

NUEVOS SISTEMAS DE ILUMINACIÓN LEC

EN BASE A METALES DE TRANSICIÓN

• **Iván González**
Doctor en Química

• **Juan Luis Palma**
Doctor en Ciencias con mención en Física

Introducción

El concepto de Iluminación de Estado Sólido (SSL), introducido a mediados de la década de los 90, ha traído amplios beneficios para la humanidad, debido a promover el ahorro energético y la reducción de gases de efecto invernadero, frente a los sistemas de iluminación convencionales (bombillas incandescentes, lámparas halógenas, entre otros). Los sistemas SSL funcionan mediante procesos de recombinación de electrones y huecos, que ocurren en materiales semiconductores que generan luz por electroluminiscencia, lo que corresponde a la conversión no térmica de energía eléctrica en energía luminosa. Los diodos emisores de luz más comunes y disponibles comercialmente son: LED y

OLED (Diodo Emisor de Luz Orgánico). Los LED están fabricados con semiconductores inorgánicos capaces de emitir luz visible de diferentes colores, según el material utilizado, mientras que Los OLED se procesan en un sistema multicapa (Figura 1), utilizando compuestos luminiscentes orgánicos u organometálicos neutros intercalado entre dos electrodos. Todas estas capas se depositan sobre sustratos ópticos transparentes mediante técnicas de alto costo, que requieren rigurosos procedimientos de encapsulación, una estrategia más reciente basada en dispositivos LEC (Light Emitting Electrochemical Cells) surge como una alternativa prometedora al OLED. [1]

