

Diodo organiko argi-igorlea: aurrekariak, bilakaera eta gaur egungo egoera

(*Light emitting organic diode:
antecedents, evolution and state of the art*)

Leire Gartzia-Rivero, Natalia Casado, Edurne Avellanal-Zaballa, Rebeca Sola-Llano, Eduardo Duque-Redondo, Ainhoa Oliden-Sánchez, Jorge Bañuelos Prieto*

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Diodo argi-igorleak (ingelesez *Light Emitting Diodes, LED*) duela berrogei urte ezagutu ziren. Berehala piztu zuten arreta industriarako balizko propietateak edukitzeagatik. Haien erabilera ugaria da eguneroko bizitzan eta eremu teknologikoan; esaterako, gailu-pantailetan edo, oro har, argiztapenean. Ohiko lanparekin alderatuz, energia gutxiago kontsumitzen dute, eraginkorragoak dira eta iraunkortasun handiagoa dute. Ezaugarri horiek oso aproposak dira aurrerapen teknologiko jasangarria bermatzeko. Energiaren aurrezpenak, esaterako, berotegi-efektuko gasen emisioak murriztea dakar. Bestalde, hirietan, kale-argiteria LEDen oinarritutako lanparez ordezkatzan ari dira, eta gero eta pantaila gehiagok LED bitartez funtzionatzen dute. LED organikoek (OLED) berebiziko interesa bereganatu dute, merkeak direlako eta dituzten ezaugarriak erraz moldatu daitezkeelako molekula-egituraren diseinua dela medio. Argi-iturri hauek elektrolumineszentzia delako fenomenoan oinarritzen dira. Horretarako, elektroaiak eta hutsuneak elektrodo ezberdinetan zehar garraiatzen dira geruza aktiboraino, eta hor konbinatzen dira koloredun argia igorri ahal izateko. Argitalpen honek OLEDen bilakaera berrikusten du, hasierako gailu aitzindarietatik gaur egungo teknologia aurreratuetaraino. Arreta berezia eman zaio material elektroaktiboaren argi-igorpenaren mekanismoari (fluoreszentzia, fosforeszentzia, fluoreszentzia atzeratua eta hiperfluoreszentzia), bai eta belaunaldi ezberdinetako OLEDen indargune eta ahulezien azterketari. Amaitzeko, OLEDen etorkizuneko erronkak gaiditzeko estrategia berritzaileak aztertu dira.

GAKO-HITZAK: diodo argi-igorlea, molekula organikoak, fosforeszentzia, fluoreszentzia.

ABSTRACT: *Light emitting diodes (LEDs) were firstly reported forty years ago. Soon they gained attention due to their suitability for industry. They are actively applied in our daily life as well as in many technological fields as displays or overall in lighting. Compared to common lamps, these diodes consume less energy, and they are more efficient and long lasting. These signatures contribute to a sustainable technological development and to reduce the emission of greenhouse gases due to energy saving. As a matter of fact, the street lighting is being replaced by LED-based lamps and many of the displays are LEDs. Among them, organic LEDs (OLEDs) are successful owing to their low cost and tuneable properties tailoring the molecular structure. These light sources are based on the phenomenon of electroluminescence. To this aim, electrons and holes are driven to the active layer through different pathways. Once there, the electron-hole combination leads to coloured light emission. This article offers a brief overview of the OLED development from its beginning to present. We focus on the emission mechanism from the electroactive material (fluorescence, phosphorescence, delayed fluorescence and hyperfluorescence) and on the strengths and weaknesses of each OLED generation. Finally, the future strategies to solve the remaining challenges in OLEDs are addressed.*

KEYWORDS: *light emitting diode, organic molecules, phosphorescence, fluorescence.*

* **Harremanetan jartzeko/Corresponding author:** Jorge Bañuelos Prieto, Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU, Sarriena Auzoa, z/g (48940 Leioa-Bizkaia).  <https://orcid.org/0000-0002-8444-4383>, jorge.banuelos@ehu.eus

Nola aipatu/How to cite: Gartzia-Rivero, Leire; Casado, Natalia; Avellanal-Zaballa, Edurne; Sola-Llano, Rebeca; Duque-Redondo, Eduardo; Oliden-Sánchez, Ainhoa; Bañuelos Prieto, Jorge (2025). «Diodo organiko argi-igorlea: aurrekariak, bilakaera eta gaur egungo egoera», *Ekaia*, 48, 2025, DOI: <https://doi.org/10.1387/ekaia.26354>

Jasoa: maiatzak 24, 2024; Onartua: martxoak 26, 2025

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © UPV/EHU Press



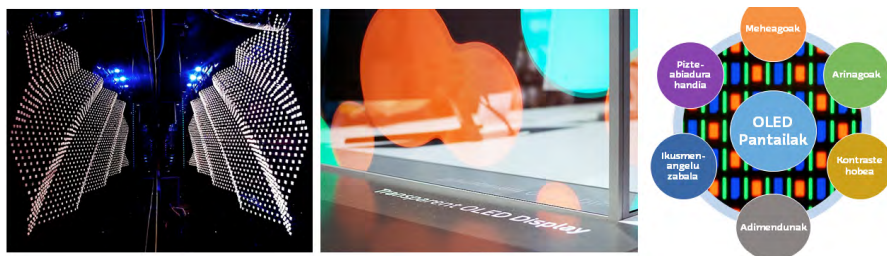
Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-Partekatutak Berdin 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Gaur egun, mundu osoan ekoizten den elektrizitatearen % 15 argiztapen-kontsumora bideratuta dago Energiaren Erakunde Internazionalaren (*International Energy Agency, IEA*) arabera. Nazio Batuen Erakundeak (*United Nations, UN*) aipatzen duen arabera, jarduera honen ondorioz atmosferara isurtzen diren berotegi efektuko gasek mundu mailako isurien % 5 osatzen dute. Gainera, etorkizunera begira, argiztapen-eskaria gero eta handiagoa izango da biztanleriaren hazkunde esponentziala dela eta. Egoera honi aurre egiteko, nahitaezkoa da teknologia berrien garapena, argiztapen eraginkorragoa eta ingurumen jasangarriago bat lortu ahal izateko. Hortaz, garapen teknologikoa ere testuinguru jasangarri horren barnean gertatu behar da ezinbestean. Aipatu beharrik ez dago gaur egun handia dela bizi dugun premia energia aurrezteko edota energia-kontsumo arduratsua sustatzeko. Ildo honetatik abiatuz, egoera solidoko argiteria alternatiba aproposa izan daiteke ohiko lanparen (deskarga-, goritasun-, eta fluoreszentzia-lanparak) eraginkortasuna eta iraunkortasuna hobetzeko [1]. Hala, egoera solidoko lanparetan, erdieroale organikoak edo ez-organikoak erabiltzen dira energia elektrikoa zuzenean argi ikusgai bihurtzeko. Modu honetan, deskarga- edo goritasun-lanparetan gertatzen diren ohiko bero-sorrera eta energia-galerak ekiditen dira. Bada, argiztapen-gailu solido erabilienak diodo argi-igorleak dira, LED izenez ezagutzen direnak (ingelesetik eratorriko izena, *Light Emitting Diode*) [2, 3]. Aurretik aipatu bezala, datozen urteetan nabarmen igoko da argiztapenerako energia-eskaera. Esate baterako, Klima Aldaketari buruzko Nazio Batuen Esparru Hitzarmenak (*United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCC*) % 60ko hazkundera aurreikusten du 2030erako. Argi-iturri nagusi bezala LED teknologia erabiliz gero, posible litzateke energia-eskaera honi aurre egitea. Izan ere, LEDek energia modu eraginkorrean eraldatzen dutenez, elektrizitatearen gastua erdira murriztu ahalko litzateke (hau da, argiaren ekoizpena % 50 igo, baina elektrizitatearen % 50 aurreztuz, eta bide batez CO₂-aren isuria ere murriztuz) [4, 5]. LEDak, gainera, hainbat gailuren pantailetan ere erabiltzen dira [6]. Oro har, LED pantailen ezaugarriak hobeak dira kristal likidoen (LCD, *Liquid Crystals Displays*) teknologian oinarritzen direnak baino. Alde batetik, LEDen energia-kontsumoa LCDena baino baxuagoa da, pantailak estuagoak eta arinagoak dira, eta haien malgutasuna diseinuaren arabera molda daiteke. Gainera, pantailen erresoluzioa eta kolore-purutasuna LCDena baino handiagoa da, gardenak izan daitezke eta ikusmen-angelu zabalagoa daukate. Hau guztia kontuan hartuz, ez da harritzekoa hainbat enpresak LED teknologia garatzeko hau-tua egin izana.

