

Capítulo 12

Diodos orgánicos emisores de luz (Oled) basados en el polímero conductor Poli(3,4- Etilendioxitiofeno) (PEDOT)

María de los Ángeles Vargas Hernández¹

maria_vargas@tese.edu.mx

María de la Luz Delgadillo Torres¹

ldelgadillo@tese.edu.mx

<https://doi.org/10.61728/AE20252069>



¹ Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec

Resumen

La electricidad es un factor fundamental en muchas actividades cotidianas, lo que exige una investigación continua para crear nuevas técnicas o procesos mejorados para la generación de energía eléctrica. El aumento del consumo eléctrico mundial implica un costo ambiental por el aumento de las emisiones de dióxido de carbono provenientes de diversas fuentes. El enfoque global actual en la investigación energética se centra en la reducción del consumo de energía y la minimización de las emisiones de dióxido de carbono. Estos objetivos se logran generalmente mediante el uso de fuentes de energía renovables y el desarrollo de estrategias de gestión energética eficiente. Los avances recientes en la ciencia de los materiales y la rápida evolución de los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), que poseen ventajas como bajo consumo de energía, peso ligero, amplia gama de colores y bajo precio, son considerados como dispositivos de iluminación y visualización de la próxima generación con una gama amplia de aplicaciones. Los OLED basados en polímeros conductores son flexibles, con bajo costo, fáciles de fabricar, livianos, etc. Los polímeros conductores como el poli(3,4-etilen dioxitiofeno) mezclado con nanocompuestos son utilizados como componentes orgánicos activos en estos dispositivos. La forma del dispositivo OLED y los materiales utilizados en las capas activas afectan significativamente el rendimiento del material. Este trabajo tiene como objetivo principal presentar los avances recientes de los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) basados en el polímero conductor PEDOT, considerando los desafíos y las limitaciones de las tecnologías de iluminación y visualización sostenibles.

Introducción

Actualmente, el sector energético mundial está rodeado de una incertidumbre significativa, a corto y a largo plazo. Con recursos energéticos cada vez más escasos y crecientes problemas de sostenibilidad, se sabe que el aumento del consumo energético tiene un costo ambiental. Es necesario la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y otros factores diversos que obligan a buscar nuevas estrategias energéticas innovadoras y ecológicas. En concreto, las emisiones de CO₂ procedentes del uso de energía, los procesos industriales, la quema de gas, medidas en términos de dióxido de carbono equivalente experimentaron un aumento del 0.8 % en 2022, alcanzando la asombrosa cifra de 39,3 gigatoneladas (GT) (Imán, et al., 2024). Además, se espera que el consumo mundial de energía aumente un 28 % para 2040 tomando como referencia 2015. El objetivo es que el 50 % de la electricidad provenga de fuentes renovables para 2030 (Imán et al., 2024).

Los dispositivos optoelectrónicos flexibles y transparentes son sistemas electrónicos mecánicamente deformables y elásticos con tecnología clave para la generación eléctrica futura. Estos dispositivos optoelectrónicos orgánicos tienen una ventaja sobre los dispositivos electrónicos inorgánicos convencionales en el sentido de que pueden construirse sobre sustratos transparentes y elásticos, que proporcionan una mayor flexibilidad mecánica y larga vida útil bajo varios ciclos de deformación (Ravikumar y Dangate, 2024).

Los trabajos de investigación para producir OLED con alto rendimiento en términos de luminancia, eficiencia, espectro de color y estabilidad del dispositivo, fabricación barata se enfocan en dos direcciones: 1) Diseño y síntesis de pequeñas moléculas orgánicas y polímeros que presenten mayor eficiencia cuántica en estado sólido. El énfasis es sobre el mecanismo de emisión de luz que recolecten excitones singulete y triplete con mayor eficiencia. 2) Obtener mejores diseños del dispositivo con materiales nuevos que permitan bajo voltaje de activación, elevada pureza del color y buena eficiencia (Gupta et al., 2024).

Las investigaciones en el campo de los materiales poliméricos han contribuido mucho al desarrollo de la electrónica orgánica, especialmente

en la producción de diodos orgánicos emisores de luz (OLED). Los polímeros conductores (CPs) son materiales orgánicos con características eléctricas/ópticas, al igual que los semiconductores inorgánicos y los metales (Ding et al., 2024). Además, presentan algunas características excepcionales como propiedades eléctricas ajustables, alta estabilidad física/química, facilidad de síntesis, versatilidad, ligeros, resistentes a la corrosión y son económicos. A pesar de las diversas ventajas, existen algunas deficiencias, como la baja solubilidad en todos los disolventes orgánicos comúnmente utilizados y la no degradabilidad (Ding et al., 2024). Los CPs comúnmente aplicados en la industria electrónica son: poliacetileno (PA), polianilina (PANI), polipirrol (PPy), poli(3,4-etilen dioxitiofeno) (PEDOT), poli(p-fenileno) (PPP), poli(p-fenilenvinileno) (PPV), poli(orto aminofenol) (POAP) y varios derivados de politiofeno (PT) (Ding et al., 2024; Vipu Vinayak et al., 2024). El poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) tiene una especial atención en este sector debido a su conductividad y estabilidad excepcional, especialmente para la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLED) (Zhu et al., 2024). Para superar las limitaciones que presentan los CPs en términos de su solubilidad, conductividad y estabilidad, se están modificando o mezclando con diversos nanomateriales. Estos nanocompuestos basados en CPs (CPN) constituyen un tipo distinto de materiales poliméricos avanzados (Vipu Vinayak et al., 2024).

Este trabajo presenta una breve revisión enfatizando el uso de los CP, especialmente el polímero poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLED). Se abordan aspectos como características del polímero conductor, el papel fundamental que desempeñan en la evolución de los OLED, destacando su importancia en una solución ecológica de iluminación y visualización, cuya tecnología allanan el camino para futuros avances en el campo de la energía.

Antecedentes

En 1953, Bernanose et al. observaron por primera vez la emisión de luz de una película de celulosa orgánica dopada con naranja de acridina (Mandal et al., 2024). Posteriormente, Pope et al. observaron la emisión

de luz de un solo cristal orgánico de antraceno inducida por inyección de un portador en un campo eléctrico alto (Ungur, 2018). En 1987, investigadores de Cambridge emplearon polímeros conjugados para la producción de luz (AlSalhi et al., 2011). El primer OLED basado en polímeros presentaba una eficiencia cuántica externa (EQE) del 0.05 % a un voltaje impulsado de 15 V, mientras que Kim et al. obtuvieron un OLED fluorescente verde con un 30 % de EQE (Mandal et al., 2024).

