

Comparación de materiales luminiscentes: inorgánicos vs orgánicos

David Alejandro Chávez Campos^{1,2}, José Luis Fraga Almanza², María Guadalupe Godina Cubillo², Carlos Eduardo Rodríguez García^{1,2}

¹ Programa de Posgrado de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, CYTEMA, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Materiales Cerámicos, Universidad Autónoma de Coahuila. Ing. José Cárdenas Valdez, Colonia República. C.P. 25280. Saltillo, Coahuila, México.

² Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Coahuila. Calle Pról. David Berlanga, Unidad Camporredondo, C.P. 25020, Saltillo, Coahuila. México.

E-mail: davchc92@gmail.com

(Recibido el 12/10/18; aceptado el 01/04/19)

Tlahuizcalli, No. 14, mayo-agosto 2019, Tecnológico Nacional de México-CIIDET

Resumen

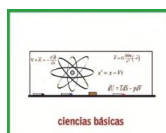
El constante desarrollo e innovación en tecnologías de iluminación por estado sólido ha permitido el desarrollo y la creación de nuevos materiales luminiscentes (ML), los cuales permiten al usuario final mayor calidad y resolución en pantallas de despliegue de exhibición y de pantallas de dispositivos móviles. En el presente artículo se realiza una clasificación entre ML inorgánicos y orgánicos, donde se citan los desarrollos más destacados de tipo, desde su descubrimiento hasta las tendencias en desarrollos de los últimos años, además se explican brevemente sus características. En la última sección se realiza un contraste entre las ventajas y desventajas de cada tipo de ML, con el objetivo de facilitar al lector un panorama general de los ML orgánicos e inorgánicos además de trazar un camino para posibles investigaciones futuras.

Palabras clave: ML inorgánicos, ML orgánicos, OLED, AMOLED, WLED.

Abstract

Constant development and innovation in lighting technologies by the solid state has allowed the development and creation of new phosphors, the due to this advances the end user experience the highest quality and resolution on television displays and for mobile devices. In the present article, a classification is made between inorganic and organic phosphors, where the most outstanding developments of each type are presented, from their discovery to the trends in recent years, and their characteristics are briefly explained. In the last section a contrast is made between the advantages and disadvantages of each type of phosphor, the aim of this article is to facilitate the reader a general overview of the organic and inorganic ML and a way for possible future research..

Keywords: Organic phosphors, Inorganic phosphors, OLED, AMOLED, WLED.



I. Introducción

La tecnología de iluminación por estado sólido posee dos grandes tendencias: la iluminación mediante el uso de materiales luminiscentes inorgánicos y la iluminación mediante compuestos orgánicos. En este breve artículo se realiza una revisión sobre esta clasificación de materiales luminiscentes (ML) y se determina las tendencias de investigación para cada uno, realizando un breve repaso histórico en ambas clasificaciones.

El descubrimiento de los (ML) aconteció hace más de mil años, (Harvey, 1957; Oesper, 1958; Smet, Van den Eeckhout, De Clercq, & Poelman, 2015; Virk, 2015) los primeros indicios del uso de estos materiales surgen en la utilización de pinturas rupestres que presentan señales de fosforescencia. Los ML utilizados en estas pinturas probablemente estaban hechos de rocas volcánicas y conchas marinas, de los cuales existe poca información acerca de su síntesis y obtención. En la edad moderna, cerca del siglo XVII se sintetizó un material llamado "Roca de Bologna" el cual se obtenía calcinando barita contenida en rocas provenientes del monte Paderno cercano al poblado de Bologna, Italia. Este material llamó la atención de los científicos de la época debido a que su emisión variaba de acuerdo a la preparación que se le diera al momento de calcinarlo (Zomer et al., 2011). En 2012 se concluyó que estas rocas están compuestas por BaSO_4 , aunque el material que provoca la luminiscencia es el BaS dopado con iones de Cu^+ , el cual está presente en la roca, además contiene otras impurezas provocando picos de emisión situados en 610 nm (emisión en rojo) (Lastusaari et al., 2012).

En el siglo pasado fue desarrollado el ZnS , el cual posee propiedades de electroluminiscencia al ser dopado con iones de cobre (Shionoya, Yen, & Yamamoto, 2006; Smet et al., 2015). El material era utilizado como pintura luminiscente en relojes de mano durante la primera mitad del siglo XX. Éste no necesitaba excitación óptica ya que era mezclado con ^{226}Ra , un material radioactivo que interactuaba con el $\text{ZnS}:\text{Cu}$.