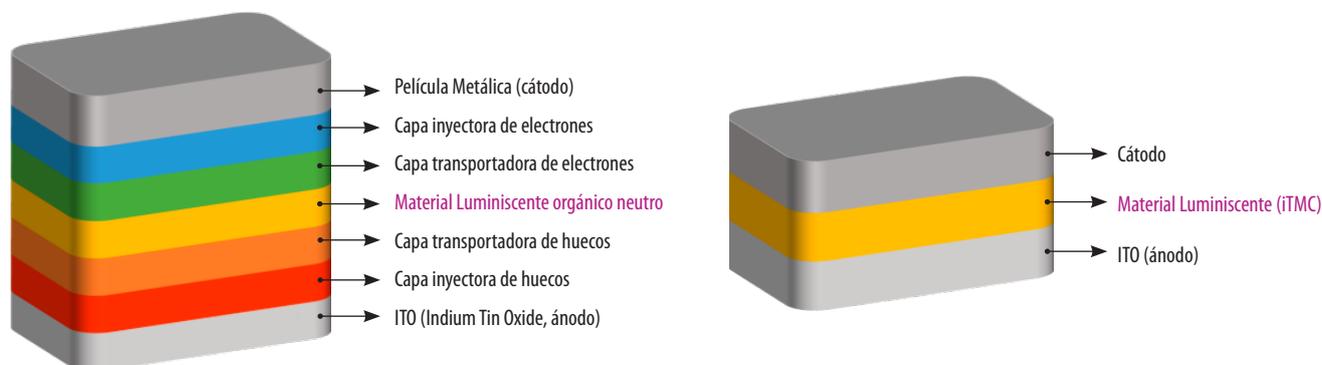


Figura 1

Esquema estructural de OLED vs LEC

Funcionamiento general LEC

Las celdas electroquímicas de luz LEC, han atraído la atención en estos últimos años debido a su alta eficiencia energética y bajo costo de producción. El mecanismo de funcionamiento de un LEC es mediante la presencia de iones móviles mezclados con un material luminiscente, todo en una sola capa activa. Los iones están distribuidos aleatoriamente cuando no hay un potencial aplicado (y pueden migrar hacia los electrodos de carga opuesta cuando es aplicado un voltaje, creando capas eléctricas dobles (EDL) que permiten la inyección de cargas desde cualquier tipo de electrodos. Por lo tanto, se crea un eficiente dopaje electroquímico p y n de los emisores, cerca de los electrodos (Figura 2). Las regiones dopadas electroquímicamente forman contactos óhmicos con el electrodo, facilitando la inyección de electrones a la capa activa. Las regiones dopadas se ensanchan con el tiempo, creando una unión p-i-n, donde "i" representa la región no dopada en la que se produce la recombinación de carga y la emisión de luz, a este modelo se le denomina "dopaje electroquímico" (ECD). Existen otros modelos que explican el comportamiento de un LEC pero todos coexisten y dependen de sus componentes y su capacidad de formar contactos óhmicos, pero en todos ellos el proceso de dopaje electroquímico in situ juega un papel primordial en la mejora de la inyección de carga, transporte y procesos de recombinación radiativa.

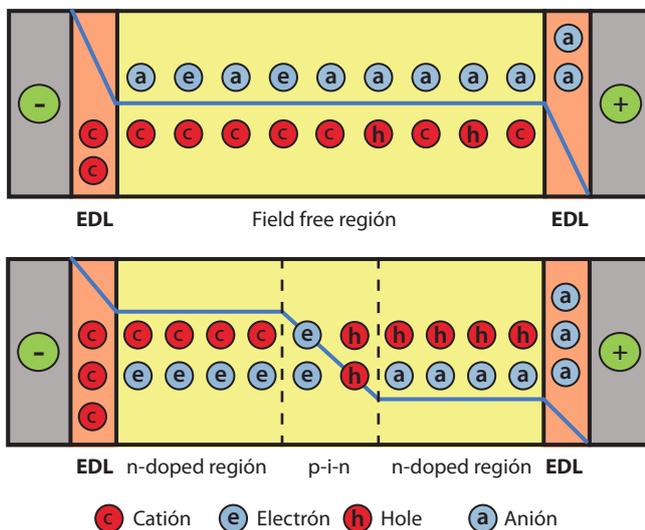


Figura 2

Esquema estructural de OLED vs LEC. [2]

Características más atractivas de un LEC

Los dispositivos de iluminación LEC están siendo foco de diversos estudios, pero ya se pueden establecer diferentes ventajas comparativas a otros sistemas de iluminación de estado sólido. Dentro de estas ventajas se pueden mencionar como;

- i) Operación a bajo voltaje con alta eficiencia.
- ii) Permite el trabajo con diferentes electrodos con espesores del activo capa o de la capa activa que va desde unas pocas decenas hasta cientos de nanómetros.
- iii) Fácil fabricación mediante técnicas basadas en soluciones y bajo condiciones ambientales.
- iv) Versatilidad en emisores, como polímeros conjugados (CP), **complejos en base a metales de transición iónica (iTMC)**, moléculas pequeñas (SM) y quantum dots (QD) y perovskitas vi) posibilidad de fabricar dispositivos híbridos con semiconductores compuestos como ZnO o TiO₂ o materiales atómicamente delgados preparados por deposición de capas, Langmuir-Blodgett, capa por capa, etc.

Avances recientes

Diferentes grupos de investigación han proporcionado y aportado en los diferentes avances destacando los avances en las técnicas de fabricación de dispositivos y arquitecturas de dispositivos, de manera de establecer la transferencia de esta tecnología LEC al mercado de la iluminación de tal manera que estos sistemas de iluminación puedan ser producidos a bajo costo.