Por otra parte, Tang y VanSlyke informaron sobre los primeros diodos orgánicos emisores de luz (OLED) de primera generación basados en un emisor de fluorescencia (Gupta et al., 2024; Li et al., 2024). De acuerdo al proceso de emisión observado, se pueden dividir los emisores en primera, segunda y tercera generación, respectivamente (Yakimanskiy et al., 2024).

En los trabajos recientes se ha logrado aumentar la vida útil operativa de los OLED que emiten luz verde y roja, alcanzando un máximo de LT95 a 1000 cd/m² en los dispositivos de luz roja y verde comercializados, los cuales han superado las 20 000 h. Sin embargo, el dispositivo de luz azul tiene una vida útil muy corta de solo 450 h, requiere de una densidad de corriente mayor para alcanzar una emisión azul eficiente con una luminancia similar en intensidad que sus contrapartes verde y roja. En la mayoría de los casos, la corriente no se puede convertir completamente en luz y esta se disipa en forma de calor. Se ha confirmado que el calor y la corriente pueden causar la descomposición del compuesto orgánico (Gupta et al., 2024).

Fundamento teórico de los diodos orgánicos emisores de luz (OLED)

Dispositivos optoelectrónicos orgánicos

Las tecnologías optoelectrónicas como los diodos emisores de luz (LED), la energía fotovoltaica y el láser se han utilizado ampliamente en muchas áreas de la vida moderna, como la electrónica de consumo, la telefonía y la iluminación de estado sólido (Ravikumar et al., 2024). Debido a las propiedades únicas que distinguen a los semiconductores orgánicos (OSC)

de sus contrapartes inorgánicas, los OSC se han estudiado y empleado ampliamente en varios dispositivos eléctricos desde su inicio. Casi todos los dispositivos orgánicos son dispositivos multicapa de película delgada, como los fotovoltaicos orgánicos (OPV) y los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), que emplean capas orgánicas como capas funcionales y capas metálicas como electrodos. Por lo tanto, las interfaces entre los materiales orgánicos y el metal son esenciales para mejorar el rendimiento del dispositivo. Las pantallas OLED de matriz activa de Samsung para teléfonos inteligentes y el televisor OLED de 55 pulgadas de LG son dos ejemplos de pantallas disponibles comercialmente que utilizan tecnología OLED. Otros productos electrónicos flexibles en el mercado son las pantallas flexibles YOUM de Samsung. Estos dispositivos permiten su extensión, compresión y el estiramiento, además de la flexión, por lo que son considerados como materiales elásticos (Ravikumar et al., 2024).

La resistencia laminar (R_s) de los TCE (electrodos de conducción transparentes) y la transmitancia óptica a 550 nm (T_{550}), definida como la longitud de onda en la que la sensibilidad del ojo humano es máxima, se utilizan para caracterizar y comparar las características de los dispositivos optoelectrónicos en general (Ravikumar et al., 2024). La baja resistencia laminar (R_s) de 5-40 Ohm/sq y la alta transmitancia óptica (T_{550}) del 90 % a 550 nm del óxido de indio y estaño (ITO) lo han convertido en una opción eficaz para el TCE estándar de la industria. Lamentablemente, debido al alto costo del indio, los costosos procesos de vacío y la fragilidad mecánica de las películas de ITO estándar no son adecuados para aplicaciones optoelectrónicas de nueva generación, como pantallas flexibles, celdas solares enrollables y dispositivos electrónicos portátiles (Ravikumar et al., 2024). La flexibilidad mecánica permite que las deformaciones como torsión, plegado, arrugamiento y estiramiento se apliquen de manera indiferente a cualquier superficie curva y permita un movimiento libre. Sin embargo, obtener simultáneamente alta flexibilidad mecánica, transparencia óptica, etc. Es una tarea desafiante.

Configuraciones de dispositivos OLED

La figura 1 se muestra la estructura de un dispositivo diodo orgánico emisor de luz (OLED). Los sustratos deben cumplir con algunas características como baja penetración de oxígeno y humedad, alta transparencia óptica, baja resistividad, baja rugosidad de superficie y elevada capacidad de flexión, entre otros. Actualmente, los OLED son más estables y presentan mayor rendimiento al insertar capas multifuncionales en comparación con un sistema OLED simple. Como se observa en la Figura 1, la estructura de los OLED tiene una estructura de película delgada multicapa; contiene dos electrodos (ánodo y cátodo), una capa de inyección de huecos (HIL), una capa de transporte de huecos (HTL), una capa de emisión (EML) y una capa de transporte de electrones (ETL). Estas capas desempeñan un papel fundamental en la reducción del efecto de extinción de excitones y mejoran la tasa de recombinación (Mandal et al., 2024; Yakimanskiy et al., 2024; Kim et al., 2024).

Originalmente, los OLED básicos de polímero consistían en una sola capa orgánica. Los OLED modernos incorporan una estructura simple de doble capa o bicapa que consiste en una capa de transporte de electrones (ETL) y una capa de transporte de huecos (HTL). Estas estructuras desarrolladas de OLED mejoran la eficiencia cuántica (Mandal et al., 2024).

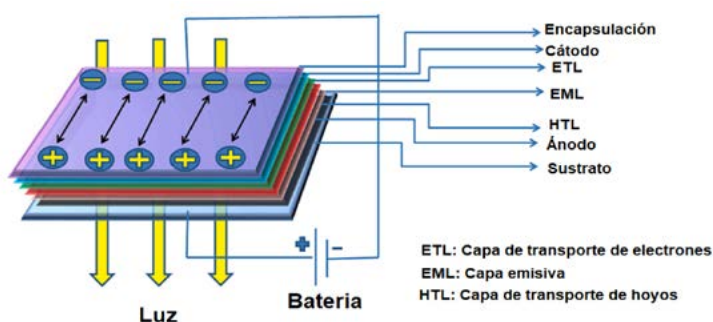


Figura 2. Esquema de una estructura multicapa OLED (Mandal et al., *Materials Science and Engineering B*, 2024)