Ya para la segunda mitad del siglo XX, empezó a utilizarse un nuevo material, el $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, el cual fue estudiado en la década de los 70s

(Abbruscato, 1971). El trabajo de Abbruscato recibió poca atención en las siguientes dos décadas, probablemente debido a la luminiscencia relativamente débil del material (en comparación con $\text{ZnS}:\text{Cu,Co}$).

Posteriormente, ya en la década de los 90s, Matsuzawa desarrolló un material similar, el cual fue dopado con Dy^{3+} , esto provocó un incremento en la persistencia y luminiscencia del material (Matsuzawa, 1996), creando un nuevo ML que competía en características con el $\text{ZnS}:\text{Cu,Co}$ utilizado con anterioridad. (Lastusaari et al., 2012). A partir de este momento surgió un desarrollo exponencial para la síntesis de nuevos ML a base de europio, en la Figura 1 se muestra un ejemplo de un nuevo material luminiscente con propiedades de persistencia y luminancia destacables.

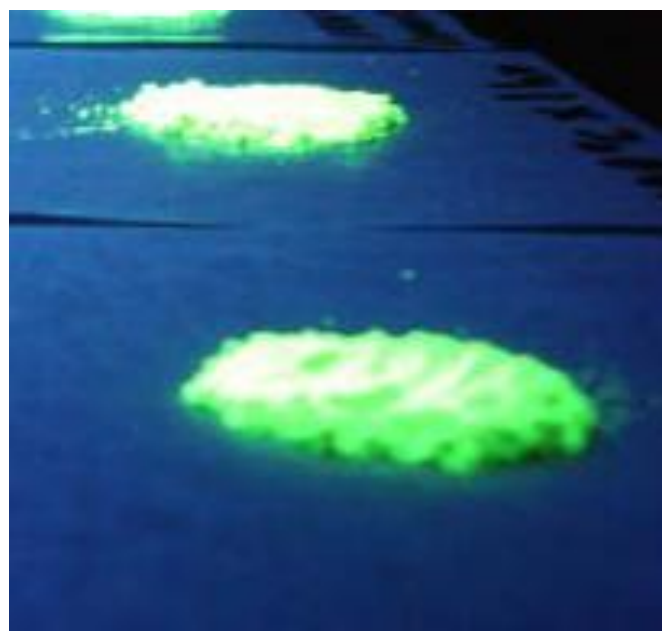


Figura 1. Material luminiscente inorgánico compuesto por Eu_2AlO_4 emitiendo en verde ($\lambda_{em} = 522 \text{ nm}$) después de ser excitado con una lámpara UV ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) (Rodríguez García, 2011).

El $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ fue un hito para los ML, ya que se empezaron a estudiar propiedades teóricas y modelos de luminiscencia en años posteriores (Dorenbos, 2005). Actualmente el granate de itrio dopado con cerio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) abreviado como (YAG:Ce) es utilizado ampliamente de manera comercial en lámparas LED derivando en múltiples aplicaciones debido a su gran brillantez (Diaz-

Torres, Oliva, Chavez, & Garcia, 2016; Sato et al., 2016; Wang, 2012; Xia & Liu, 2016).

Actualmente se busca desarrollar nuevos materiales para la obtención de LEDs de luz blanca que permiten luminancias superiores además de colores más puros (Wu & Xia, 2018). Los materiales anteriores forman parte del grupo de ML llamados inorgánicos, existen también otros materiales formados principalmente por enlaces de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno llamados ML orgánicos, los cuales han marcado tendencia en los últimos años.

II. Luminiscentes inorgánicos

Aunque los primeros materiales descubiertos y sintetizados fueron materiales inorgánicos, la investigación en este tipo de materiales sigue aún vigente, ya que existe una variedad extensa de materiales sin sintetizar, los cuales teóricamente podrían tener propiedades luminiscentes superiores a los ya desarrollados en la actualidad. Algunos materiales estudiados recientemente involucran compuestos de óxidos metálicos (Diaz-Torres et al., 2016; Romero-Sandoval, Martínez-Martínez, García, & Hirata-Flores, 2016), cloruros (Feroz et al., 2018), fluoruros (Fremont, 2018), nitruros (Faraz et al., 2018) y sulfuros (Kim & Park, 2017) entre otros materiales.