En el caso de LEC basados en Co-polímeros, una de las primeras innovaciones fue el uso de inyección de tinta para preparar películas delgadas (Figura 3, 2008a), este tipo de diseño y uso de dispositivo tuvo un encendido a bajo voltaje de 3 V con una luminancia moderada de 100 cd/m². Posteriormente aparecieron las fabricaciones de LECs flexibles con capas activas delgadas usando la técnica de "roll to roll" generando dispositivos flexibles y de fácil manufactura, pero con moderada eficiencia y brillo no fueron los mejores. Posteriormente, algunas corporaciones trabajaron en el desarrollo de paneles LEC con capas activas del orden de los micrómetros y con el uso de iTMC. Luego de esto, las investigaciones no se han detenido en busca de mejorar los dispositivos mediante la aplicación de dopantes que prolonguen la vida útil del dispositivo, evitar las reacciones no deseadas dentro de la capa activa, mejorar el transporte de carga y la conductividad iónica. [3]

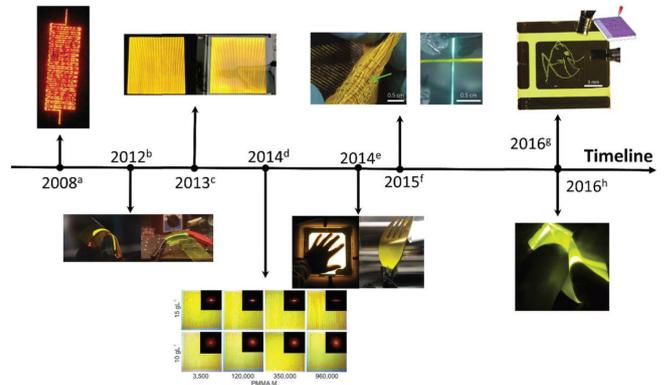


Figura 3

Línea de evolución en la fabricación de dispositivos LEC. [3]

Siguiendo con los avances Edman y colaboradores, cuatro mostraron una metodología eficiente mediante la "inkjet printing" y la deposición por "Spray" sobre un tenedor usando mezclas de compuestos de manera de facilitar la fabricación del dispositivo (Figura 3f)[4]. Los avances han continuado pudiendo utilizar micropatrones mediante método de escritura con especies de lápices que son capaces de mostrar el mensaje solo cuando se enciende o es conectado el circuito (Figura 3, 2016g). En este sentido la técnica de "spray-coating" o recubrimiento por pulverización ha permitido la fabricación de LEC de bajo costo, de un control fácil de espesor, permitiendo preparar dispositivos en distintos ángulos e incluso transformar objetos en 3D como un tenedor en un dispositivo luminiscente de última generación. De esta manera, ya existen algunas empresas que comercializan estos dispositivos como LunaLEC (<http://lunalec.com/>)

LEC-GEL

Otro enfoque destacado para estos dispositivos, es su fabricación como sistemas flexibles con propiedades físicas muy peculiares como un Gel (Figura 4). Esta idea fue demostrada por primera vez por Itoh, [5] donde mostró un gel emisor de luz en base a una mezcla de un complejo de rutenio, líquido iónico y un agente gelificante. Por otra parte, Hong y colaboradores [6] reportan la fabricación de un gel mediante la una película iónica independiente (B400 nm) con una mezcla de polímero de matriz poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) o P(VDF-HFP), [EMI] [TFSI] y un iTMC. [6]

La fabricación del dispositivo gelificado, implica una solución sencilla que es fundida y depositada sobre, por ejemplo, un sustrato como el vidrio conductor. Este último se puede extraer de este sustrato y ser transferido a diferentes electrodos varias veces sin afectar las características de corriente-voltaje-luminancia ($I-V-L$). Esto quedó demostrado con éxito utilizando varios tipos de electrodos, como, ITO, nanocables Ag, rejillas de malla metálica Au y acero inoxidable. Al igual que otros informes, estos dispositivos funcionan bajo una polarización pulsada de 4V que alcanzando la electroluminiscencia naranja con un brillo de 90 cd/m². En la actualidad, nuestro grupo de investigación está enfocado en el desarrollo de LEC de tipo geles, mediante construcciones sencillas en base a polímeros P(VDF-HFP) y diferentes líquidos iónicos que faciliten la fabricación y sean transferibles como una tecnología eficiente y competitiva.

