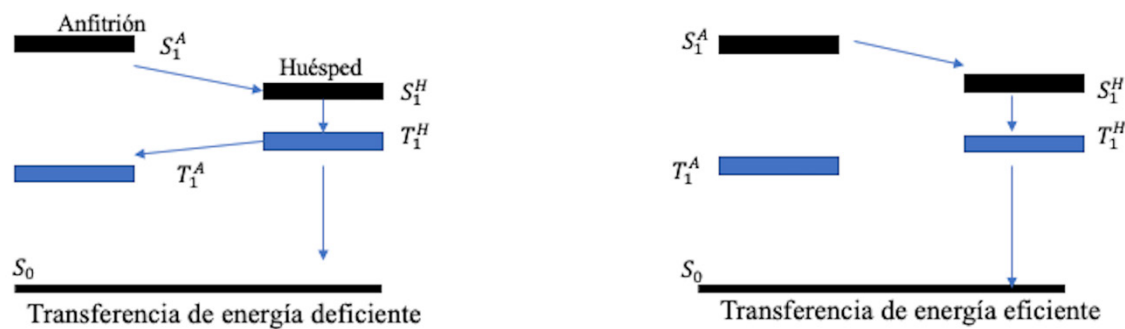


Figura 6. Sistema anfitrión-huésped

compuestos que permiten la emisión en el rango del rojo (Prajapati *et al.*, 2020). Sin embargo, aquí se abordarán dos materiales emisores del color rojo, usados en aplicaciones OLED: Ir(piq)₂(acac) y DCJTB. La selección de solo dos materiales entre los muchos que se encuentran en la literatura se debe a que ellos forman parte de los más citados para los sistemas anfitrión-huésped (Prajapati *et al.*, 2020). Como el comportamiento óptico y eléctrico de los OLED depende en cierta medida de los materiales emisores (Wei *et al.*, 2018), en los siguientes párrafos describiremos algunas de sus características más relevantes.

Según recientes investigaciones, la mejora de la calidad de los dispositivos OLED se ha basado en cuatro pilares: 1) mejorando diseños para aumentar la generación de la luz al interior del dispositivo, 2) mejorando diseños de la extracción de la luz al exterior, 3) mejorando técnicas experimentales de extracción de luz interna y externa simultáneamente y 4) controlando la orientación molecular del compuesto orgánico respecto al sustrato (Jou *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2013; Youn *et al.*, 2015). El control de esta última en el compuesto metalorgánico Ir(piq)₂(acac) ha permitido el logro de altas eficiencias cuánticas externas (EQE) en OLED rojos (Kim y Kim, 2018; Lampe *et al.*, 2016). Además es un material con buena estabilidad térmica (Hu *et al.*, 2019b). Dichas características, de acuerdo con las investigaciones de Bhatnagar (2018), Chamorro *et al.* (2008) y Duan (2019), determinan la capacidad que tiene

un material para ser eficiente en la electroluminiscencia orgánica. La figura 7 resume algunas propiedades del Ir(piq)₂(acac).

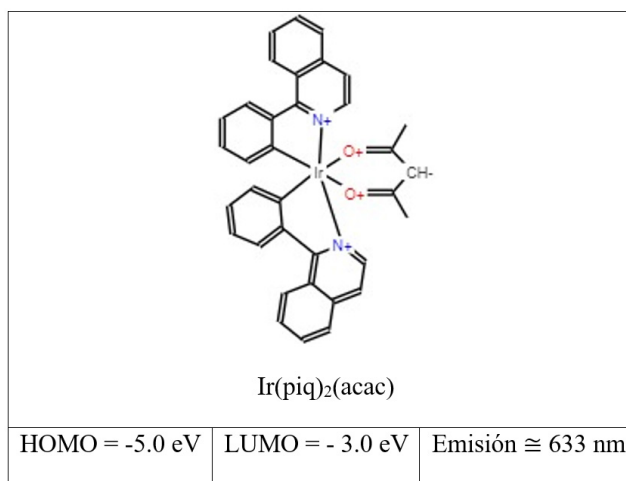


Figura 7. Propiedades del Ir(piq)₂(acac)

La Tabla 1 resume investigaciones en las que se ha trabajado con el Ir(piq)₂(acac) para emisión de color rojo. Cabe destacar que los compuestos mostrados en la tabla I se pueden adquirir comercialmente a través de empresas como Ossila (s.f.) y Sigma-Aldrich (s.f.), entre otras.