Dentro de esta nueva subclasificación existen también ventajas y desventajas propias de cada material inorgánico, para la comparación entre materiales orgánicos e inorgánicos que se realizará en la siguiente sección, se toman como base a los óxidos metálicos, los cuales poseen una gran estabilidad química al igual que algunos aluminosilicatos (Pawade, Swart, & Dhoble, 2015).

Los ML inorgánicos se utilizan ampliamente en la tecnología actual para pantallas y dispositivos, el LED azul a base de InGaN/GaN desarrollado por (Nakamura, 1997) permitió un crecimiento exponencial en la tecnología y desarrollo de las pantallas LED durante la década pasada, la cual ha sido optimizada en los últimos años permitiendo el surgimiento de tecnologías LCD-LED.

III. Luminiscentes orgánicos

La luminiscencia de los compuestos orgánicos se basa esencialmente en sistemas localizados de electrones en orbitales moleculares π dentro de moléculas orgánicas individuales (Shionoya et al., 2006). Esto está en claro contraste con los fósforos inorgánicos, donde la luminiscencia está determinada por sus estructuras cristalinas y, por lo tanto, su luminiscencia se altera o desaparece por completo cuando los cristales se funden o se descomponen. Los compuestos orgánicos luminiscentes presentan luminiscencia aun cuando su estructura sea amorfa. Además, cuando las moléculas están en fase de vapor o en solución, muestran un espectro de luminiscencia similar al de las películas sólidas. La luminiscencia de los compuestos orgánicos se puede clasificar en dos categorías: luminiscencia de los estados de singlete (S1) o triplete (T1) excitados electrónicamente. La emisión de estados excitados singlete, llamada "fluorescencia", se observa comúnmente en compuestos orgánicos convencionales (Chen et al., 2015; Coehoorn & Boerner, 2008; Shionoya et al., 2006). La emisión de los estados excitados por tripletes, llamada "fosforescencia", rara vez se observa en compuestos orgánicos convencionales a temperaturas ambiente debido a la pequeña tasa de desintegración radiativa de la fosforescencia.

La fluorescencia en sólidos orgánicos es esencialmente la misma que la de las moléculas individuales del sólido. Esto se debe a que los orbitales moleculares asumidos para moléculas aisladas solo se perturban débilmente en el estado sólido por la presencia de débiles interacciones de Van der Waals entre las moléculas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que pueden aparecer cambios drásticos de fluorescencia en los sólidos debido a la formación de complejos intermoleculares y debido a la migración y transferencia de energía entre las moléculas.

En años recientes estos ML orgánicos han sido utilizados para desarrollar diodos orgánicos emisores de luz (OLED). La investigación y desarrollo en este tipo de tecnología ha permitido la creación de la pantalla plana (FPD) la cual tiene ventajas para las pantallas de auto-emisión, como un amplio ángulo de visión (casi 180 °). un panel delgado (<2 mm), peso ligero, un tiempo de

respuesta rápido (microsegundos y menos), emisión brillante y alto contraste (Fu, Cheng, Chou, & Chi, 2011; Hu et al., 2012; Tang & Vanslyke, 1987). Además, pueden fabricarse sobre sustratos flexibles y, por lo tanto, son muy versátiles.

Los OLED ya se han incorporado a algunos productos comerciales, como reproductores de MP3, teléfonos móviles, cámaras digitales, PDA, etc. De la tecnología OLED surgen variantes como la AMOLED, utilizada ampliamente en dispositivos móviles de Samsung (Fan et al., 2018; Kim & Song, 2016; Yao, Zhang, Zhou, & Wu, 2013) y la tecnología WOLED, la cual se utiliza en pantallas de gran resolución (Gao et al., 2018; Rostami & Noori, 2014; Song et al., 2012).