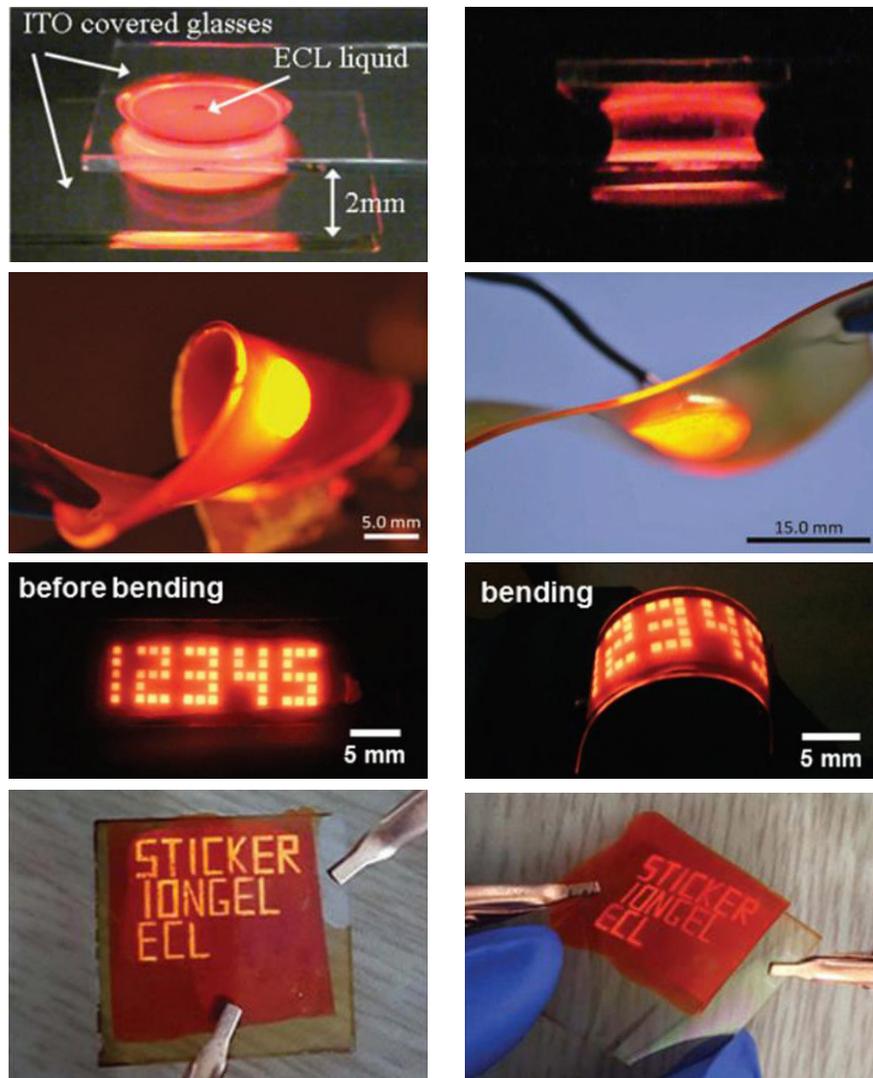


Figura 4

Ejemplos de LEC flexibles tipo GEL. [3]

Perspectiva

En relación al material activo en LEC, este se basa, principalmente Metales de transición iónicos (iTMC). Estos tipos de compuestos han atraído considerable interés como resultado de su color fácilmente ajustable, alto niveles de rendimiento, estabildades de miles de horas, y altas eficiencias de potencia. [3] Los iTMC más utilizados y estudiados, se basan en complejos catiónicos de Iridio (III) con contraiones. Sin embargo, el Iridio es uno de los elementos menos abundantes en la corteza terrestre, con un precio actual de unos \$45.000 USD el kg. Por lo tanto, iTMCs basados en metales más económicos y abundantes en la tierra son muy deseados para producir paneles de gran superficie de bajo costo basado en tecnología LEC.