Jeon *et al.* (2009) demostraron que la transferencia de energía en el sistema anfitrión-huésped (mezcla de una pequeña cantidad de material fosforescente altamente luminiscente (huésped) dentro del material mayoritario de la capa ETL (anfitrión)) es alta para bajas concentraciones del material huésped emisor. Con la arquitectura

desarrollada (ITO/DNTPD(40nm)/Bebq₂:Ir(ph-q)₂acac/LiF/Al(100nm)) lograron un voltaje de encendido de 3,7 V y una EQE del 21 %. Un valor similar de EQE fue reportado por [Su et al. \(2013\)](#), pero usando derivados del bis(indoloxalino). Uno de los inconvenientes que muestra esta investigación es la cantidad de capas que posee el diseño del dispositivo, pues a mayor número de capas mayor es la cantidad de variables a controlar, lo que repercute negativamente en el procesado de fabricación del dispositivo en cuanto al control de su calidad final a nivel industrial.

[Lampe et al. \(2016\)](#) estudiaron la eficiencia cuántica externa (EQE) en el material Ir(piq)₂(acac) en función de la orientación molecular (momento de dipolo) respecto al sustrato mediante dos técnicas experimentales diferenciadas. Al final, concluyeron que el Ir(piq)₂(acac) depositado por la técnica experimental de evaporación térmica en alto vacío, el material mantiene una orientación horizontal del momento de dipolo respecto al sustrato, lo cual mejora el comportamiento de las eficiencias cuánticas. Mientras que al realizar las mediciones sobre capas depositadas por procesos de solución química se encontró aleatoriedad del momento dipolar de las moléculas e incluso orientación vertical respecto al sustrato, lo cual puede estar relacionado con la temperatura de depósito. Los resultados fueron modelados a través de estudios indirectos del momento dipolar de transición. Se definió el parámetro de orientación Θ como la relación entre la energía radiada por los momentos dipolares de transición alineados verticalmente y la potencia radiada total. El caso ideal de una

alineación horizontal se espera con un valor de $\Theta = 0,0$ y de orientación vertical de $\Theta = 1,0$. El estudio encontró un valor de $\Theta = 0,33$ siguiendo la ecuación 1.

$$\Theta = \frac{\sum_i a_i \sum_j b_j p_{z,i,j}^2}{\sum_i a_i \sum_j b_j \left| \vec{p}_{ij} \right|^2} \quad \text{ecuación 1}$$

Donde a_i representa la contribución relativa de las diferentes moléculas usadas en el dispositivo, b_j describe la contribución relativa del momento dipolar de transición j -ésimo, \vec{p}_{ij} , en la i -ésima molécula y $\vec{p}_{z,i,j}$ la componente vertical del vector momento dipolar de transición.

En la [Tabla 1](#), los últimos autores ([Hu et al., 2019a](#); [Bhatnagar, 2018](#)) muestran que, con el uso de los materiales anfitrión CBP y mCP, se logra una alta luminiscencia. Aun así, los autores proponen otros materiales que son sintetizados por los estudios, con los que logran mejoras en la eficiencia cuántica externa del dispositivo, obteniendo valores cercanos al 23 %. En contraste a lo mencionado, la propuesta de [Bhatnagar \(2018\)](#) se enfatiza solo en la técnica de *spin-coating*, mencionando que el control de la concentración del Ir(piq)₂(acac) en el caso del emisor rojo debe ser estudiado de manera más detallada, pues los resultados que describen en su investigación solo tuvieron en cuenta cuatro concentraciones diferentes, ya que su principal objetivo era el de obtener luz blanca sin entrar en detalle con la concentración óptima.

Tabla 1. Configuraciones anfitrión-huésped para emisión en el color rojo con Ir(piq)₂(acac)

Huésped	Anfitrión	Referencia
Ir(piq) ₂ (acac) 1 wt %	Bebq ₂ (50 nm)	Jeon et al. (2009)
Ir(piq) ₂ (acac) 4 wt %	CBP-NPNPB (30 nm)	Su et al. (2013)
Ir(piq) ₂ (acac) (6-8 wt %)	NPB (15-30 nm)	Lampe et al. (2016)
Ir(piq) ₂ (acac) (2-15 wt %)	CBP (30 nm)	Bhatnagar (2018)
Ir(piq) ₂ (acac) 10 wt %	mCP (30 nm)	Hu et al. (2019a), Song et al. (2019)

Por último, los avances en los materiales emisores rojos a base de iridio (Ir) hoy en día siguen vigentes en las investigaciones y aplicaciones OLED, tanto en sistemas híbridos de emisión (Pode, 2020) como en los emisores RGB (Bhatnagar, 2018). Así mismo, a través de síntesis química han mejorado la optimización del material y por ende el mejoramiento del comportamiento óptico y eléctrico de los dispositivos OLED (Baek et al., 2020; Wu et al., 2021).