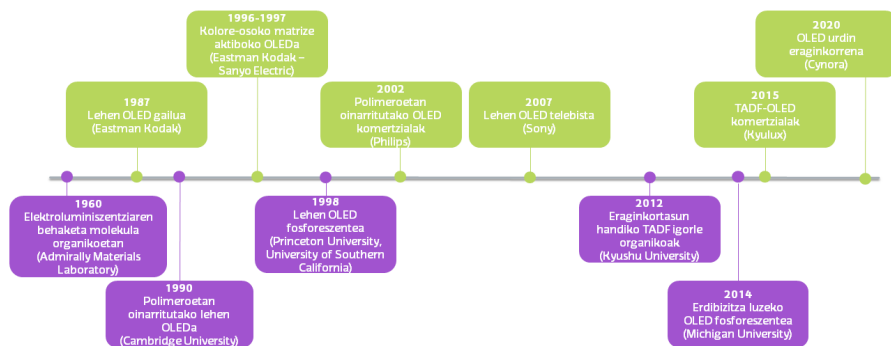
Material erdieroalearen izaeraren arabera, bi multzo nagusitan sailka daitezke LEDak; organikoak (OLED, *Organic Light Emitting Diodes*) edo ez-organikoak. Bien arteak, arreta berezia jaso dute OLEdek azken urte-

tan (1. irudia), merkeagoak eta ekologikoagoak direlako [7-10]. Horrez gain, kimika organiko sintetikoaren aurrerapenei esker, erdieroale organikoaren propietateak erraz molda daitezke, molekula-egituraren diseinuaren bidez [11].



1. irudia. OLEDen aplikazio nagusiak: argiztapena^a (ezkerrean) eta gailu-pantailak^b (erdian), eta azken hauen abantaila nagusiak (ikus eskema eskuinean). Eskemaren atzealdean RGB pixel-antolaketa irudia^d ageri da. ^a«Argiztapeneko diseinu-enpresa batek LG enpresarekin lankidetzan sortutako munduko OLED matrize handiena. OLED bakoitza banaka erregula daiteke», *Sebastien Jurkowski, BY CC 4.0* lizentziapean. ^b«Samsung OLEDaren pantaila garden», *Maurizio Pesce, BY CC 2.0* lizentziapean. ^d«Pixelen RGB kokapena $\times 200$ handipeneko mikroskopia digitalarekin aterata»-tik moldatua, *Matthew Rollings, BY CC 3.0* lizentziapean.

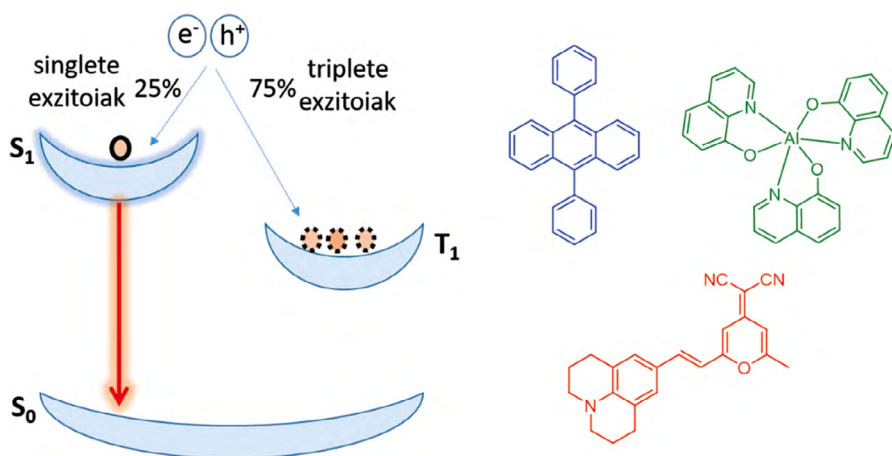
Lehen OLEDa orain dela berrogei urte garatu zen, eta harrezkero nabarmen garatu da haien teknologia ikerkuntzan eta arlo industrialean emandako aurrerapausoei esker (2. irudia). Lehen aurkikuntza aipagarria 1987. urtean gertatu zen, *Eastman Kodak* enpresak elektrolumineszentzia fenomenoan oinarritutako lehen OLEDa aurkeztu zuenean [12]. Handik aurrera, funtsezkoak izan ziren hainbat aurkikuntza eta lorpen teknologiko OLEDen eraginkortasuna hobetzeko. Adibidez, 1990an erabili ziren lehen aldiz erdieroale organiko polimerikoak [13], eta 2002an *Philips* enpresak haietan oinarriturako lehen OLED komertziala merkaturatu zuen. Kasu honetan, gailuaren funtzionamendua fosforeszentzia fenomenoan oinarritu zen, elektrizitate gutxiago kontsumitzea ahalbidetzen zuelako koloredun seinalea lortzeko [14]. Hori aintzat hartuz, OLED teknologian oinarritutako telebistak (*Sony*) eta mugikorak (*Nokia* eta *Samsung*) garatu eta saltzen hasi ziren. Gaur egun, esaterako, merkaturatu aurki daitezkeen OLED pantailak, eta oro har argiteria (1. irudia), termikoki aktibatutako fluoreszentzia atzeratua (TADF, *Thermally Activated Delayed Fluorescence*) delako fenomenoan oinarritzen dira, eraginkortasun energetikoa handiagoa delako horrela [15]. Teknologia honen alde egin duten enpresa nagusiak *Cynora* eta *Kyulux* dira batik bat, baina munduan zehar sakabanatutako beste batzuk ere aipa daitezke (2. irudia).