En este contexto, los complejos de Cobre (I) han atraído mucha atención debido a su bajo costo, química bien conocida y las buenas características de fotoluminiscencia que abarcan todo el espectro visible. Sin embargo, estos materiales sufren dos principales limitaciones, primero, la geometría pseudotetraédrica del ion Cu (I) cambia a una conformación más plana, tanto por motivos fotofísicos como por estímulos de excitación

eléctrica, formando otras especies que reducen drásticamente las propiedades de luminiscencia y la estabilidad del dispositivo. En segundo lugar, los miembros de esta familia que emiten azul, han dado lugar típicamente a LEC de otros colores como amarillos y siendo con estabildades limitada como dispositivo. Recientemente, muchos científicos han prestado más atención a los complejos iónicos de Ag (I), debido a su síntesis directa simple, sus altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (ϕ) en estado sólido, y su costo relativamente bajo en comparación con el Iridio (Plata actual precio \$ 470 USD por kg).

En nuestro grupo de trabajo actualmente estamos trabajando con otros tipos de iTMC como es el caso del Renio, el cual se destaca por sus propiedades fotofísicas, de síntesis relativamente simple, con buena estabilidad y por su importancia en la industria minera en Chile. Al mismo tiempo que estamos creando nuevos compuestos en base a Rutenio, Iridio y Cobre, de manera generar nuevos dispositivos luminiscentes que tengan una potencial aplicación en este tipo de tecnología. A su vez, en la Universidad Central de Chile somos pioneros en este tipo estudio generando, no sólo materiales, sino que también desarrollando tecnología de medición y caracterización en nuestros Laboratorios. Es así como los alumnos de la carrera Ingeniería Civil Industrial, Elizabeth Villena y Jonhatan Burgos, han desarrollado su memoria de título basada en un proyecto de transferencia tecnológica acerca de Celdas electroquímicas Emisoras de Luz (LEC, por sus palabras del inglés). Ellos realizaron todas las pruebas necesarias para llevar a cabo la fabricación para alcanzar un grado de transferencia tecnológica 2-3 en el laboratorio.

Finalmente, este artículo ha realizado una muestra de la potencialidad y descripción de los avances sobre la tecnología LEC, demostrado que esta tecnología, ya se ha alcanzado una etapa madura para su escalabilidad. Después de dos décadas de investigación intensiva, los LEC de última generación basados en iTMC indican que esta tecnología aún no ha logrado un rendimiento comparativo con las fuentes de iluminación y pantallas basadas en OLED. Sin embargo, varios grupos en todo el



Elizabeth Villena



Jonathan Burgos

Alumnos de ingeniería civil industrial, tesis que están trabajando en este proyecto.



Figura 5

(A) Máscaras sobre las celdas electroquímicas. (B) Deposición de metal dentro de la cámara de alto vacío del sputtering. (C) muestras montadas en el sistema de sputtering. (D) deposición de Rutenio sobre vidrio con conductor transparente por medio de spin-coating. (E) Celda electroquímica de Rutenio con cátodo de Aluminio depositado.