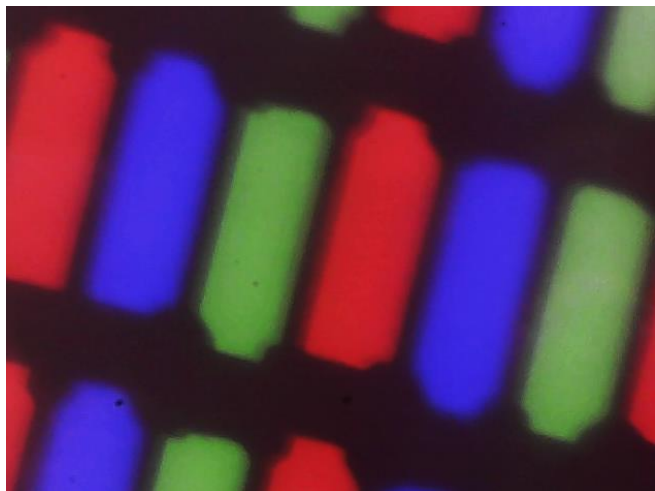


Figura 2. Pantalla OLED ampliada 1000X.

IV. ML Orgánicos vs ML Inorgánicos

La tendencia comercial nos indica que el futuro de la tecnología OLED es el más prometedor, existen ciertas ventajas que posicionan a estos ML como una gran opción para continuar en el desarrollo de tecnologías que implementen ML orgánicos en pantallas de televisión y dispositivos móviles. En la Tabla 1 se resumen las ventajas y desventajas de los ML orgánicos.

Tal y como se dijo anteriormente, los ML inorgánicos fijaron un hito en el desarrollo de la tecnología LED. La tendencia para su estudio durante las últimas décadas ha consistido en la siguiente dinámica: Como primer punto se suele

seleccionar un material huésped (aluminatos, nitruros, sulfuros, granates o boratos) el cual es dopado con Eu^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Ln^{3+} , Mn^{4+} o algún otro activador). Las investigaciones en este tipo de materiales no han evolucionado de la misma manera que los ML orgánicos ya que la síntesis de éstos es más costosa y los procesos de industrialización de muchos materiales con propiedades lumínicas sobresalientes aún no han sido desarrollados (Wu & Xia, 2018).

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los ML orgánicos. Con información recopilada de (Chen et al., 2015; Coehoorn & Boerner, 2008; Fu et al., 2011; Sato et al., 2016; Shionoya et al., 2006).

ML orgánicos	
Ventajas	Desventajas
Presenta niveles muy altos de luminancia	La luminancia decrece conforme al tiempo de uso.
Son fácilmente integrables a tecnologías de dispositivos móviles debido a que se fabrican en sustratos flexibles	Se degradan al ser elevados a temperaturas superiores a los 40 °C
El contraste entre colores es bastante, permitiendo colores más nítidos en sus pantallas	Los costos de producción son elevados por lo que la tecnología OLED es costosa en el mercado
Los materiales orgánicos no son necesariamente cristalinos	Son fácilmente dañados por el agua y la humedad.
Los procesos industriales de desarrollo de tecnologías OLED siguen en un proceso constante de optimización por lo que se espera que los costos sean menores en el futuro	Las pantallas con este tipo de tecnología tienden a presentar blancos algo verdosos en sus pantallas

Se han creado también materiales en donde se obtienen ML híbridos productos de la combinación entre ML orgánicos con ML inorgánicos (Grover et al., 2012). Es así que surgen materiales como las perovskitas de haluro de plomo que combinan las propiedades de estabilidad térmica y los altos índices de rendimiento de color de los ML inorgánicos con la eficiencia, menores costos de producción y flexibilidad de los ML orgánicos (Yue et al., 2018).

En la Tabla 2 se exponen las ventajas y desventajas de los ML inorgánicos.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de los ML inorgánicos. Con información recopilada de: Fu et al., 2011; Gayral, 2017; Grover et al., 2012; Shionoya et al., 2006; Wu & Xia, 2018; Yue et al., 2018 Y Pawade et al., 2015

ML inorgánicos (Óxidos Metálicos)	
Ventajas	Desventajas
Colores más puros	Los procesos de síntesis de algunos ML inorgánicos son más costosos y no se han desarrollado de forma industrial
Mayor estabilidad térmica	Su luminiscencia depende de su estructura cristalina
No se degradan con el tiempo	Se utilizan tierras raras para su fabricación lo cual eleva aún más los costos.
No son afectados por la humedad	El uso de tierras raras implica daños severos al medio ambiente
Mayor estabilidad química	Es común que existan procesos de fosforescencia en los materiales huésped