2. irudia. OLED teknologiaren garapena; urteetan zehar egindako aurrerapen nagusiak, bai esparru akademikoan (morez) bai industrialean (berdez).

OLEDak lodiera txikiko (100 nm inguru) gailuak dira eta geruza anitzez osatuta daude (3. irudia) [16-18]. Bertan, geruza aktiboa den erdie-roale organikoa elektrizitatearen bidez kitzikatzen da argi ikusgaiaren (koloreduna) igorpena sorrarazteko (elektrolumineszentzia). Horretarako, korronte elektriko egokia aplikatu behar da, elektrodoetan behar adina karga-garraiatzaile sortzeko: elektroaiak katodoan (normalean kaltzioa, magnesioa edo litio fluoruroa aluminioarekin) eta hutsuneak anodoan (ohikoena eztainu eta indio oxidoa, ITO). Beraz, elektroiek eta hutsuneek elektrodoetatik geruza aktiboraino bidaiatu behar dute zeinek bere ibilbidea jarraituz. Karga-garraioa ahalbidetzeko, beharrezkoa da elektrodoaren eta gune aktiboaren artean geruza aproposak txertatzea. Alde batetik, elektroaiak katodotik geruza aktiboraino eramane ahal izateko, elektroi-injekzio eta -garraio geruzak behar dira. Hutsuneak anodotik geruza aktiboraino eramateko, berri, estrategia berbera jarraitzen da, baina kasu honetan hutsuneen mugimendua bultzatuz. Behin elektroaiak eta hutsuneak geruza aktibora iristean, konbinatu egiten dira, eta elkarketa horrek material erdie-roale organikoaren (normalean pisu molekular baxuko materiala edo polimeroa) kitzikapena eragiten du eta exzitoia deritzon kuasipartikula sorrarazi. Jarraian, eratutako exzitoia deskribatzen da; hau da, egoera kitzikatutik oinarritzko egoerara itzultzen da. Prozesu honetan, gehiegizko energiaren galerak ikusgai-eremuko fotoien igorpena dakar, elektrolumineszentzia (EL) delako fenomenoaren bidez. Beraz, material organiko erdie-roalearen moldaketaz baliatuz, honako helburu nagusiak lortu nahi dira: kolore-purutasun handiko OLED gorriak (G), berdeak (B) eta urdinak (U) lortzea, eta kolore primario hauek nahastuz askotariko kolore-sortak sortzea (GBU kolore-eredua, 3. irudia).

% 75, hurrenez hurren) banatzen dira (4. irudia). Hautaketa-arauen postulatuak jarraituz, spin bereko trantsizio elektronikoak ($S_1 \rightarrow S_0$, fluoreszentzia) baimenduta daude eta distiratsuagoak dira. Aldiz, elektroien spina ezberdina denean ($T_1 \rightarrow S_0$, fosforeszentzia), trantsizioak debekatuta daude eta, haiek gertatzeko probabilitatea askoz baxuagoa denez, igorpen ahulagoa dute. Beraz, lehen OLED aitzindariaren (1987-1995) funtzionamenduaren oinarria elektrizitateak sustatutako fluoreszentzia izan zen (4. irudia) [19, 20]. Izan ere, igorpen-mekanismo honek eskaintako seinalearen distira eta banda espektral estuak aproposak dira purutasun handiko koloreak eskuratzeko. Hala, fluoreszentzia-iturri bezala, koloratzaile organikoak erabili ziren, haien abantaila eta propietate egokiengatik. Alde batetik, merkeak ziren, eta gainera haien molekula-egitura erraz molda zitekeen lortu nahi zen igorpen-kolorearen arabera (4. irudia). Hala ere, 4. irudian ikusten den bezala, elektrikoki sortutako exzitoi kopuru txiki batek hartzen du parte fluoreszentzia-prozesuan (% 25). Gainontzeko exzitoiak (% 75) prozesu ez-erradiatzaileen bidez galtzen dira, fotoirik igorri gabe. Hori dela eta, nahiko baxua zen OLED gailu hauen eraginkortasuna (< % 5) [19-21].

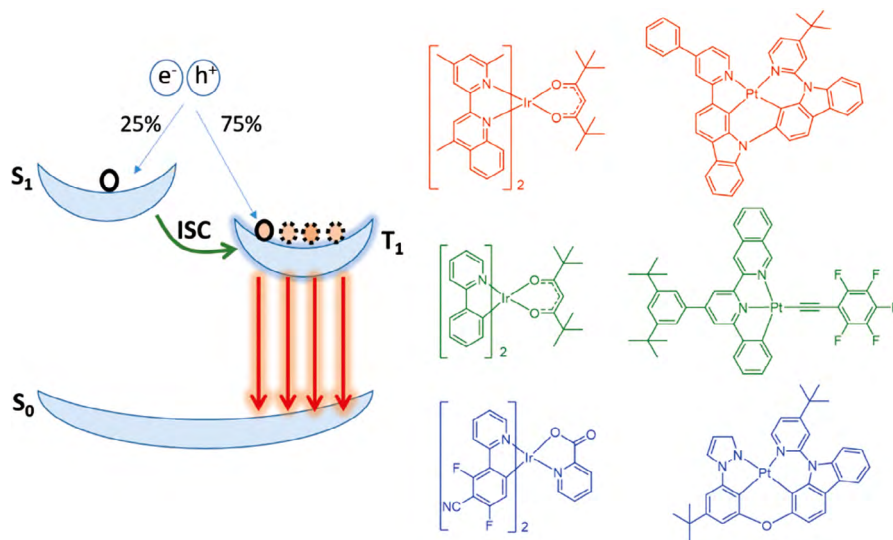


4. irudia. OLED fluoreszenteen elektrolumineszentziaren mekanismo eragilea. G kolorea (aminoestiril piranoen eratorriak, igorpena 610-650 nm), B kolorea (aluminio-kinolina konplexuak, igorpena 550 nm inguru) eta U kolorea (antrazenoaren eratorriak, igorpena 450 nm inguru) lortzeko erabilitako molekula organiko adierazgarrien egiturak.

