

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA
DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMERO SEMICONDUCTOR**

POR:

M.C. ROBERTO CARLOS CABRIALES GOMEZ

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

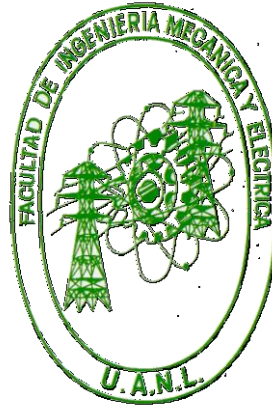
CIUDAD UNIVERSITARIA

OCTUBRE DE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA
DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMERO SEMICONDUCTOR**

POR:

M.C. ROBERTO CARLOS CABRIALES GOMEZ

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

OCTUBRE DE 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la Tesis: ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRONICA DE PELICULAS DELGADAS DE POLIMERO SEMICONDUCTOR, realizada por el alumno Roberto Carlos Cabriaes Gómez, matrícula 0892085, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis


Asesor


Dr. Virgilio Ángel González González


Co-Asesor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera


Revisor

Dra. Idalia Gómez de la Fuente


Revisor

Dra. Sugeheidy Carranza Bernal


Revisor

Dr. Juan Francisco Luna Martínez


Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
División de Estudios de Posgrado

DEDICATORIAS

Le dedico este trabajo a mi esposa Diana Cobos Zaleta y a mi hija Rebeca Cabriaes Cobos que son la luz de mi vida.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo no podría haberlo realizado sin el apoyo de muchas personas, quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas ellas.

En primer lugar quiero agradecer a mi asesor el Dr. Virgilio Ángel González González persona de gran inteligencia y lucidez, por haberme dado esta oportunidad y por confiar en mí.

También quiero hacer reconocimiento al Dr. Moises Hinojosa Rivera a quien estimo mucho, ya que siempre creyó en mí incluso en mis momentos más difíciles.

Asimismo quiero agradecer al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib quien a los largo de los años ha estado ahí como amigo y consejero.

De manera especial, quiero darle gracias a mi hermana la M.C. Karina Araceli Cabriales Gómez, quien a comienzos de mi doctorado me apoyo en la parte experimental.

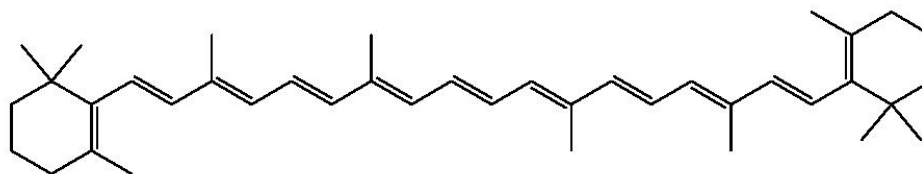
Agradezco a las instituciones que me apoyaron a CONACYT, al C.I.Q.A., a la UANL, al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología por las facilidades en el uso de sus instalaciones, y a la FIME escuela que es parte de mi corazón.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que no mencione y hayan tenido una intersección conmigo debido a este proyecto de vida, gracias muchas gracias.

PREFACIO

El desarrollo científico y tecnológico de los polímeros sintéticos tiene sus inicios durante los años cuarenta. A pesar de su modesto origen, los polímeros sintéticos han reemplazado a muchos materiales inorgánicos, de hecho, un automóvil posee más del 30 % de sus componentes fabricados con polímeros sintéticos. No obstante, al final del siglo XX aun existían aplicaciones en las cuales los materiales orgánicos no tenían presencia, principalmente aquellas en las cuales se requiriera alguna forma de conducción eléctrica. De hecho, los polímeros comunes han sido usados como aislantes de gran importancia tecnológica. En la actualidad, ya es posible diseñar moléculas orgánicas que tengan conductividad eléctrica apreciable.