IV. Conclusiones

Los materiales luminiscentes juegan un gran papel en el desarrollo de tecnologías para pantallas y dispositivos móviles, es por eso por lo que el desarrollo de los materiales orgánicos e inorgánicos se ha acelerado en las últimas décadas. Los materiales orgánicos presentan una gran competitividad en el mercado actual debido a sus procesos de fabricación, los problemas de inestabilidad térmica y química pueden resolverse mediante el uso de materiales inorgánicos refiriéndonos en específico al uso de los óxidos metálicos, los cuales, aunque costosos, involucran mayores ventajas que los ML orgánicos. Es posible realizar ML híbridos que traten de balancear las ventajas de estos dos materiales, el desafío consiste en realizar síntesis que sean escalables a procesos industriales. El mayor problema de los ML inorgánicos es su alto coste, debido a la utilización de tierras raras en su elaboración, lo cual podría aminorarse debido a que el dopaje es ínfimo y la investigación en procesos de optimización sigue su curso.

Agradecimientos

D. Chávez desea agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

Referencias

Abbruscato, V. 1971. Optical and Electrical Properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(6): 930.

Budiarto Edward (Fremont, C. A. U. V. M. (Los G. C. A. U. B. C. (Cupertino C. A. U. 2018. ENHANCED ILLUMINATION EFFICIENCY IN MASKLESS, PROGRAMMABLE OPTICAL LITHOGRAPHY SYSTEMS. <http://www.freepatentsonline.com/y2018/0074311.html>.

Chen, Y., Liang, W., Choi, W. H., Huang, J., Dong, Q., et al. 2015. High thermal-stability benzocarbazole derivatives as bipolar host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 123: 196–203.

Coehoorn, R., & Boerner, H. 2008. White Organic Light-emitting Diodes. *Elsevier*, 1–7.

Diaz-Torres, L. A., Oliva, J., Chavez, D., & Garcia, C. R. 2016. Enhancing the white light emission of SrAl₂O₄:Ce³⁺+phosphors by codoping with Li⁺ ions. *Ceramics International*, 42(14): 16235–16241.

Dorenbos, P. 2005. Mechanism of persistent luminescence in Eu²⁺ and Dy³⁺ codoped aluminate and silicate compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(7): H107–H110.

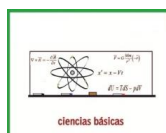
Fan, C. L., Chen, C. Y., Tseng, F. P., Yang, C. C., Chien, K. E., et al. 2018. 3T0.5C Compensating pixel circuit with all p-type LTPS-TFTs for AMOLED displays. *Displays*, 53(April): 8–13.

Faraz, T., Knoops, H. C. M., Verheijen, M. A., Van Helvoirt, C. A. A., Karwal, S., et al. 2018. Tuning Material Properties of Oxides and Nitrides by Substrate Biasing during Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition on Planar and 3D Substrate Topographies. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(15): 13158–13180.

Feroz, H., Ferlez, B., Lefoulon, C., Ren, T., Baker, C. S., et al. 2018. Light-Driven Chloride Transport Kinetics of Halorhodopsin. *Biophysical Journal*, 115(2): 353–360.

Fu, H., Cheng, Y. M., Chou, P. T., & Chi, Y. 2011. Feeling blue? Blue phosphors for OLEDs. *Materials Today*, 14(10): 472–479.

Gao, L., Gao, Z., Wang, K., Miao, Y., Zhao, Y., et al. 2018. Ultra-simple two color WOLEDs with CRI exceeding 90 based on electron-transporting Bepp2 simultaneously as blue emitter and exciplex acceptor. *Journal of Luminescence*, 201(April): 224–230.