3. BIGARREN BELAUNALDIA: OLED FOSFORESZENTEAK

Lehen belaunaldiko OLEDen exzitoi-galera ekiditeko, eta eraginkortasuna hobetzeko asmoz, fosforeszentzia bidezko igorpena erabiltzea pro-

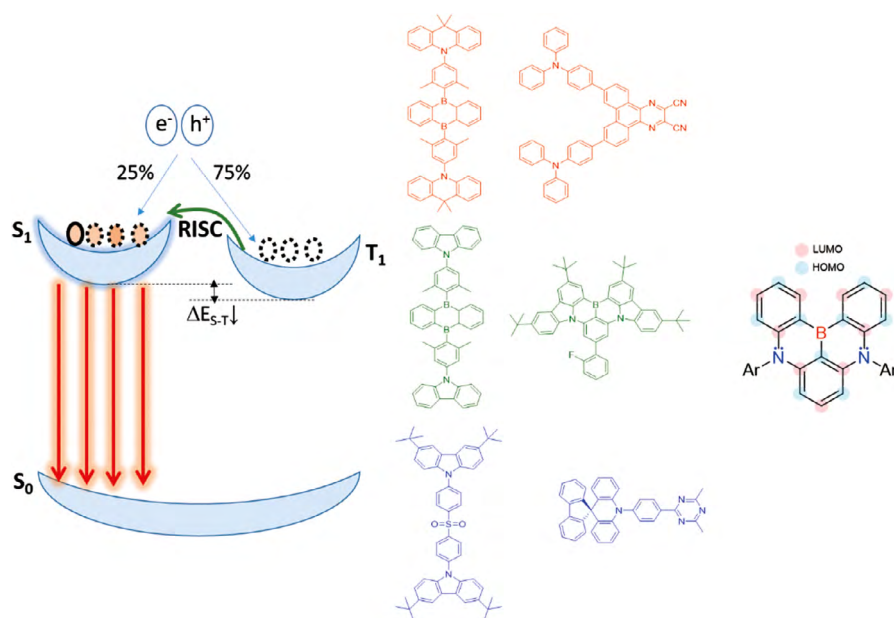
posatu zen (1990-2015) [22-24]. Izan ere, kitzikapen elektrikoaren bidez exzitoien % 75ek triplete egoeran (T_1) amaitzen du (5. irudia). Kontuan hartuz exzitoi hauek fluoreszentziarik ez dutela, fosforeszentziara jotzeak estrategia egokia zirudien. Portaera hau lortzeko, atomo metalikoak (hala nola iridioa edo platinoa) erantsi ziren, molekula organiko aitzindariekin konplexu organometalikoak eratzeke (5. irudia). Atomo astun hauek, fosforeszentziaren probabilitatea handitzeaz gain, spin-orbita akoplamendua areagotzen dute, eta bide batez $S_1 \rightarrow T_1$ sistemen arteko gurutzaketa (ISC, *Intersystem Crossing*) bermatzen da. Ezaugarri hauek zera ahalbidetzen dute, elektrikoki sortutako exzitoi guztiak T_1 -ean amaitzea (ISC-ri esker), eta ondorioz igorpen-prozesuan parte hartzea. Beraz, eratutako exzitoi guztiak fotoi bilakatzen dira igorpen fosforeszentzearen bidez (5. irudia). Mekanismo honek asko hobetu zuen OLED gailuen eraginkortasuna, % 20-30 balioak eskuratzeraino, elektrizitatearen bidez eragindako exzitoi gehiago profitatzen direlako [22-24]. Hala ere, konplexu metalikoek hainbat desabantaila dituzte. Alde batetik, kolore-purutasun txikia dute (igorpen fosforeszentzea ez baita fluoreszentzia bezain distiratsua, eta banda espektralak zabalagoak dira), eta gainera, metal astunak direnez, garestiak eta kutsatzaileak izan ohi dira [35].



5. irudia. OLED fosforeszenteen elektrolumineszentziaren mekanismo eragilea (ezkerrean). G kolorea (igorpena 600-650 nm), B (igorpena 510-520 nm) eta U (igorpena 430-460 nm) lortzeko erabilitako konplexu organometaliko adierazgarrien egiturak (eskuinean, batez ere platinoa eta iridioa hainbat estekatzaileekin, hala nola pirazola, piridina, kinolina edo karbazola).

4. HIRUGARREN BELAUNALDIA: TADF OLEDak

Aurreko bi belaunaldietako estrategien indargune eta ahulgune kontra-jarriak kontuan hartuz, bien arteko sinergiak bilatu ziren mekanismo bakoitzaren onurak bateratzeko asmoz. Batetik, ingurumena errespetatzen duten molekula merkeak erabili nahi ziren, eta bestetik, elektrizitatearen bidez sortutako exzitoi guztiak igorpen-prozesuan parte hartzea nahi zen, ahalik eta seinale distiratsu eta estuenak lortzeko eta eraginkortasuna zein kolore-purutasuna hobetzeko. Helburu hauek lortzeko, egokia da fluoreszentzia atzeratua deritzon mekanismo fotofisikoa (6. irudia).



6. irudia. Fluoreszentzia atzeratuan oinarritutako TADF OLEDen elektroluminiszentziaren mekanismo eragilea (ezkerrean). G kolorea (igorpena 600-690 nm), B (igorpena 500-540 nm) eta U (igorpena 420-490 nm) lortzeko erabiltako TADF igoerle organiko adierazgarrien egiturak ere irudikatzen dira (erdialdean, batez ere akridina eta karbazolen eratorriak). RISC mekanismoa ziurtatzeko TADF molekulak bete beharreko egitura-ezaugarri eta banaketa elektronikoak ere (elektroi-emaitza den aminoak urdinez, eta elektroi-hartzailea den boroa gorritz) adierazten dira adibide esanguratsu batekin.