El segundo compuesto orgánico que se referencia en el presente artículo es el DCJTB, que pertenece a los materiales con propiedades fluorescentes (Kim et al., 2015). Este también presenta un comportamiento óptimo en los sistemas anfitrión-huésped (Chen et al., 2000; da Luz de Sousa et al., 2019; Zhang et al., 2001) (Figura 8).

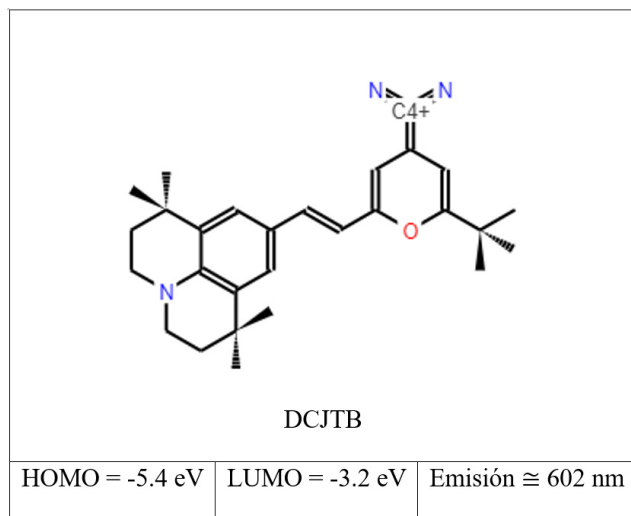


Figura 8. Propiedades del DCJTB

La investigación de Zhao et al. (2015) consistió en el diseño de un sistema anfitrión huésped con un exciplexo de fluorescencia retardada como anfitrión y un dopante fluorescente como huésped (Figura 9). Como material fluorescente usaron DCJTB y como exciplexo de fluorescencia retardada 4,4',4''-tris(N-carbazolyl) triphenylamine:2,4,6-tris(3-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine (TCTA:3P-T2T), en el que los portadores inyectados forman excitones triplete T_1 que luego saltan al estado singlete S_1 por cruce intersistema

invertido (RISC). Posteriormente, los excitones del singlete del exciplexo anfitrión saltan al singlete del huésped desde donde finalmente se presenta la emisión por fluorescencia. Se concluyó que la combinación del DCJTB con el material de fluorescencia retardada mejoró la emisión del color rojo respecto a trabajos anteriores a 2015 en los que solo se usaba el material fluorescente DCJTB, lográndose una mayor EQE de 10,15 % y un valor de voltaje de encendido de 2,17 V.

Tabla 2. Configuraciones anfitrión-huésped para emisión en el color rojo con DCJTB

Huésped	Anfitrión	Referencia
DCJTB x: (15 nm)	TCTA:3P-T2T (8 nm)	Zhao et al. (2015)
DCJTB 0.5-12 wt % 30 nm	TCTA:B4PYMPM (50 nm)	Kim et al. (2015)
DCJTB 0.5-12 wt %	Alq ₃	
DCJTB	Alq ₃	Wang et al. (2019)
DCJTB	Alq ₃ (30 nm)	Sharma et al. (2020)

Kim et al. (2015) se enfocaron en cómo la orientación y la concentración del emisor influyen en el comportamiento de la emisión del dispositivo. En tal sentido, describieron que el DCJTB posee una orientación horizontal en su momento de dipolo y no varía de manera considerable para el método de evaporación térmica en alto vacío. En términos de la concentración del material DCJTB, se mostró que en la medida que se tiene mayor concentración, el pico de emisión se localiza en aproximadamente 610 nm, mientras que en bajas concentraciones disminuye a 590 nm y difiere del color rojo puro (Figura 1). Usando TCTA:B4PYMPM y Alq₃ como materiales anfitriones, se encontró que los mejores resultados se presentan con el material TCTA:B4PYMPM.