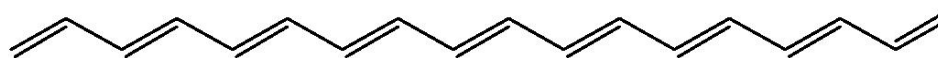
Y una vez más, los sistemas biológicos nos han mostrado el camino. Por ejemplo un importante proceso para la vida, la fotosíntesis, proceso en que los fotolitoautótrofos reciben la luz que es atrapada por la clorofila y transformada en una carga electrónica, que después es transmitida a la región de síntesis. En este proceso el conductor molecular que realiza esta función es el caroteno, si el mismo compuesto colorante de la naranja y de la zanahoria. (1)



β -caroteno, colorante naranja de la zanahoria.

La principal característica estructural de esta molécula es que posee conjugación extendida. En otras palabras, los átomos de carbono en la cadena principal están unidos por enlaces simples y dobles de manera alternada. Y debido a que los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad (π), estos electrones pueden moverse en la cadena y transmitir cargas electrónicas.

Curiosamente, el primer polímero conductor sintético, el poliacetileno, tiene una estructura similar al caroteno.



Poliacetileno en su forma semiconductor.

Roberto Carlos Cabriales Gómez

RESUMEN

Basándonos en las técnicas de fabricación de películas delgadas, se construyeron equipos de bajo costo para la elaboración de las películas de POTP (Poli(octiloxi-tereftalacetona)), una vez fabricadas, se caracterizaron estas películas, para así determinar las características conductoras como lo son la energía de ionización, la afinidad electrónica, la brecha energética de los cuales se obtuvieron los niveles HOMO y LUMO. Además mediante técnicas experimentales y de simulación molecular se observaron las estructuras de las cadenas mostrando un ordenamiento molecular.

Empezando por la introducción se aborda la importancia en los materiales luminiscentes como de los fenómenos eléctricos y su convergencia en materiales electroluminiscentes así como su significativa aportación al estado del arte de tecnologías emergentes.

En los antecedentes se empieza con los fundamentos básicos de la conductividad en materiales como lo es la teoría de bandas, se mencionan las características eléctricas de la mayoría de los polímeros y mediante la contribución de los conceptos de materiales semiconductores se explica cómo es posible la conducción eléctrica en materiales poliméricos, además de la luminiscencia como fenómeno relacionado.

Seguido de establecer los conceptos se exponen las técnicas experimentales más importantes en estudio de las características eléctricas de películas delgadas así como las técnicas de elaboración más exitosas reportadas en la literatura. Reagrupando las demás técnicas experimentales usadas en esta tesis en los apéndices. Al final de este capítulo se expone tanto la hipótesis como el objetivo de forma concisa teniendo los antecedentes como respaldo.

En la experimentación se reporta la metodología y los diferentes materiales en cada etapa de la experimentación, así como su preparación o síntesis. Siendo la caracterización una parte importante del proceso debido a su utilidad en subsecuentes comprobaciones.

En esta parte se empieza con la espectrofotometría, pasando por la microscopia de tunelamiento, difracción de rayos X, voltametría cíclica, técnicas

aplicadas a las películas delgadas elaboradas sobre los sustratos preparados resultados de los equipos fabricados a medida para estos experimentos.

En la elaboración de las películas la limpieza de los sustratos es de suma importancia, en este trabajo se simplificó el procedimiento de la referencia (2).

Para las películas depositadas se utilizó una técnica de interferencia de ondas para la determinación del espesor utilizando el equipo U.V.-vis y a la par se utilizó una técnica común en películas delgadas, la técnica de reflectancia espectral, obteniéndose espesores de películas similares.

Dentro de este capítulo también se hace apartado a las técnicas de recubrimiento metálico utilizadas para la fabricación de dispositivos experimentales para comprobación de conductividad de películas, así como la fabricación a detalle de los equipos que pudieron cumplir con los objetivos de este trabajo, siendo esto a nuestro parecer una importante aportación a la ingeniería y tecnología de procesos tanto experimentales como industriales. Para lo anterior podemos mencionar la cámara de trabajo en limpio, la litografía sobre películas delgadas y la construcción de un equipo multifuncional para fabricar películas (EMFP).