Funcionamiento de los OLED

La electroluminiscencia es el principio de funcionamiento básico de los OLED, similar al LED. Se aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos en el momento de la operación. Los electrones se inyectan desde el cátodo en el LUMO (orbital molecular desocupado bajo) de la capa polimérica adyacente y los huecos en el nivel HOMO (orbital molecular ocupado alto), como se muestra en la Figura 3. Los electrones y huecos inyectados se combinan mediante fuerzas electrostáticas para formar un excitón cerca de la capa emisora, y se desintegran para producir luz (Mandal et al., 2024). “Cuando un átomo absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, generando una nueva configuración electrónica. Los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de mayor energía, formando diversos estados excitados de acuerdo con las diferentes configuraciones posibles. Si los electrones toman la misma orientación del spin como en el estado fundamental, el spin resultante es cero y el estado excitado es llamado singulete. Si el spin tiene un valor total igual a uno, el estado excitado se denomina triplete. Cada estado singulete excitado (E1, E2, E3, etc.) presenta un estado triplete correspondiente (T1, T2, T3, etc.). Los estados tripletes ocasionan fosforescencia porque tardan más en llegar a su estado fundamental, y los singuletes ocasionan fluorescencia. Durante las transiciones electrónicas de los sistemas luminescentes, se crean pares de electrón-hueco, que constituyen excitaciones elementales denominadas excitones, asociadas a los estados singuletes y tripletes” (Cabriaes Gómez, 2004).

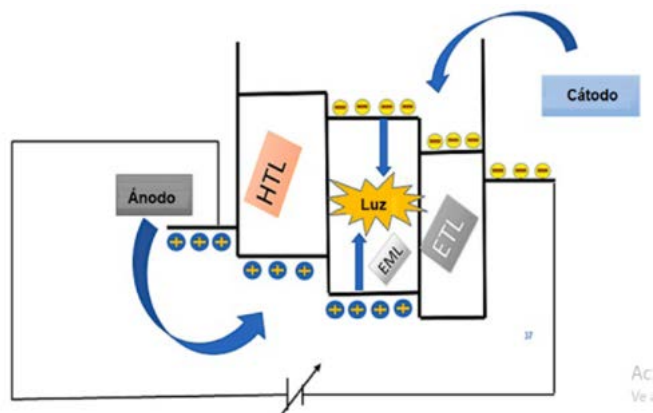


Figura 3. Diagrama del mecanismo de emisión de luz en los sistemas OLEDs (Mandal et al., Materials Science and Engineering B, 2024)

La excitación eléctrica genera excitones singlete y triplete en una proporción de 25 a 75. En el caso de la fluorescencia, solo se permite la transición emisiva de los excitones singlete al estado fundamental singlete ($S1 \rightarrow S0$) (Figura 4). Por lo tanto, se puede recolectar un máximo del 25 % del excitón. Como resultado, el límite superior de la eficiencia cuántica externa (EQE) de los OLED de primera generación que utilizan emisores fluorescentes convencionales es del 5 % sin desacoplamiento óptico adicional (Yakimanskiy et al., 2024).

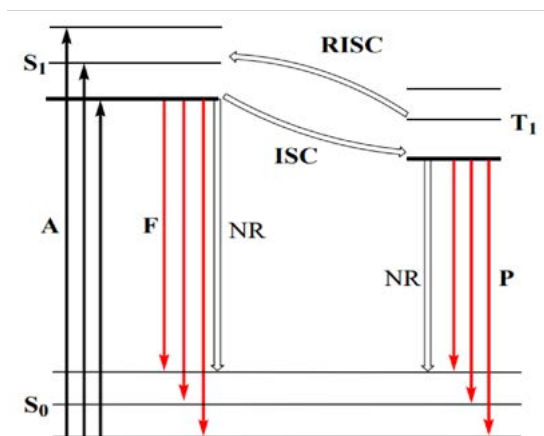


Figura 4. Diagrama de Jablonski (A-absorción, F-fluorescencia, P-fosforescencia, NR-desintegración no radiativa, ISC-cruce intersistemas, RISC-cruce intersistemas inverso) (Yakimanskiy et al. Focus Article, Mendelev Communication, 2024)

En los últimos años, se han desarrollado emisores de cuarta generación, basados en la fluorescencia retardada activada térmicamente por resonancia múltiple (MR-TADF). Los emisores TADF pueden recolectar excitones S_1 y T_1 a través de un proceso eficiente de cruce intersistema inverso (RISC) en virtud de una pequeña brecha de energía singlete-triplete (ΔE_{ST}), figura 4.

Cátodos

Los materiales utilizados para el cátodo en los OLED deben poseer una función de trabajo baja, un voltaje de umbral bajo y ser inyectores eficientes de electrones. Los materiales para los cátodos eficaces son: Ca, K y Li. Las aleaciones de metal como Mg-Ag y Al-Li, cátodos compuestos como Al-LiF o Al-CsF (Mandal et al., 2024).

Ánodos

Los materiales utilizados en los OLED como ánodos deben tener buena transparencia, buena conductividad, alta estabilidad química y alta función de trabajo. El óxido de indio y estaño (ITO) son los materiales para

el ánodo apropiados en dispositivos OLED. También se han utilizado el óxido de galio-indio (GIO), el óxido de galio-indio-estaño (GITO), el óxido de cinc-indio (ZIO) y el óxido de cinc-indio-estaño (ZITO), mostrando alta conductividad eléctrica, una transparencia óptica excepcional y una mejor función de trabajo comparada con la ITO comercial (Mandal et al., 2024).

Sustratos

Los sustratos desempeñan un papel esencial en el campo de los dispositivos optoelectrónicos, en particular en las aplicaciones de iluminación. Las propiedades ópticas son uno de los requisitos específicos y, en el caso de los OLED, debe ser un sustrato ópticamente transparente, sin asperezas y de baja rugosidad superficial. Además, el sustrato no debe liberar contaminantes y debe ser inerte a los compuestos químicos utilizados durante la preparación del OLED. Los materiales utilizados para el sustrato son: Poliimida (PI), poliéter-sulfona (PES), polietilennafталato (PEN), tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PCC), entre otros (Mandal et al., 2024).

Capa de inyección de electrones (EIL)/capa de inyección de huecos (HIL)

La principal barrera que enfrentan los portadores de carga en las interfaces de inyección de carga es la caída de potencial a través de estas capas, por lo que la inyección de portadores de carga en ambos electrodos es crucial para los OLED de alta eficiencia. Dado que los OLED son dispositivos impulsados por la corriente, la caída del potencial resulta en las pérdidas de energía y eficiencia. En ese caso, EIL y HIL ayudan a equilibrar el nivel HOMO y LUMO de los semiconductores orgánicos con los electrodos, lo que resulta en portadores de carga altos y con recombinación (Mandal et al., 2024).