Wang et al. (2019) no se centraron en caracterizar los parámetros óptimos del DCJTB, pero sí demostraron que se podrían hacer contactos ultradelgados de Cu (cobre) que mejoraran el comportamiento de un OLED. Su deducción se establece porque a una baja rugosidad del Cu el transporte de carga es mejor que la presentada con

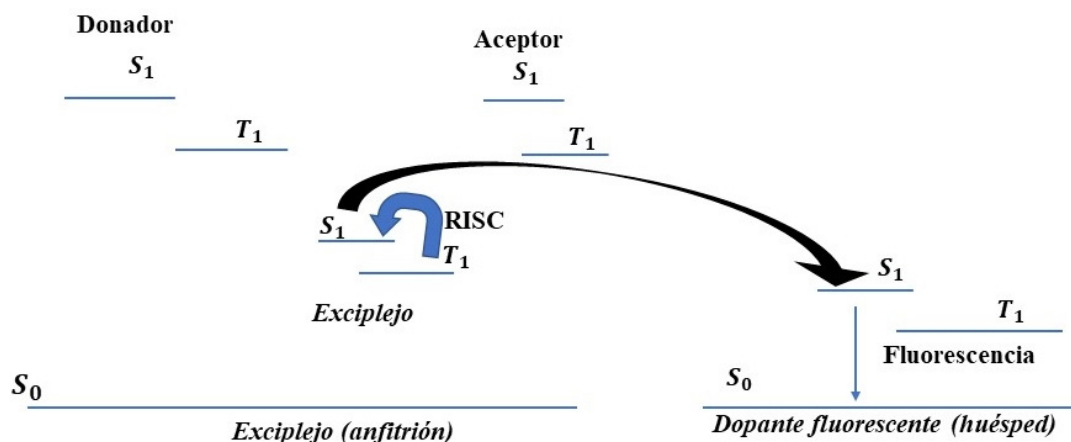


Figura 9. Excíplejo en la configuración anfitrión-huésped

Fuente: modificado de Zhao *et al.* (2015)

configuraciones Cu/MoO₃ e ITO/MoO₃ y esa mejora en el transporte de carga, según Wang *et al.* (2019), se debe al efecto óptico de microcavidad en medio del ánodo y el cátodo.

Sharma *et al.* (2020) trataron de comprender el comportamiento de los excitones en la capa transportadora de electrones y la capa emisora, a través de las curvas características de I - V , el factor de Purcell y el modelo de Holstein. Ambos modelos fueron simulados y encontraron que para el diseño del dispositivo ITO/NPB/Alq₃:DCJTB/Alq₃/Ag, la mejor emisión se obtiene en el rango de 565 nm (amarillo/naranja) y un voltaje de operación de 4 V.

Otra de las investigaciones en los OLED consiste en aumentar la electroluminiscencia del dispositivo. Para lograrlo se han utilizado materiales con propiedad TADF (Liu *et al.*, 2017) como sensibilizador, los cuales se dopan con un emisor fluorescente dentro del sistema anfitrión-huésped —llamados codopados como referencian Liu *et al.* (2017)— en los que la combinación de los compuestos orgánicos DCJTB:mCP ha sido investigada con el fin de aumentar la electroluminiscencia en dispositivos OLED y la optimización de mecanismos de emisión TADF (Qu *et al.*, 2020). De manera análoga, el DCJTB ha sido utilizado para las arquitecturas con aplicaciones en emisores de color blanco (Li, 2021).

Las investigaciones tendientes a la búsqueda de emisores de alta eficiencia en el rojo continúan en la actualidad y es un tema todavía abierto, pues tiene muchos aspectos por abordar que pueden permitir mejorar aún más la calidad de este tipo de dispositivos.

Conclusiones

La revisión del estado actual de dispositivos emisores de luz basados en compuestos semiconductores orgánicos indica que este tipo de dispositivos funcionan mediante tres mecanismos diferentes de emisión como son la fluorescencia, la fosforescencia o la fluorescencia retardada activada térmicamente. Mientras que la primera sucede en tiempos del orden del nanosegundo, la segunda y tercera suceden en tiempos mayores que pueden sobrepasar el microsegundo. La búsqueda continua de dispositivos más eficientes y duraderos ha permitido el desarrollo de nuevos materiales y arquitecturas de dispositivo, como se ejemplifica con el caso de emisores rojos, tanto para lograr emisión fluorescente como fosforescente y TADF. Lo anterior ha contribuido a que a la fecha se haya logrado el desarrollo de dispositivos emisores en el rojo con eficiencias cuánticas internas del 100 % al usar configuraciones tipo

anfitrión-huésped en las capas emisoras, como se detalló con los compuestos DCJTb e Ir(piq)₂(acac). Sin embargo, hay aspectos por mejorar, ya que la eficiencia cuántica externa lograda no sobrepasa el 25 % y por tanto el tema del desarrollo de dispositivos más eficientes continúa activo, pues todavía se tiene un margen amplio susceptible de mejora.