Fenomeno hau aspaldi ezagutu zen, 1961ean hain zuzen ere, eosina molekula aztertzean [36]. Hala ere, 2011 arte ez zen mekanismo honetan oinarritutako lehen OLEDa garatu [25]. Aipatu behar da, fluoreszentzia atzeratua delako portaera erakusten duten molekulatan, txikia dela S_1 eta

T_1 mailen arteko energia-langa ($DE_{S-T} < 100$ meV). T_1 egoeraren erdibizitza denbora nahiko luzea bada, elektroiak T_1 -etik S_1 -era mugi daitezke, alderantzizko sistemen arteko gurutzaketa-prozesuari (RISC, *Reverse Intersystem Crossing*) esker (6. irudia) [37,38]. Ibilbide hau spin hautaketa-arauaren arabera baimenduta ez dagoen arren, posiblea da berau aktibatzea, tenperaturak bideratutako (TADF mekanismoa) prozesu termiko baten bidez. Hortaz, RISC mekanismoaren ondorioz, exzitoi guztiek S_1 mailan bukatzen dute, eta bertatik, fluoreszentzia bidez erlaxatzen dira, baina kasu honetan desaktibazio-denbora ohikoa (nanosegundoa) baino iraunkorragoa (mikrosegundoa) bilakatuz. Izan ere, kontuan hartu behar da elektroiak aldeztu aurretik triplete egoeratik pasatu behar izan direla singlete mailara bueltatu baino lehen, eta horrek igorpen-denboraren iraunkortasuna areagotzen du.

6. irudian ikus daitezkeen bezala, RISC prozesua faboratzeko baldintzetako bat DE_{S-T} murriztea litzateke. Horretarako, S_1 eta T_1 energia mailen antolaketa modulatu behar da. Hori lortzeko estrategia adierazgarriena da banaketa elektronikoa eta egitura-ezaugarri zehatzak dituzten molekulak erabiltzea; hain zuzen ere, beren molekula-egituran atomo elektroiei emaita (hala nola nitrogenoa) eta elektroiei hartzaileak (adibidez, boroa edo zianoa) daramatzatenak. Modu honetan, helmen-laburreko karga-transferentzia eragiten da eta HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) eta LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) orbitalen dentsitate elektronikoen gainezartzea ekiditen da. Dirudienez, ezaugarri hauek DE_{S-T} murrizten dute, eta ondorioz RISC prozesua aktibatzen da, eta bide batez ondoko TADF (6. irudia) [39-41].

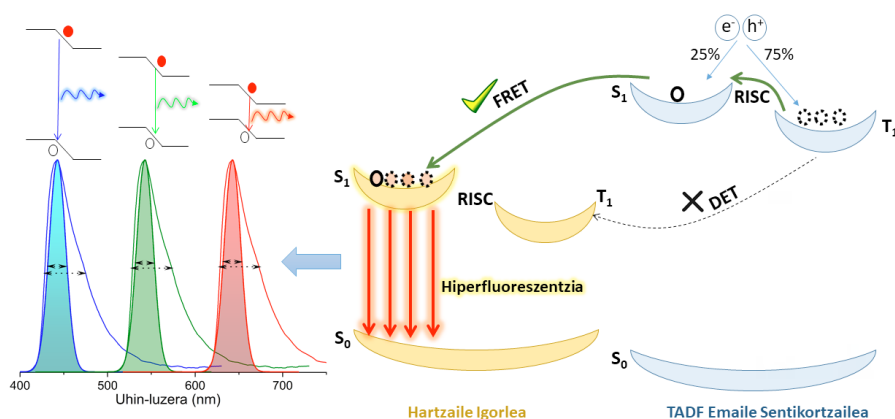
Gaur egun merkatuan aurki daitezkeen OLEDek atomo astunak gabeko TADF molekulak erabiltzen dituzte material elektroaktibo gisa. Beraz, esan daiteke gutxinaka-gutxinaka lekua kendu dietela LED fosforeszenteei. Izan ere, TADFaren oinarritutako OLEDak merkeak, eraginkorrak (% 30-40 inguru, izan ere exzitoi guztiek hartzen dute parte erdibizitza iraunkordun trantsizio igorle baimenduan) eta egonkorak dira [25-29]. Esaterako, *Ossila* (Erresuma Batuan), *Cynora* (Alemanian), *Kyulux* eta *Idemitsu Kosan* (Japonian) bezalako enpresek TADF molekulen aldeko apustua egin dute OLEDen teknologia garatzeko. Hala, merkaturatu dituzten OLED pantailak eta argiztapen-gailuak TADF teknologian oinarritzen dira batik bat.

5. LAUGARREN BELAUNALDIA: HF OLED

TADFaren printzipioan oinarritutako OLEDen onurak aurrerapauso nabariak izan arren, oraindik badaude gainditu beharreko hainbat erronka haien portaera hobetzeko. Idealki, hurrengo OLED belaunaldiak eraginkor-

tasun hobeagoak, luzaroago irauteko gaitasuna eta kolore-purutasun handiagoa izan beharko lukete. Lehenengo ezaugarria nahiko ondo asetzen den arren, azken biei dagokienez badago zer hobetu, batez ere kolore-purutasunari dagokionez, igorpen atzeratuaren banda espektralak zabalegiak baitira (6. irudia). Horren harira, 2019an *Kyulux* enpresak hiperfluoreszentzia (HF) proposatu zuen etorkizuneko OLEDen irtenbide gisa. Bada, HF OLEDak laugarren belaunaldiko material elektroaktiboak dira eta etorkizun handia iragarri zaie. HF, berez, tenperaturaren bidez lagundutako fluoreszentzia bezala definitzen da [30-34]. Berau lortzeko, TADF igorleak (emaile sentikortzaileak) eta fluoroforo arruntak (hartzaile igorleak) konbinatzen dira EL materiala osatzeko (7. irudia). Lehen pausuan, TADF sentikortzaileak (3. belaunaldiko molekulak; esaterako, 6. irudikoak) elektrikoki kitzikatzen dira. Ondoren, bideragarria eta eraginkorra den RISC prozesuari esker, sortutako exzitoiak S_1 mailan batzen dira. Inguruan dopatzaile (hartzaileak) fluoreszentea baldin badago, TADF sentikortzailearen exzitoiak S_1 mailatik hartzaile fluoreszentearen S_1 mailara transferitzen dira [31, 33]. Azkenik, maila honetatik fotoiak igortzen dira fluoreszentziaren bidez. Energia-langa hau gainditzea (emailearen $S_1 \rightarrow$ hartzailearen S_1) posiblea da energia-trukearen bidez (*Förster Resonance Energy Transfer*, FRET, mekanismoa). FRET fenomenoak gerta dadin, emailearen eta hartzailearen artean distantzia onargarri batek egon behar du. Gainera, mailen arteko antolaketa-prozesuak aproposa izan behar du, termodinamikoki bideragarria izateko (hau da, TADF emailearen S_1 egoera altuagoa bada energia-hartzaile fluoreszentearen S_1 maila baino). Ondorioz, RISC eta FRET prozesuak eraginkorrak badira, TADF molekula gai izango da dopatzailearen fluoreszentzia eragiteko, eta exzitoi guztiek azken horren S_1 mailan bukatuko dute (7. irudia). Modu honetan, exzitoi guztiak fotoi bilakatzeko, EL oso ahaltsua da eta, hortaz, halakoa da energia konbertsioaren eraginkortasuna ere.