Capa emisiva (EML)

La capa emisiva donde ocurre el proceso de recombinación electrón-hueco comprende moléculas orgánicas o semiconductoras. Los electrones saltan del cátodo a la capa emisiva a través del ETL, mientras que los huecos saltan del ánodo a la capa emisiva por el HTL. La emisión de luz y el color dependen de la tasa de recombinación electrón-hueco y del voltaje aplicado. La recombinación electrón-hueco está determinada por el equilibrio entre los huecos y electrones en la capa emisora. La ventaja que tienen los materiales orgánicos sobre los materiales inorgánicos es su amplia gama de colores y su elevada eficiencia de fluorescencia. El color de la luz varía según la diferencia de energía entre los estados excitados y los estados moleculares fundamentales. Hay tres tipos de materiales emisores con alta eficiencia, elevada vida útil y pureza de color: las moléculas pequeñas, los polímeros conjugados y los dendrímeros. Los materiales emisores deben poseer características tanto de transporte de electrones como de transporte de huecos, es decir, naturaleza bipolar. Los tipos de materiales aceptores o donantes (A-D) y donantes-aceptores-donantes (D-A-D) para los materiales emisores de OLED son la triazina, el triazol, el oxadiazol, el benceno sustituido y el benzotiadiazol, los cuales se utilizan como unidadesceptoras, mientras que el carbazol, la arilamina, la fenotiazina y sus derivados son donantes para las estructuras bipolares de los OLED (Mandal et al., 2024).

Los portadores de carga de los electrones y huecos provienen del cátodo y del ánodo, respectivamente, aplicando un voltaje externo. Estos portadores de carga se inyectan a las capas de inyección de electrones y huecos. Los electrones y huecos migran a través de las capas de transporte de electrones y huecos hacia la capa emisiva (EML), donde se observa la recombinación de los portadores de carga y la formación de excitones. La electroluminiscencia (EL) se produce cuando estos excitones se relajan radiativamente desde el estado excitado al estado basal. El diseño de la capa emisiva es crucial para lograr una alta eficiencia en los dispositivos OLED (Yakimanskiy et al., 2024).

Capa de bloqueo de electrones (EBL)/capa de bloqueo de huecos (HBL)

A medida que los portadores de carga llegan a los electrodos opuestos, se agotan y ya no ayudan a la carga. La recombinación da como resultado la extinción de los portadores de carga y la reducción de la eficiencia del dispositivo. Por lo tanto, para evitar que los electrones y huecos lleguen a los electrodos opuestos, se introducen las capas EBL y HBL (Mandal et al., 2024).

Capa de transporte de electrones (ETL) / capa de transporte de huecos (HTL)

El propósito de las capas de transporte en los OLED es facilitar el flujo de portadores de carga a la capa emisiva desde sus respectivos electrodos. Dado que la movilidad de los electrones y huecos de los diferentes nanocompuestos orgánicos-inorgánicos son diferente, se necesita una inyección de carga para lograr el balance entre ellos. Los niveles del orbital molecular ocupado alto (HOMO) y orbital molecular desocupado bajo (LUMO) deben coincidir con respecto a la EML. La ETL o HTL deben tener mayor movilidad de electrones y huecos para aumentar el número de cargas (Mandal et al., 2024).

Materiales para la capa de transporte de huecos (HTL)

Los materiales para HTL son aquellos que aceptan portadores de huecos con carga positiva y los transportan. Por lo tanto, los materiales con bajos potenciales de ionización y bajas afinidades electrónicas son los seleccionados. En otras palabras, los materiales transportadores de carga son donadores de electrones que transportan los huecos y facilitan la inyección de los huecos desde el ánodo a la capa emisora. Además, estos materiales desempeñan el papel de bloqueador de electrones para que no escapen de la capa emisora en los OLED, alinean los niveles de energía con los de la EML, al tiempo que minimiza la recombinación de carga ((Mandal et al., 2024; Kim et al, 2024).

Los materiales HTL deben tener las siguientes características: (i) adecuada movilidad de huecos para asegurar un balance de carga uniforme, (ii) niveles de energía HOMO (orbital molecular ocupado alto) y LUMO (orbital molecular desocupado bajo) adecuados, (iii) estabilidad térmica y morfológica alta para minimizar cambios morfológicos no deseados durante la preparación de películas (Kim et al., 2024). Debido a estas características, el número de materiales adecuados para el procesamiento en solución de un HTL es muy limitado. Recientemente, se han estudiado semiconductores de polímeros conjugados con excelente solubilidad en disolventes orgánicos y propiedades excepcionales en las películas preparadas, sin embargo, la movilidad de los huecos en los polímeros es menor comparándolos con las moléculas pequeñas. Además, los polímeros exhiben una distribución de masa molecular amplia, que reducen el rendimiento del dispositivo, lo que hace que su comercialización sea más desafiante en comparación con las moléculas pequeñas (Kim et al., 2024).

Capa de transporte de electrones (ETL)

Así como la capa HTL, la capa de transporte de electrones (ETL) se utiliza para lograr una inyección, transporte y recombinación de electrones desde el cátodo metálico a la capa emisora en los OLED. Hay diferentes clases de ETL que mejoran el rendimiento de los dispositivos, por ejemplo, moléculas pequeñas y polímeros. La capa ETL desempeña un papel en el bloqueo de huecos, aceptación y transporte de electrones. Se han desarrollado muy pocos ETM (materiales de transporte de electrones) útiles con una movilidad de electrones superior. Los ETL más utilizado es el oxadiazol (Mandal et al., 2024).

Polímeros utilizados en OLED

Los diodos emisores de luz orgánicos poliméricos (POLED) son bastante eficientes y pueden mejorarse con la combinación apropiada del polímero y un diseño adecuado del dispositivo. Para aumentar la fotoluminiscencia y rendimiento cuántico (PLQY) del polímero emisor de luz (LEP), este se modifica, mientras que el diseño de los dispositivos se mejora al

añadir una capa fina polimérica entre HTL y el LEP. Esta capa adicional se conoce comúnmente como capa intermedia o capa de imprimación. El efecto neto es que las cargas de electrones y huecos se acumulan en la interfaz de la capa intermedia del LEP, lejos del ánodo o el cátodo. De esta manera, se puede obtener un equilibrio de carga dentro de los dispositivos, maximizando la formación de excitones (pares electrón-hueco en el estado excitado) y evitando la extinción de excitones por parte del cátodo o del ánodo.