Referencias

- Baek, S.-Y., Kwak, S.-Y., Kim, S.-T., Hwang, K. Y., Koo, H., Son, W.-J., Choi, B., Kim, S., Choi, H., Baik, M.-H. (2020). Ancillary ligand increases the efficiency of heteroleptic Ir-based triplet emitters in OLED devices. *Nature Communications*, 11(1), e16091. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16091-1>
- Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., Forrest, S. R. (1998). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 395, 151-154. <https://doi.org/10.1038/25954>
- Bender, V. C., Marchesan, T. B., Alonso, J. M. (2015). Solid-state lighting: A concise review of the state of the art on LED and OLED Modeling. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 9(2), 6-16. <https://doi.org/10.1109/MIE.2014.2360324>
- Bhatnagar, P. K. (2018). Organic light-emitting diodes—A review. In Khan, Z. (ed.) *Nanomaterials and Their Applications. Advanced Structured Materials*, vol. 84. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6214-8_10
- Burgos, V. (2019). *Análisis de propiedades morfológicas y ópticas de capas orgánicas transportadoras de huecos* [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional de Colombia, Colombia
- Chamorro Posada, P., Martín Gil, J., Martín Ramos, P., Navas Gracia, L. M. (2008). *Fundamentos de la tecnología OLED*. Universidad de Valladolid. Instituto de Estudios de Iberoamérica y Portugal. <https://doi.org/10.13140/2.1.4555.8721>
- Chen, C. H., Tang, C. W., Shi, J., Klubek, K. P. (2000). Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq₃ hosted electroluminescence. *Thin Solid Films*, 363(1-2), 327-331. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01010-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01010-X)
- da Luz de Sousa, I., Farias Ximenes, V., de Souza, A. R., Morgon, N. H. (2019). Solvent-induced Stokes' shift in DCJTb: Experimental and theoretical results. *Journal of Molecular Structure*, 1192, 186-191. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.117>
- Dang, M. T., Wantz, G., Hirsch, L., Wuest, J. D. (2017). Recycling indium tin oxide (ITO) anodes for use in organic light-emitting diodes (OLEDs). *Thin Solid Films*, 638, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.045>
- Duan, L. (2019). LEDs based on small molecules. In F. Gao (Ed.) *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*, pp. 215-304. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813647-8.00007-2>
- Forrest, S. R. (2020). *Organic Electronics: Foundations to Applications*. Oxford University Press
- He, G. (2015). Organic Semiconductor Electroluminescent Materials. In Li Y. (ed.) *Organic Optoelectronic Materials. Lecture Notes in Chemistry*, vol. 91. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16862-3_6
- Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J. M., Bräse, S. (2021). A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials*, 33(9), e5630. <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>
- Hsiang, E.-L., Yang, Z., Yang, Q., Lan, Y.-F., Wu, S.-T. (2021). Prospects and challenges of mini-LED, OLED, and micro-LED displays. *Journal of the Society for Information Display*, 29(6), 446-465. <https://doi.org/10.1002/jsid.1058>
- Hu, S., Zeng, J., Zhu, X., Guo, J., Chen, S., Zhao, Z., Tang, B. Z. (2019a). Universal bipolar host materials for blue, green, and red phosphorescent OLEDs with excellent efficiencies and small-efficiency roll-off. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(30), 27134-27144. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06995>
- Hu, Y.-X., Xia, X., He, W.-Z., Tang, Z.-J., Lv, Y.-L., Li, X., Zhang, D.-Y. (2019b). Recent developments in benzothiazole-based iridium(III) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent

- emitters. *Organic Electronics*, 66, 126-135. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.029>
- Jankus, V., Winscom, C., Monkman, A. P. (2009). The photophysics of singlet, triplet, and degradation trap states in 4,4'-N, N'-dicarbazolyl-1, 1'-biphenyl. *Journal of Chemical Physics*, 130(7), e7163. <https://doi.org/10.1063/1.3077163>
- Jeon, W. S., Park, T. J., Kim, S. Y., Pode, R., Jang, J., Kwon, J. H. (2009). Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs. *Organic Electronics*, 10(2), 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.11.012>
- Jou, J.-H., Kumar, S., Agrawal, A., Li, T.-H., Sahoo, S. (2015). Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(13), 2974-3002. <https://doi.org/10.1039/c4tc02495h>
- Kim, K.-H., Kim, J.-J. (2018). Origin and control of orientation of phosphorescent and TADF dyes for high-efficiency OLEDs. *Advanced Materials*, 30(42), e5600. <https://doi.org/10.1002/adma.201705600>
- Kim, S.-Y., Jeong, W.-I., Mayr, C., Park, Y.-S., Kim, K.-H., Lee, J.-H., Moon, C.-K., Brütting, W., Kim, J.-J. (2013). Organic light-emitting diodes with 30% external quantum efficiency based on a horizontally oriented emitter. *Advanced Functional Materials*, 23(31), 3896-3900. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300104>
- Kim, K.-H., Moon, C.-K., Sun, J. W., Sim, B., Kim, J.-J. (2015). Triplet harvesting by a conventional fluorescent emitter using reverse intersystem crossing of host triplet exciplex. *Advanced Optical Materials*, 3(7), 895-899. <https://doi.org/10.1002/adom.201400644>
- Lampe, T., Schmidt, T. D., Jurow, M. J., Djurovich, P. I., Thompson, M. E., Brütting, W. (2016). Dependence of phosphorescent emitter orientation on deposition technique in doped organic films. *Chemistry of Materials*, 28(3), 712-715. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04607>
- Li, Q. R., Zhao, Y., Liu, C., Zhan, H., Cheng, Y., Li, W. (2021). Efficient triplet harvest for orange-red and white OLEDs based exciplex host with different donor/acceptor ratios. *Optical Materials*, 113, e110907. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110907>
- Liu, X., Wang, S., Yao, B., Zhang, B., Ho, C.-L., Wong, W.-Y., Cheng, Y., Xie, Z. (2015). New deep-red heteroleptic iridium complex with 3-hexylthiophene for solution-processed organic light-emitting diodes emitting saturated red and high CRI white colors. *Organic Electronics*, 21, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.02.016>
- Liu, Z., Lei, Y., Fan, C., Peng, X., Ji, X., Jabbour, G. E., Yang, X. (2017). Simple-structure organic light emitting diodes: Exploring the use of thermally activated delayed fluorescence host and guest materials. *Organic Electronics*, 41, 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.010>
- Mahdiyar, R., Fadavieslam, M. R. (2020). The effects of chemical treatment on ITO properties and performance of OLED devices. *Optical and Quantum Electronics*, 52. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02378-6>
- Ossila. (s.f.). Ossila Enabling Materials Science. <https://www.ossila.com>
- Pode, R. (2020). Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133, e110043. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110043>
- Prajapati, M. J., Yadav, R. A. K., Swayamprabha, S. S., Dubey, D. K., Solanki, J. D., Jou, J.-H., Surati, K. R. (2020). Highly-efficient solution-processed deep-red organic light-emitting diodes based on heteroleptic Ir(III) complexes with effective heterocyclic Schiff base as ancillary ligand. *Organic Electronics*, 86, e105885. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105885>
- Qu, F., Jia, W., Zhu, H., Tang, X., Xu, J., Zhao, X., Ma, C., Ye, S., Xiong, Z. (2020). Enhanced electroluminescence efficiency using reverse intersystem crossing induced by the strong triplet fusion of rubrene as a sensitizer. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(17), 9451-9459. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01104>
- Sharma, G., Hashmi, S. Z., Kumar, U., Kattayat, S., Ayaz Ahmad, M., Kumar, S., Dalela, S., Alvi, P. A. (2020).