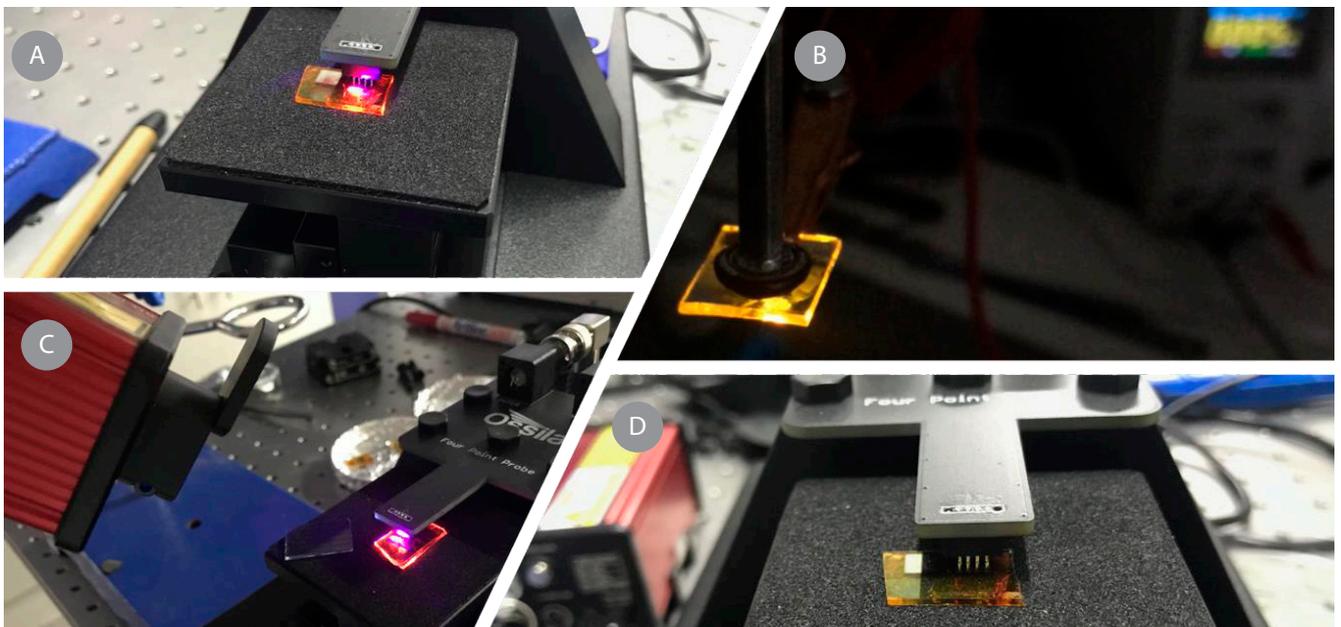


Figura 6

Fotografía del laboratorio www.nanosintesis.cl. (A y C) celda electroquímica Vidrio+ITO/Rutenio/cátodo de Aluminio activada por luz ultravioleta, y sin ser activada (D), montado sobre un 4-probe. (B) Celda electroquímica de Iridio, emitiendo luz, activada por aplicación directa de potencial eléctrico.

mundo han demostrado que el rendimiento moderado, va de la mano con una fabricación de dispositivos sencilla, versátil y de bajo costo, utilizando técnicas escalables basadas en solventes, como, grabado, rollo a rollo, deposición por pulverización, inyección de tinta, etc. Como tal, el concepto LEC parece ser muy adecuado para aplicaciones de iluminación inteligente de alta gama como etiquetas de iluminación, señalización, sistemas publicitarios, etc. Es aquí donde se podría establecer el futuro de la tecnología LEC, iniciando así el renacimiento de esta tecnología de manera aplicada como ya lo ha hecho la comunidad científica.



www.nanosintesis.cl



Referencias

- [1]. Costa, R. D.; Orti, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N., Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (33), 8178-8211.
- [2]. Kanagaraj, S.; Puthanveedu, A.; Choe, Y., Small Molecules in Light-Emitting Electrochemical Cells: Promising Light-Emitting Materials. *Advanced Functional Materials* **2019**, 1907126.
- [3]. Fresta, E.; Costa, R. D., Beyond traditional light-emitting electrochemical cells—a review of new device designs and emitters. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (23), 5643-5675.
- [4]. Lindh, E. M.; Sandström, A.; Edman, L., Inkjet Printed Bilayer Light-Emitting Electrochemical Cells for Display and Lighting Applications. *Small* **2014**, *10* (20), 4148-4153.
- [5]. Itoh, N., Electrochemical light-emitting gel. *Materials* **2010**, *3* (6), 3729-3739.
- [6]. Hong, K.; Kwon, Y. K.; Ryu, J.; Lee, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, K. H., Self-supporting ion gels for electrochemiluminescent sticker-type optoelectronic devices. *Scientific reports* **2016**, *6* (1), 1-8.