Los principales polímeros utilizados en los OLED son: Polimetilmetacrilato (PMMA), Polifenileno (PPP), Polietilendioxitiofeno (PEDOT), Polivinilalcohol (PVA), Polianilina (PANI), Polifenilenvinileno (PPV), Polifluoreno (PFO), Politiofeno (PT); son ejemplos de polímeros conductores comunes que dependen de estructuras π -conjugadas, que tienen diversos grupos funcionales y elementos (Figura 5) (Ravikumar et al., 2024).

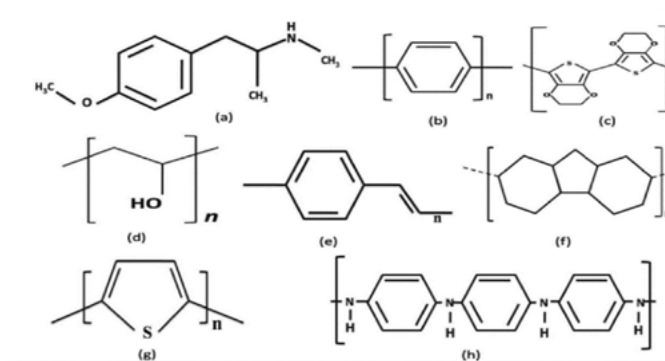


Figura 5. Estructuras de los polímeros (a) PMMA, (b) PPP, (c) PEDOT, (d) PVA, (e) PANI, (f) PPV, (g) PFO, (h) PTP

Los polímeros son moléculas grandes compuestas de múltiples unidades repetitivas conocidas como monómeros. Presentan propiedades macro y micro, incluidas características semiconductoras, ópticas y de transporte eléctrico. Estos polímeros ofrecen una gama de conductividad eléctrica que se puede lograr a través del dopaje, al tiempo que mantienen una excelente estabilidad térmica y flexibilidad mecánica. Los polímeros son bien conocidos por su amplio espectro de propiedades favorables, como

la resistencia mecánica y la viscoelasticidad (Kumar, 2024; Rayar, 2024). La presencia de enlaces simples y dobles alternados conjugados imparte sus características mecánicas. Las cadenas laterales unidas determinan la procesabilidad y solubilidad de los polímeros conductores (Thinley et al., 2023). Los polímeros conductores pueden existir tanto en estados localizados como deslocalizados, son parcialmente amorfos y cristalinos. La deslocalización de los enlaces depende en gran medida del desorden, que desempeña un papel crucial en la producción de portadores de carga como solitones, bipolarones, polarones y otras partículas responsables del cambio de una naturaleza aislante a metálica (Lima et al., 2024). En su estado prístino, la conductividad de los polímeros conjugados pasa de un comportamiento aislante a semiconductor y, esta conductividad aumenta con la concentración de dopantes. El enlace π en polímeros conjugados se autolocaliza para experimentar una excitación no lineal como polarones, bipolarones, solitones, etc. Tras el dopaje o la fotoexcitación, el polímero experimenta una transición de un régimen de excitación no lineal a un estado metálico (Lima et al., 2024). La movilidad de carga es crucial para determinar las características conductoras y ópticas de los polímeros. Los factores que determinan estas propiedades son el grado de cristalinidad y el nivel de conjugación (Liu et al, 2024).

Poli(3,4-etilen dioxitiofeno) (PEDOT)

Con estabilidad térmica y ambiental, el politiofeno y sus derivados son estudiados activamente por sus excelentes propiedades ópticas en relación con otros polímeros conductores. Las características ópticas y eléctricas de los politiofenos pueden alterarse químicamente o por dopaje. Un derivado importante del politiofeno es el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), pero es insoluble en agua, lo que constituye el principal problema. Al agregar una sustancia similar a un polielectrolito llamada polisulfonatos (PSS) a la matriz de PEDOT, se resuelve el problema de solubilidad. El PSS actúa como agente dopante y estabilizador de las cargas positivas (Rayar et al., 2024).

Algunos procesos de síntesis de los CPs son: síntesis química, síntesis electroquímica, síntesis fotoquímica, enfoque de metátesis, método de

emulsión concentrada (CEM), método de inclusión (IM), polimerización en estado sólido (SEP), polimerización de plasma (PP) y método de pirólisis (Ding et al., 2024). El PEDOT se sintetiza normalmente a gran escala a través de la polimerización química oxidativa o electroquímica del monómero 3, 4-etilendioxitiofeno (EDOT). La síntesis química del CP se produce dentro de la oxidación/reducción del monómero seguida de la polimerización. La ventaja del proceso de síntesis química es la producción en masa a un precio bajo. La polimerización química requiere de la reactividad y solubilidad de los oligómeros y del polímero con baja masa molecular (Ding et al., 2024). El uso de disolventes en la síntesis produce películas más compactas y uniformes que exhiben mayor conductividad (Marek et al., 2024). Se ha demostrado que los líquidos iónicos mejoran aún más algunas funcionalidades de la película que contiene PEDOT, por ejemplo, conductividad y electroluminiscencia. En la síntesis química se utilizan agentes oxidantes como el cloruro de hierro (III) (FeCl_3) o persulfato de amonio (APS). A diferencia de la polimerización química oxidativa, la polimerización electroquímica es impulsada por el potencial electrostático aplicado (Zhu et al., 2024; Marek et al., 2024).

Un inconveniente del PEDOT es su baja estabilidad, dando como resultado la pérdida de su eficiencia después de un determinado número de ciclos de carga y descarga. Además, los polímeros conjugados pueden degradarse rápidamente por procesos de oxidación y fotooxidación. Existen diferentes formas de solucionar este problema, como la adición de nanomateriales para promover su conductividad y la forma de preparación.

Nanocompuestos poliméricos para aplicaciones OLED

Se ha observado que los polímeros conjugados reforzados con nanocompuestos (NCP) aumentan la conductividad eléctrica y estabilidad del material anfitrión. La palabra nanocompuesto se utiliza para aquellos materiales compuestos o híbridos para los cuales el tamaño de un componente está en el rango nanométrico (Mandal et al., 2024). Los materiales de tamaño nanométrico muestran propiedades físicas interesantes

que conducen a un rendimiento único para aplicaciones OLED, lo que los hace bastante atractivos para los dispositivos optoelectrónicos. En general, un nanocompuesto tiene propiedades mejoradas en comparación con los componentes individuales, lo que permite su uso para una aplicación particular, como en tecnología portátil y electrónica flexible. El comportamiento de dichos nanocompuestos depende de parámetros de diseño como concentración, estructura, tamaño, forma, etc. (Mandal et al., 2024). En los CPN, la matriz polimérica es reforzada con diferentes materiales inorgánicos u orgánicos como nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono (CNT), grafeno y negro de carbono (Kumar et al., 2024). Los NCP se pueden obtener por diferentes métodos, con diversas formas y configuraciones como 0D (nanoesféras y nanopartículas), 1D (nanofibras, nanobarras, nanocables, nanocintas, nanocintas), 2D (nanoañillos, nanoláminas, nanodiscos, nanoclips). Estos materiales presentan mejores conductividades (Vipu Vinayak et al., 2024).