Bestetik, garrantzitsua da jakitea ezinbestekoa dela RISC prozesua azkarra izatea lehian dagoen TADF emaile eta fluoroforo hartzaileen tripleteen ($T_1 \rightarrow T_1$) arteko energia-trukea (*Dexter Energy Transfer*, DET, mekanismoa) ekiditeko [31, 33, 42]. Izan ere, DET prozesuan exzitoiak galtzen dira hartzaile fluoreszentearen T_1 mailan amaitzen dutelako; ondorioz, ez dira aktiboak izango fotoiak igortzeko, eta eraginkortasuna murriztuko da (7. irudia). Jakina da, DET prozesua gerta dadin, oso laburrak izan behar dutela emaile-hartzaile arteko distantziek. Beraz, horren probabilitatea murrizteko modu bat hartzailearen kantitatea jaiste da (% 1 TADF sentikortzailearekin alderatuz). Ildo beretik, oztopo esterikoak eraginez (*tert*-butiloak edo trifenilaminak erantsiz) TADF sentikortzailearen eta dopatzaile fluoreszentearen egitura molekularretan, bata bestetik urrundu eta DET prozesua oztopa daiteke [42, 43].

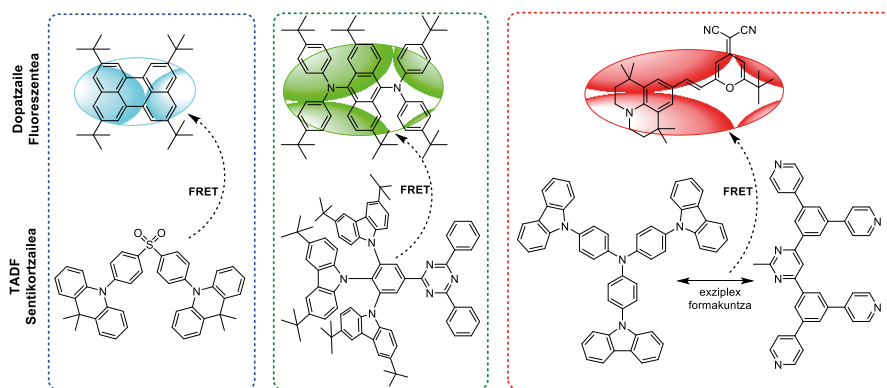


7. irudia. Hiperfluoreszentzian oinarritutako HF OLEDen elektrolumineszentziaren mekanismo eragilea. GBU koloreak lortzeko, fluoreszentzian (koloredun marra jarraituak, banda zabalagoak) eta hiperfluoreszentzian (koloredun betegarriekin adierazita, banda estuagoak) eskuratutako igorpen-banden zabalera ere alderatzen dira.

Horrez gain, HF mekanismoak materialaren egonkortasuna areagotzen du. Hala, molekula igorlea ez da zuzenean kitzikatzen, baizik eta FRET prozesuaren bidez, TADF sentikortzailetik abiatuta. Kontuan hartu behar da, exzitoiak sortzeko, beharrezkoa dela tentsio elektriko ahaltsua aplikatzea, eta horrek materiala honda dezake. Hala ere, HFan kitzikapen-eta igorpen-prozesuak banatuta daude, eta ondorioz, material igorlearen bizitza luzatzen da. Hori bermatzeko, dopatzailearen kontzentrazioa ahalik eta txikiena jartzen da, haren kitzikapen elektriko zuzena ekiditeko. Dena den, HFaren abantaila nagusia kolore-purutasunaren hobekuntza nabaritzen da [44, 45]. HFaren banda espektralak igorpen fluoreszenteenak baino estuagoak dira, eta ezaugarri horrek kolore puruagoak lortzea ahalbidetzen du (6. irudia). Fenomeno honen zergatia ez dago oso argi, baina dirudienez exzitoien energia-trukearekin du zerikusia. Berez, kitzikapen elektrikoa oso ahaltsua da, eta sortutako exzitoi kopurua oso handia izatea ahalbidetzen du. Jarraian, horiek guztiek spin bereko $S_1 \rightarrow S_1$ FRET prozesua jasan ostean, litekeena da igorritako argiaren (dopatzaile hartzailea) koherentzia handiago izatea.

Ondorioz, gaur egun gero eta hedatuagoa dago HF OLEDen ospea eta erabilera. Bada, duela gutxi argitaratu dira OLED G, B eta U lortzeko zenbait material elektroaktibo adimendun (TADF sentikortzailea dopatzaile fluoreszentearekin batera) (8. irudia). Gainera, bikote ezberdinen konbinazioetik abiatuz, badago beste kolore batzuk lortzeko aukera ere. Eraginkortasunari dagokionez, % 20-30-ko balioak lortu dira, baina kasu honetan,

kolore-purutasun ezin hobearakin [30-34]. Aipatzekoa da HF OLED G lortzeko erabilitako estrategia berezia. Izan ere, TADF sentikortzailea ez dago molekula bakar batez osatuta, baizik eta biren elkarketaz, exziplex konplexuaren sorrera behartzeko (8. irudia) [46, 47]. Exziplex hauek egoera kitzikatuan agertzen diren agregatu intermolekularrak dira [48]. Hau da, konplexua kitzikatu ostean eratzen da espresuki. Exziplex hauek zera ahalbidetzen dute: S_1 eta T_1 mailak oso hurbil kokatzen direnez, RISC prozesuaren probabilitatea nabarmenki areagotzea. Egia da horrek material elektroaktiboaren diseinua zailtzen duela. Hau da, kasu honetan 3 molekula (2 TADF sentikortzaile eta 1 dopatzaile fluoreszente) behar dira 2 izan beharrean. Nolanahi ere, estrategia arrakastatsua da uhin-luzera altuko TADF sentikortzaile eraginkorrak lortzeko HF OLED gorrietan (8. irudia).



8. irudia. HF OLED G, B eta U lortzeko TADF sentikortzailearen (batez ere akridina eta karbazolen eratorriak) eta dopatzaile fluoreszente adierazgarrien egitura (aminoestiril pirano, antrazeno eta fenilamino eratorria, eta perileno, hurrenez hurren; ikus 4. irudia).

6. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNERAKO IKUSPEGIA

OLED teknologia garatzeko bi abiapuntu nagusi daude: gailuaren diseinua eta material aktiboarena. Lan honetan azken abiapuntuan ardatzu gara. Frogatu da fluoreszentzia atzeratua eta hiperfluoreszentzia bezalako prozesu fotofisikoak gakoak direla material organiko elektroaktiboaren funtzionamenduan. Haiei esker, eskuratzen diren koloreak purutasun handikoak dira, eta elektroluminiszentzia-seinalea distiratsuagoa eta iraunkorragoa da. Ezaugarri horiek guztiek energia aurreztean ahalbidetzen dute, energiaren konbertsioa eraginkorragoa baita ohiko lanparekin egiten dena baino. Gainera, behar diren materialak merkeak dira eta ez dira kutsatzailerak, ezaugarri lagungarria garapen jasagarriagoa bermatzeko. Ondorioz,

OLED teknologiak (batez ere TADF OLED eta HF OLEDak) etorkizun handikoak dira egoera solidoko argi-iturri berrien garapenean, bai eta gailu-pantailetan eta argiztapenean ere.

Hala ere, OLEDen garapena ez da hor gelditu, eta oraindik badaude zenbait erroka gainditzeke. Ziur aski, konpondu gabe dagoen arazo larrienetakoa OLED urdinen arlokoa da [49]. Gaur egun, OLED berdeen eta gorrien teknologia ondo finkatuta dago, eta oso portaera ona dute, baina ez da gauza bera gertatzen OLED urdinekin. Alde batetik, energia askoz handiagoa behar da elektrolumineszentzia ager dadin, eta bestetik, gainerako koloreak lortzeko gehien erabiltzen den kolore primarioa da. Horregatik, haren operazio bizitza-denbora mugatua da materiala azkar degradatzen delako. Beraz, oraindik gainditu beharreko erroka da OLED urdin iraunkorrakoak (batez ere uhin-luzera txikienetan) lortzea. Arazo honi aurre egiteko, gaur egun erabiltzen den irtenbide nagusietako bat da material urdinaren kantitatea handitzea. Horrek, ordea, gailuaren tamaina handitzea dakar, eta ondorioz, garestitu egiten da gailuaren diru-balioa. Gainera, luzaroan erabili ostean gainberotu egiten da gailua eta eraginkortasuna txikiagotzen da. Konponbide eraginkor bat aurkitu ahal izateko, ezinbestekoa da OLED urdinen degradazio-mekanismoa ulertzea. Dirudienez, azken ikerkuntzen arabera zerikusi handia izan dezake geruza-igorlearen eta elektroigarraio geruzaren interfasean gertatzen den oxigenoaren galerrak.

ESKER ONAK

Artikulu hau Eusko Jaurlaritzak emandako diru-laguntzari esker (IT1639-22 proiektua) gauzatu da.

BIBLIOGRAFIA

- [1] DE ALMEIDA, A. 2014. «Solid state lighting review – Potential and challenges in Europe». *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **34**, 30-48.
- [2] CHANG, M.-H., DAS, D. VARDE, P. V., PECHT, M. 2012. «Light emitting diodes reliability review». *Microelectron. Reliab.* **52**, 762-782.
- [3] PATTISON, P. M., HANSEN, M., TSAO, J. Y. 2018. «LED lighting efficacy: Status and directions». *C. R. Phys.* **19**, 134-145.
- [4] HEIDARI, M., MAJCEK, D., VAN DER LANS, N., FLORET, I., PATEL, M. K. 2018. «Analysis of the energy efficiency potential of household lighting in Switzerland using a stock model». *Energy Build.* **158**, 536-548.
- [5] BEU, D., CIUGUDEANU, C., BUZDUGAN, M. 2018. «Circular economy aspects regarding LED lighting retrofit – from case studies to vision». *Sustainability* **10**, 3674.

- [6] MONTOYA, F. G., PEÑA-GARCIA, A., JUAIDIO, A., MANZANO-AGUGLIARO, F. 2017. «Indoor lighting techniques: An overview of evolution and new trends for energy saving». *Energy Build.* **140**, 50-60.
- [7] KALYANI, N. T., DHOBLE, S. J. 2012. «Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology – A review». *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **16**, 2696-2723.
- [8] PODE, R. 2020. «Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications». *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **133**, 110043.
- [9] ZOU, S. J., SHEN, Y., XIE, F.-M., CHEN, J.-D., LI, Y.-Q., TANG, J.-X. 2020. «Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays». *Mater. Chem. Front.* **4**, 788-820.
- [10] 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 ». *Adv. Mater.* **33**, 2005630.
- [11] KULYK, O., ROCARD, L., MAGGINI, L., BONIFAZZI, D. 2020. «Synthetic strategies tailoring colours in multichromophoric organic nanostructures». *Chem. Soc. Rev.* **49**, 8400.
- [12] VANSLYKE, S. A., TANG, C. W., ROBERTS, L. C. 1987. «Electroluminescence device with organic luminescent medium». Eastman Kodak Co, US4720432A, USA.
- [13] BURROUGHES, J. H., BRADLEY, D. D. C., BROWN, A. R., MARKS, R. N., MACKAY, K., FRIEND, R. H., BURNS, P. L., HOLMES, A. B. 1990. «Light-emitting diodes based on conjugated polymers». *Nature*, **347**, 539-541.
- [14] KODEN, M. 2016. «OLED displays and lighting». *John Wiley & Sons, New York*.
- [15] DIESING, S., ZHANG, L., ZYSMAN-COLMAN, E., SAMUEL, I. D. W. 2024. «A figure of merit for efficiency roll-off in TADF based organic LEDs». *Nature*, **627**, 747-753.
- [16] VOLZ, D., WALLECH, M., FLÉCHON, C., DANZ, M. VERMA, A., NAVARRO, J. M., ZINK, D. M., BRÄSE, S., BAUMANN, T. 2015. «From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes». *Green Chem.* **17**, 1988-2011.
- [17] YANG, X., ZHOU, G., WONG, W.-Y. 2015. «Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting diodes». *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 8484-8575.
- [18] BIZZARRI, C., SPULING, E., KNOLL, D. M., VOLZ, D., BRÄSE, S. 2018. «Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs)». *Coord. Chem. Rev.*, **373**, 49-82.
- [19] TANG, C. W., VANSLYKE, S. A. 1987. «Organic electroluminescent diodes». *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913-915.
- [20] TANG, C. W., VANSLYKE, S. A., CHEN, C. H. 1989. «Electroluminescent of doped organic thin films». *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3610-3616.