- Optical and electronic characteristics of ITO/NPB/Alq3:DCJTBA/Alq3/Ag heterostructure based organic light emitting diode. *Optik*, 223, e165572. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165572>
- Sigma-Aldrich. (s.f.). Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es>
- Song, M.-G., Kim, K.-S., Yang, H. I., Kim, S. K., Kim, J.-H., Han, C.-W., Choi, H.-C., Podo, R., Kwon, J. H. (2020). Highly reliable and transparent Al doped Ag cathode fabricated using thermal evaporation for transparent OLED applications. *Organic Electronics*, 76, e105418. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105418>
- Song, W., Gao, L., Zhang, T., Huang, J., Su, J. (2019). [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine based host materials for high-performance red PhOLEDs with external quantum efficiencies over 23%. *Journal of Luminescence*, 206, 386-392. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.006>
- Su, T.-H., Fan, C.-H., Ou-Yang, Y.-H., Hsu, L.-C., Cheng, C.-H. (2013). Highly efficient deep-red organic electrophosphorescent devices with excellent operational stability using bis(indoloquinolyl) derivatives as the host materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(33), 5084-5092. <https://doi.org/10.1039/c3tc30823e>
- Tang, C. W., Vanslyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492, 234-238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>
- Wang, Y., Li, X., Duan, Q., Liu, X., Yan, G., Ma, D. (2019). High-performance red organic light-emitting diodes with ultrathin Cu film as anodes. *Organic Electronics*, 68, 218-220. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.02.027>
- Wei, Q., Fei, N., Islam, A., Lei, T., Hong, L., Peng, R., Fan, X., Chen, L., Gao, P., Ge, Z. (2018). Small-molecule emitters with high quantum efficiency: mechanisms, structures, and applications in OLED devices. *Advanced Optical Materials*, 6(20), e512. <https://doi.org/10.1002/adom.201800512>
- Wiederschain, G. Y. (2011). The Molecular Probes handbook. A guide to fluorescent probes and labeling technologies. *Biochemistry (Moscow)*, 76(11). <https://doi.org/10.1134/s0006297911110101>
- Wu, Y., Yang, C., Liu, J., Zhang, M., Liu, W., Li, W., Wu, C., Cheng, G., Yang, Q., Wei, G., Che, C.-M. (2021). Phosphorescent [3+2+1] coordinated Ir(III) Cyano complexes in achieving efficient phosphors and their application into OLED devices. *Chemical Science*, 30. <https://doi.org/10.1039/d1sc01426a>
- Xie, J., Li, P., Ho, K., Walker, G. C., Lu, Z.-H. (2020). Effect of Ag cathode deposition rate on the performance of organic light-emitting diodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 117, e105170. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105170>
- Xue, C., Lin, H., Zhang, G., Hu, Y., Jiang, W., Lang, J., Wang, D., Xing, G. (2020). Recent advances in thermally activated delayed fluorescence for white OLEDs applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(6), 4444-4462. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03060-z>
- Yamada, T. (2021). *Displays, Next Generation Self-emitting*
- Yang, S.-H., & Huang, T.-L. (2021). High fluorescence efficiency of dual-wavelength white OLED with NPB emission and triplet annihilation. *Optical Materials*, 111, e110725. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110725>
- Youn, W., Lee, J., Xu, M., Singh, R., So, F. (2015). Corrugated sapphire substrates for organic light-emitting diode light extraction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(17), 8974-8978. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01533>
- Zeng, W., Zhou, T., Ning, W., Zhong, C., He, J., Gong, S., Xie, G., Yang, C. (2019). Realizing 22.5% external quantum efficiency for solution-processed thermally activated delayed-fluorescence OLEDs with red emission at 622 nm via a synergistic strategy of molecular engineering and host selection. *Advanced Materials*, 31(33), e1404. <https://doi.org/10.1002/adma.201901404>
- Zhan, G., Liu, Z., Bian, Z., Huang, C. (2019). Recent advances in organic light-emitting diodes based on

pure organic room temperature phosphorescence materials. *Frontiers in Chemistry*, 7, e305. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00305>

Zhang, X. H., Chen, B. J., Lin, X. Q., Wong, O. Y., Lee, C. S., Kwong, H. L., Lee, S. T., Wu, S. K. (2001). A new family of red dopants based on chromene-containing compounds for organic electroluminescent devices. *Chemistry of Materials*, 13(5), 1565-1569. <https://doi.org/10.1021/cm0008664>

Zhao, B., Zhang, T., Chu, B., Li, W., Su, Z., Wu, H., Yan, X., Jin, F., Gao, Y., Liu, C. (2015). Highly efficient red OLEDs using DCJTB as the dopant and delayed fluorescent exciplex as the host. *Scientific Reports*, 5, e10697. <https://doi.org/10.1038/srep10697>

Zissis, G., Bertoldi, P. (2014). *2014 Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED)*. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport. <https://doi.org/10.2790/461054>