La conductividad del nanocompuesto está relacionada con la movilidad de los portadores, la estructura ordenada, morfología, grado de dopaje, tamaño y distribución del reforzante, tipo de reforzante, tipo de sustrato, interacciones entre los componentes, la orientación de la interfaz, entre otros. Por ejemplo, la morfología del polímero se puede controlar mediante la variación de parámetros como el tiempo de reacción, pH, temperatura y la concentración. Además, es importante lograr un balance entre la conductividad eléctrica y la flexibilidad mecánica del dispositivo. En consecuencia, la selección de polímeros, dopantes efectivos y procesos de dopaje son factores determinantes de desempeño del material (Rayar et al., 2024). Comprender y optimizar estos factores es fundamental para diseñar y fabricar materiales con las propiedades eléctricas y ópticas deseadas.

Propiedades electrónicas y eléctricas de polímeros conjugados

Las estructuras de bandas electrónicas de un material se utilizan normalmente para describir sus propiedades eléctricas. Los materiales se clasifican desde aislantes hasta conductores, dependiendo de la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción. Las bandas de va-

lencia y conducción se superponen, y la brecha de banda es menor para los materiales intrínsecamente conductores. Los polímeros conductores tienen enlaces conjugados en sus cadenas principales, lo que permite que los electrones se muevan. La configuración de la cadena de polímero, el material dopante y la longitud afectan significativamente la conductividad (Rayar et al., 2024).

Los polímeros puros pueden funcionar como aislantes o semiconductores y la conductividad aumenta con la concentración de dopaje. El dopaje de tipo p y tipo n produce bipolarones/polarones positivos y negativos. El polímero conductor que contiene dopantes conductores experimenta procesos redox, agregando y eliminando electrones (Ravikumar et al., 2024; Rayar et al., 2024). Cuando se produce el dopaje de tipo p, los electrones se mueven desde el orbital molecular ocupado alto (HOMO) de la cadena principal del polímero hasta la especie dopante, generando un hoyo que resulta por la escasez de electrones en la cadena principal. Sin embargo, en el caso del dopaje de tipo n, los electrones viajan al LUMO del polímero y aumentan la densidad electrónica, lo que resulta en portadores de carga que mejoran la conductividad, Figura 6.

Efectos electrocrómicos y electroluminiscentes de los polímeros conjugados

La capacidad de producir luz mediante excitación eléctrica se conoce como electroluminiscencia y tanto los semiconductores inorgánicos como los orgánicos exhiben esta propiedad. Como se muestra en la Figura 7, es necesario el movimiento de los huecos y electrones desde los electrodos correspondientes y producir el fenómeno de electroluminiscencia.

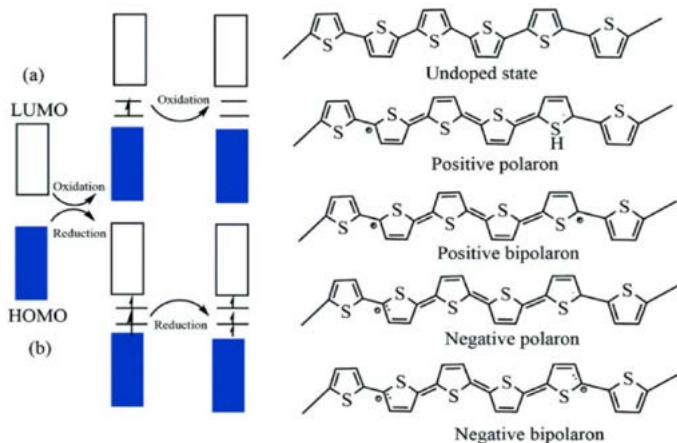


Figura 6. Perfiles de bandas electrónicas y configuraciones moleculares del politiofeno (PT) para los escenarios de dopaje de (a) tipo p y (b) tipo n (Rayar et al., *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2024)

Estas cargas opuestas se unen para generar excitones; la recombinación hace que los excitones se desintegren de forma radioactiva (Rayar et al., 2024). Los enlaces π en la cadena principal de los polímeros conjugados exhiben un comportamiento de semiconductor a metálico. Una molécula a menudo tiene un enlace simple y doble; la energía del fotón debe ser mayor que la de la banda prohibida para excitar a los electrones de los enlaces π de la cadena principal del polímero, reduciendo la brecha de energía (E_g). Los polímeros conductores emiten luminiscencia y fluorescencia a través de la transferencia de electrones desde el HOMO al LUMO. Los polímeros conductores sufren cambios ópticos debido a reacciones químicas e influencias ambientales como una tensión en la matriz del polímero y alteraciones en la planaridad. Muchos factores físicos y químicos, como las impurezas de ionización y excitación, los fonones que se encuentran en el factor de tensión del polímero, los excitones, la recombinación, etc., afectan las propiedades ópticas. Tres factores químicos distintos que afectan las propiedades ópticas son la longitud de la conjugación, la reacción topoquímica y el grado de anisotropía (Thinley et al., 2023).

Mejora en la generación de color

Los dispositivos electroluminiscentes (EL) basados en nanocompuestos poliméricos son atractivos por su bajo voltaje de funcionamiento, bajo consumo de energía, facilidad de fabricación y bajo costo. Recientemente, son utilizados en los diodos emisores de luz orgánicos blancos (Mandal et al., 2024).