- [21] HUANG, J., SU, J.-H., TIAN, H. 2012. «The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes». *J. Mater. Chem.* **22**, 10977-10989.
- [22] 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.
- [23] ADACHI, C., BALDO, M. A., FORREST, S. R., LAMANSKY, S., THOMPSON, M. E., KWONG, R. C. 2001. «High-efficiency red electrophosphorescence devices». *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1622-1624.
- [24] MINAEV, B., BARYSHNIKOV, G., AGREN, H. 2014. «Principles of phosphorescent organic light-emitting diodes». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1719-1758.
- [25] ENDO, A., SATO, K., YOSHIMURA, K., KAI, T., KAWADA, A., MIYAZAKI, H., ADACHI, C. 2011. «Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes». *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083302.
- [26] UOYAMA, H., GOUSHI, K., SHIZU, K., NOMURA, H., ADACHI, C. 2012. «Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence». *Nature* **492**, 234-238.
- [27] ZHANG, Q., LI, J., SHIZU, K., HUANG, S., HIRATA, S., MIYAZAKI, H., ADACHI, C. 2012. «Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes». *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14706-14709.
- [28] SALEHI, A., DONG, C., SHIN, D.-H., ZHU, L., PAPA, C., BUI, A. T., CASTELLANO, F. N., SO, F. 2019. «Realization of high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes with low driving voltage». *Nature Commun.* **10**, 235.
- [29] SHI, Y.-Z., WU, H., WANG, K., YU, J., OU, X.-M., ZHANG, X.-H. 2022. «Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for non-doped organic light-emitting diodes». *Chem. Sci.* **13**, 3625-3651.
- [30] NAKANOTANI, H., HIGUCHI, T., FURUKAWA, T., MASUI, K., MORIMOTO, K., NUMATA, M., TNAKA, H., SAGARA, Y., YASUDA, T., ADACHI, C. 2014. «High-efficient organic light-emitting diodes with fluorescent emitters». *Nature Commun.* **5**, 4016.
- [31] ABROSHAN, H., COROPCEANU, V., BRÉDAS, J.-L. 2020. «Hyperfluorescence-based emission in purely organic materials: suppression of energy-loss mechanism via alignment of triplet excited states». *ACS Materials Lett.* **2**, 1412-1418.
- [32] POLGAR, A. M., TONGRE, C. M., CHRISTOPHERSON, C. J., PAISLEY, N. R., REYES, A. C., HUDSON, Z. M. 2020. «High-efficient organic light-emitting diodes with fluorescent emitters». *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 38602.
- [33] CHO, E., HONG, M., YANG, Y. S., CHO, Y. J., COROPCEANU, V., BRÉDAS, J. L. 2022. «Energy transfer processes in hyperfluorescent organic light-emitting diodes». *J. Mater. Chem. C* **10**, 4629-4636.

- [34] STAVROU, K., FRANCA, L. G., DANOS, A., MONKMAN, A. P. 2024. «Key requirements for ultraefficient sensitization in hyperfluorescence organic light-emitting diodes». *Nat. Photonics* **18**, 554-561.
- [35] DAGDAG, O., QUADRI, T. W., HALDHAR, R., KIM, S.-C., DAOUDI W., BERDIMURODOV, E., AKPAN, E. D., EBENSO, E. E. 2023. «An overview of heavy metal pollution and control». *ACS Symposium Series* **1456**, 3-24.
- [36] PARKER, C. A., HATCHARD, C. G. 1961. «Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin». *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1894.
- [37] HU, D., YAO, L., YANG, B., MA, Y. 2015. «Reverse intersystem crossing from upper triplet levels to excited single: a «hot exciton» path for organic light emitting-diodes». *Phil. Trans. R. Soc. A* **373**, 20140318.
- [38] JACOB, J. M., RAVVA, M. K. 2022. «Theoretical insights into molecular design of hot-exciton based thermally activated delayed fluorescence molecules». *Mater. Adv.* **3**, 4954-4963.
- [39] NAVEEN, K. R., YANG, H. I., KWON, J. H. 2022. «Double boron-embedded multiresonant thermally activated delayed fluorescent materials for organic light-emitting diodes». *Commun. Chem.* **5**, 149.
- [40] HUANG, Z., XIE, H., MIAO, J., WEI, Y., ZOU, Y., HUA, T., CAO, X., YANG, C. 2023. «Charge transfer excited state promoted multiple resonance delayed fluorescence emitter for high-performance narrowband electroluminescence». *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 12550-12560.
- [41] PARK, D., KANG, S., RYOO, C. H., JHUN, B. H., JUNG, S., LE, T. N., SUH, M. C., LEE, J., JUN, M. E., CHU, C., PARK, J., PARK, S. Y. 2023. «High-performance blue OLED using multiresonance thermally activated delayed fluorescence host materials containing silicon atoms». *Nature. Commun.* **14**, 5589.
- [42] NIE, X., MAHMOOD, Z., LIU, D., LI, M., HU, D., CHEN, W., XING, L., SU, S., HUO, Y., KI, S. 2024. «Supressing the undesirable energy loss in solution-processed hyperfluorescent OLEDs employing BODIPY-based hybridized local and charge-transfer emitter». *Energy Environ. Mater.* **7**, e12597.
- [43] HA, J. M., HUR, S. H., PATHAK, A., JEONG, J.-E., WOO, H. Y. 2021. «Recent advances in organic luminescent materials with narrowband emission». *NPG Asia Mater.* **13**, 53.
- [44] CHAN, C.-Y., TANAKA, M., LEE, Y.-T., WONG, Y.-W., NAKANOTANI, H., HATAKEYAMA, T., ADACHI, C. 2021. «Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission». *Nat. Photonics* **15**, 203-207.
- [45] NAVEEN, K. R., LEE, H., BRAVEENTH, R., KARTHIK, D., YANG, K. J., HWANG, S. J., KWON, J. H. 2022. «Achieving high efficiency and pure blue color in hyperfluorescence organic light emitting diodes using organo-boron based emitters». *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2110356.
- [46] 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». *Adv. Opt. Mater.* **3**, 895-899.

- [47] LI, D., HU, S., LIAO, L.-S. 2019. «Triplet exciton harvesting by multi-process energy transfer in fluorescent organic light-emitting diodes». *J. Mater. Chem. C* **7**, 977-985.
- [48] SARMA, M., CHEN, L.-M., CHEN, Y.-S., WONG, K.-T. 2022. «Exciplexes in OLEDs: principles and promises». *Mater. Sci. Eng. R* **150**, 100689.
- [49] LEE, J.-H., CHEN, C.-H., LEE, P.-H., LIN, H.-Y., LEUNG, M.-K., CHIU, T.-L., LIN, C.-F. 2019. «Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook». *J. Mater. Chem. C* **7**, 5874-5888.