- Gayral, B. 2017. Les LEDs pour l'éclairage: physique de base et perspectives pour les économies d'énergie. *Comptes Rendus Physique*, 18(7-8): 453-461.
- Grover, R., Srivastava, R., Rana, O., Srivastava, A. K., Maurya, K. K., et al. 2012. Electroluminescence from hybrid organo-inorganic LEDs based on thermally evaporated CdS thin films. *Journal of Luminescence*, 132(2): 330-336.
- Harvey, E. N. 1957. History of Luminescence. *Luminescence*, 692.
- Hu, S., Zhu, M., Zou, Q., Wu, H., Yang, C., et al. 2012. Efficient hybrid white polymer light-emitting devices with electroluminescence covered the entire visible range and reduced efficiency roll-off. *Applied Physics Letters*, 100(6). <https://doi.org/10.1063/1.3682526>.
- Kim, J. S., & Song, C. K. 2016. AMOLED panel driven by OTFTs on polyethylene fabric substrate. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 30: 45-51.
- Kim, Y., & Park, B. 2017. Interfacial trap-induced confinement of mobile carriers during illumination at a pentacene/lead-sulfide functional interface. *Journal of Alloys and Compounds*, 718: 453-458.
- Lastusaari, M., Bettinelli, M., Eskola, K., Hölsä, J., Jungner, H., et al. 2012. The Bologna Stone: History's First Persistent Luminescent Material. *European Journal of Mineralogy*, 24.
- Matsuzawa, T. 1996. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(8): 2670.
- Nakamura, S. 1997. Blue-Green Light-Emitting Diodes and Violet Laser Diodes. *MRS Bulletin*, 22(02): 29-35.
- Oesper, R. E. 1958. A History of Luminescence (Harvey, E. Newton). *Journal of Chemical Education*, 35(4): A182.
- Pawade, V. B., Swart, H. C., & Dhoble, S. J. 2015. Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52: 596-612.
- Rodríguez García, C. E. 2011. *Materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA PROGRAMA.
- Romero-Sandoval, M. R., Martínez-Martínez, M., García, C. R., & Hirata-Flores, G. A. 2016. Effect of Strontium concentration on the luminescent properties of (Ba_{1-x}Sr_x)₂SiO₄:Eu²⁺ prepared by pressure-assisted combustion-synthesis. *International Journal of Engineering Research & Science*, (3): 126-135.
- Rostami, A., & Noori, M. 2014. A novel proposal for enhancement of light extraction efficiency in WOLEDs based on optimized photonic crystal structures. *Optik*, 125(23): 6977-6980.
- Sato, M., Kim, S. W., Shimomura, Y., Hasegawa, T., Toda, K., et al. 2016. Rare Earth-Doped Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (1st ed.), vol. 49. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcre.2016.03.001>.
- Shionoya, S., Yen, W. M., & Yamamoto, H. 2006. *Phosphor handbook*. CRC press.
- Smet, P. F., Van den Eeckhout, K., De Clercq, O. Q., & Poelman, D. 2015. Persistent Phosphors. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (1st ed.), vol. 48. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00001-6>.
- Song, W., Meng, M., Kim, Y. H., Moon, C. B., Jhun, C. G., et al. 2012. High efficient and color stable WOLED using double white emissive layer. *Journal of Luminescence*, 132(8): 2122-2125.
- Tang, C. W., & Vanslyke, S. A. 1987. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12): 913-915.
- Virk, H. 2015. History of Luminescence from Ancient to Modern Times. *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 361 (: 1-13).
- Wang, G. 2012. *Analysis of LED Technologies for Solid State Lighting Markets*.
- Wu, Z., & Xia, Z. 2018. Phosphors for white LEDs. Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101942-9.00005-8>.
- Xia, Z., & Liu, Q. 2016. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. *Progress in Materials Science*, 84: 59-117.
- Yao, R. H., Zhang, L. R., Zhou, L., & Wu, W. J. 2013. A new compensation pixel circuit with all-p-type TFTs for AMOLED displays. *Displays*, 34(3): 187-191.
- Yue, W., Liu, Y., Heyu, C., Chunyang, L., Weizhen, L., et al. 2018. White LED based on CsPbBr₃ nanocrystal phosphors via a facile two-step solution synthesis route. *Materials Research Bulletin*, 104(March): 48-52.
- Zomer, G., Hastings, J. W., Berthold, F., Lundin, A., Garcia Campana, A. M., et al. 2011. *Chemiluminescence and Bioluminescence*. (A. Roda, Ed.). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849732024>.

**De acuerdo con el Estilo APA 6,
se sugiere citar este artículo de la siguiente manera:**

Chávez, D. A., Fraga, J. L. Godina, M. G. y Rodríguez C. E. (2019). Comparación de materiales luminiscentes: inorgánicos vs orgánicos. *Tlahuizcalli*, 5(14), 17-23. <https://sites.google.com/site/eaecbpublicaciones/>