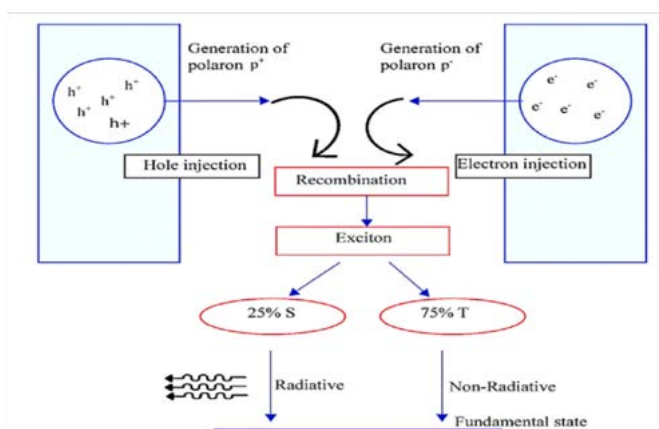


Figura 7. Efecto de electroluminiscencia del diodo del polímero conductor (Rayar et al., Nano-Structures & Nano-Objects, 2024)

Una combinación adecuada de emisiones verdes, rojas y azules puede obtener una emisión de luz blanca. Los diodos emisores de luz orgánicos blancos (OLED) han llamado mucho la atención por su posible aplicación en pantallas a todo color con la ayuda de filtros, por ejemplo, el fondo de las pantallas LCD y en fuentes de iluminación de estado sólido. Por esta razón, se tiene la idea de que la luz blanca es el color más importante en la aplicación de iluminación. Algunas estrategias para hacer el OLED blanco son a través de una estructura multicapa que consta de dos o más capas emisoras con materiales orgánicos o inorgánicos. OLED que consiste en una estructura multicapa; se pueden combinar diferentes emisiones de diferentes capas para dar el color blanco o usar diferentes técnicas, por ejemplo, dopaje para tomar la cantidad adecuada de dopantes en el mismo anfitrión, o usar el efecto de microcavidad de una capa de emisión, etc. (Mandal et al., 2024).

Tipos de OLED

Los OLED se clasifican en función de los diferentes usos, funciones y diseño. A continuación se dan algunos ejemplos (Mandal et al., 2024):

OLED de matriz pasiva (PMOLED): esta tecnología es adecuada para termostatos, electrodomésticos o aplicaciones con pantallas más pequeñas y selectivas. Consta de tiras de cátodo y ánodo perpendiculares entre sí. La intersección de las tiras de cátodo y ánodo forma un píxel desde el que se emite luz.

OLED de matriz activa (AMOLED): Contienen capas completas de cátodo, moléculas orgánicas y ánodo. La matriz activa presenta un transistor de película fina (TFT) en el que cada píxel emite luminiscencia y proporciona imágenes más sensibles en un ángulo de visión amplio. Las pantallas AMOLED se han utilizado en teléfonos inteligentes, tabletas, cámaras digitales y dispositivos portátiles, relojes inteligentes, pantallas flexibles, monitores de computadora, televisores de pantalla grande y carteles electrónicos o vallas publicitarias.

OLED transparentes (TOLED): Constan de un cátodo, un ánodo y un sustrato completamente transparentes. Se aplican en pantallas de visualización frontal, computadoras portátiles, teléfonos móviles y ventanas inteligentes.

OLED plegables (FOLED): Consisten en un sustrato flexible, ya sea plástico, metal o vidrio flexible. Son ligeros, delgados, duraderos e irrompibles. Se utilizan en la fabricación de televisores curvos, ropa inteligente, teléfonos celulares, chips integrados, receptores GPS y pantallas OLED.

LED blanco (WOLED): Son candidatos para el ahorro de energía, tienen calidad de color blanco más brillante y uniforme, con la posibilidad de ajustar el color y son más ecológicos que los dispositivos de iluminación habitual, como las bombillas incandescentes y las luces fluorescentes. Dado que consumen menos energía y son rentables, son lo suficientemente eficientes como para fabricar láminas grandes. Son ideales para la iluminación de automóviles debido a su bajo grosor, peso ligero y capacidad para mostrar un negro intenso y una luz que puede ser muy nítida. Se adaptan al plástico y otros sustratos flexibles.

LED de puntos cuánticos (QLEDs): Los puntos cuánticos son nanocristales diminutos que emiten luz cuando se excitan. Se fabrican utilizando una solución de plástico sobre un óxido de indio y estaño (ITO) utilizado inicialmente como ánodo para el LED. Los QLED se pueden hacer transparentes, muy delgados y flexibles. Estas propiedades hacen que los QLED sean fáciles de integrar en los diseños de productos portátiles. Algunos de los usos más notables hasta ahora han sido los avances en componentes láser ópticos, células solares, detectores de luz y sensores de imagen.

Duración de vida y estabilidad del dispositivo

En la tecnología emisiva (OLED), hay dos cosas importantes, es decir, la estabilidad y la duración del dispositivo, y en particular el envejecimiento de los tres colores primarios. La duración de vida del dispositivo se define generalmente como el brillo. Algunos factores afectan la duración de vida de los dispositivos orgánicos, como el aumento de la temperatura; la duración de vida cae drásticamente. Los fenómenos de degradación ocurren tanto en condiciones de funcionamiento y almacenamiento, esto da como resultado la disminución de la luminancia del dispositivo y un aumento del voltaje de trabajo con el tiempo para un valor de densidad de corriente constante (Mandal et al., 2024).

Tecnologías de fabricación para OLED

Existen varias técnicas mediante las cuales se pueden fabricar dispositivos OLED, el método específico empleado puede variar según el fabricante y el tipo de tecnología OLED utilizada. Algunos métodos de fabricación comunes son (Ravikumar y Dangate, 2024): Evaporación térmica al vacío (VTE), impresión por inyección de tinta, deposición orgánica en fase vapor (OVPD), celdas electroquímicas de emisión de luz orgánica (OLEC), enmascaramiento de material orgánico, Imágenes térmicas inducidas por láser (LITI), deposición orgánica por haz molecular (OMBD), procesamiento sol-gel, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con matriz de ranura, impresión de rollo

a rollo, impresión en huecograbado, impresión flexográfica, electrohilado, etc. El recubrimiento por centrifugación e impresión por inyección de tinta para OLED basados en polímeros proporcionan una vía prometedora para la producción en masa. Si bien la evaporación térmica al vacío produce OLED con un rendimiento excelente, los métodos basados en solución ofrecen ventajas distintivas en términos de rentabilidad, proceso de fabricación simplificado y la capacidad de cubrir grandes áreas (Li et al., 2024; Kim et al., 2024). Las técnicas basadas en solución son deseables para la fabricación eficiente de dispositivos OLED.

Conclusiones

El futuro de la tecnología electrónica es una mirada a la innovación y al desarrollo de nuevos materiales para productos con aplicaciones antes no imaginables. El atractivo de la electrónica flexible reside en la capacidad del dispositivo a adaptarse a cualquier superficie arbitraria e incorporar componentes móviles, una hazaña que sigue siendo difícil de alcanzar para la electrónica rígida convencional. Los dispositivos electrónicos flexibles no solo son utilizados para los circuitos integrados conformables reversiblemente, plegables y extensibles, sino también para pantallas portátiles. El desarrollo de la electrónica extensible impulsará la creación de sistemas robóticos con componentes blandos y móviles, allanando el camino para una tecnología robótica más versátil y adaptable. Una ruta probada para alcanzar este propósito implica el uso de polímeros conductores y sus mezclas con nanomateriales. Los polímeros conductores son ideales para aplicaciones optoelectrónicas debido a su alta conductividad, flexibilidad, capacitancia específica y tasa de transferencia de energía. Los materiales poliméricos conductores orgánicos, como el PEDOT, han demostrado ser efectivos para dispositivos OLED. El papel de los nanomateriales (como metales de transición, óxidos metálicos inorgánicos, grafeno, CNT, etc.) en los dispositivos OLED es aumentar la conductividad eléctrica al tiempo que se conserva la transparencia óptica, teniendo en cuenta los diferentes métodos de fabricación. Para mejorar el rendimiento de estos dispositivos, los trabajos futuros deberían centrarse en el desarrollo de compuestos de polímeros conductores híbridos.

Referencias

- Abbasi, M.S., Sultana, R., Ahmed, I., Adnan, M., Shah, U.A., Irshad, M.S., Vu, H.N., Do, L.T., Thi, H.T., Pham, T.D., Nang, H.X., Dao, V.D. (2024). Contemporary advances in organic thermoelectric materials: Fundamentals, properties, optimization strategies, and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 200, 114579.
- AlSalhi, M.S., Alam, J., Dass, L.A., Raja, M. (2011) Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 2036-2054.
- Darwiche, M., Faraj, J., Chahine, K., Shaito, A., Awad, S., Mortazavi, M., Khaled, M. (2024) A comprehensive recent review and practical insights on the usage of advanced materials and enhancement strategies in thermoelectric applications. *Results in Engineering*, 24, 103354.
- Ding, H., Hussein, A.M., Ahmad, I., Latef, R., Abbas, J.K., Abd Ali, A.T., Saeed, S.M., Abdulwahid, S.M., Ramadan, M.F., Rasool, H.A., Elawady, A. (2024). Conducting polymers in industry: A comprehensive review on the characterization, synthesis and application. *Alexandria Engineering Journal*, 88, 253-267.
- Gupta, C.V., Dixit, S.J., Agarwal, N., Bose, B. (2024). Film thickness dependent color purity of WOLEDs in a Phenanthroimidazole derivative due to electromers. *Synthetic Metals*, 304, 117570.
- Imán, R.N., Younas, M., Harrabi, K., Mekki, A. (2024). A comprehensive review on advancements and optimization strategies in dye-sensitized solar cells: Components, characterization, stability and efficiency enhancement. *Inorganic Chemistry Communications*, 165, 12488.
- Kim, J., Lee, D.H., Park, J., Lee, S., Lee, J. (2024). Molecular design and synthesis of highly soluble hole transporting materials based on phenylnaphthalene cores for solution-processible OLEDs. *Dyes and Pigments*, 222, 111879.
- Kumar, A., Kumar, N. (2024) A review on the electrically conductive transparent polymer composites: Materials and applications. *Materials Today: Proceedings*, 113, 50-59.
- [15] Cabriaes Gómez, R.C. (2004). Luminiscencia en polímeros semiconductores. *Ingenierías*, VII (23), 1-16.

- Li, H., Yan, H., Zhang, X., Shi, K., Kuang, C., Zheng, X., He, Y., Meng, L., Xu, H., Meng, Z. Yan, C., Wei, G., Zhu, Y., Meng, H. (2024) Highly efficient and stable solution-processed deep-blue OLEDs with LT95 over 50 h at 1000 nit. *Chemical Engineering Journal*, 486, 150142.
- Lima, A.H., Raeyani, D., Sudmand, S.A., Naghshara, H., Asgari, A. Developing flexible QLEDs using metal oxide and polymer combination. *Optical Materials*, 149, 115041.
- Liu, C., Du a, H., Yu, Y., Chen, Z., Ren, J., Fan, J., Liu, Q., Han, S., Pang, Z. (2024) Dynamics of electron-hole pairs in interface exciplex OLEDs investigated by magnetic field effects. *Organic Electronics*, 128, 107025.
- Mandal, G., Bauri, J., Choudhary, R.B. (2024). Conjugated polymeric nanocomposite-based light-generating active materials for OLED applications: A review. *Materials Science and Engineering B*, 303, 117271.
- Marek, T., Vincze, T., Szabo, T., Keresztes, Z. Conductive and photo-luminescent functionality of reconstituted particle layers prepared from electrodeposited PEDOT films. *Materials Chemistry and Physics*, 314, 128925.
- Ravikumar, K., Dangate, M.S. (2024). Advancements in stretchable organic optoelectronic devices and flexible transparent conducting electrodes: Current progress and future prospects. *Heliyon*, 10, e33002.
- Rayar, A., Chapi, S., Murugendrappa, M.V., Babaladimath, G., Harish, K.N., Kakarla, R.R., Raghu, A.V. (2024). Organic conjugated polymers and their nanostructured composites: Synthesis methodologies and electrochemical applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 37, 101102.
- Thinley, T., Dominic, A., Divya, V., Anilkumar, K.M., Shivaraju, H.P. Nano-Struct. *Nano-Objects*, 35, 101022.
- Ungur, L. (2018). *Introduction to the electronic structure, luminescence, and magnetism of lanthanides. Lanthanide-Based Multifunctional Materials*. Elsevier, 1-58.
- Vipu Vinayak, V.J., Deshmukh, K., Murthy, V.R.K., Khadheer Pasha, S.K. (2024). Conducting polymer based nanocomposites for super-capacitor applications: A review of recent advances, challenges and future prospects. *Journal of Energy Storage*, 100, 113551.

- Yakimanskiy, A. A., Mitroshin, A. M., Chulkova, T. G., Miltsov, S. A., Yakimansky, A. V. (2024). Fluorene-based p-conjugated polymers for OLEDs: advances, opportunities, and challenges. *Focus Article, Mendelev Communication*, 34, 609-629.
- Zhu, Y., Cao, Z., Che, L., Lin, H., Zhang, Q., Zhou, H. (2024). A pioneering study on EDOT recovery from the PEDOT wastewater: Integration of COSMO-SAC prediction, experiment, and process simulation. *Journal of Cleaner Production* 452 (2024) 142082.