Los resultados demuestran que es posible obtener de manera sencilla y rápida, películas con calidad óptica, homogeneidad y espesores nanométricos útiles en la construcción de dispositivos semiconductores y electroluminiscentes orgánicos. De estas películas fue posible determinar los parámetros electrónicos necesarios para entender las aplicaciones de estos materiales de acuerdo a los niveles de energía de los orbitales moleculares. En esta parte también se demuestra que el material de estudio presenta semi-cristalinidad y en base a esta información se hicieron simulaciones para poder predecir un posible arreglo molecular como aportación a trabajos futuros.

Finalmente tenemos las conclusiones donde conjuntan los resultados en un análisis de niveles de energía de los orbitales moleculares obtenidos en la parte experimental sobre las películas obtenidas, igualmente con apoyo en la simulaciones se plantea que el ángulo de torsión entre los anillos aromáticos perturba de cierta manera el sistema π conjugado lo cual afecta la conductividad. Además los resultados de la voltametría indican que durante la oxidación la electroactividad del proceso se pierde, provocando degradación resultado del proceso de almacenamiento de carga.

ÍNDICE ANALÍTICO

DEDICATORIAS.....	II
RECONOCIMIENTOS	III
PREFACIO.....	IV
RESUMEN.....	V
ÍNDICE ANALÍTICO	1
CAPÍTULO 1.....	3
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO 2.....	8
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS	8
2.1 Teoría de Bandas.....	8
2.2 Conductividad y Semiconductores.....	9
2.3 Polímeros Conductores	11
2.4 Luminiscencia y Electroluminiscencia	15
2.5 Voltametría Cíclica	17
2.6 Películas delgadas	18
2.6 Polímeros de condensación aldólica.	19
CAPÍTULO 3.....	21
Hipótesis.....	21
Objetivo.....	21
CAPÍTULO 4.....	22
EXPERIMENTACIÓN.....	22
4.1 Materiales utilizados	22
4.1.1 Reactivos	22
4.1.2 Substratos	22
4.2 Obtención de materiales de estudio.....	23
4.3 Caracterización.....	24
4.3.1 Espectrofotometría	24
4.3.2 Microscopía de tunelamiento	25
4.3.3 Difractometría de rayos X.....	25
4.3.4 Voltametría Cíclica	26
4.4 Preparación de substratos.....	28
4.4.1 Limpieza de substratos.....	28
4.4.2 Limpieza de área de trabajo	29
4.5 Litografía.....	31
4.5.1 Materiales.....	31
4.5.2 Procedimiento	31
4.6 Fabricación de películas.....	33
4.6.1 Recubrimiento por centrifugado e inmersión.....	33
4.6.2 Caracterización de películas.....	36
4.7 Recubrimientos películas delgadas metálicas	39
CAPÍTULO 5.....	43

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
5.1 Películas nanométricas (equipo U.V.-vis).....	43
5.2 Conductividad de películas	44
5.3 Voltametría Cíclica	48
5.4 Espectroscopía de infrarrojos.....	50
5.6 Microscopía de tunelamiento	52
5.7 Difractometría de rayos X.....	53
CAPÍTULO 6.....	56
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	56
REFERENCIAS.....	60
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	67
LISTADO DE FIGURAS.....	70
LISTADO DE TABLAS.....	72
APÉNDICES.....	73
Apéndice A Microscopía de Tunelamiento (STM).....	73
Apéndice B Cuartos limpios	74
Apéndice C POTP 10 unidades.....	76
Apéndice D Técnica de difracción de rayos X.....	80
Apéndice E Interferencia constructiva y destructiva	83
ÍNDICE ALFABÉTICO.....	85

INTRODUCCIÓN

Los materiales luminiscentes se han conocido desde épocas antiguas, pero la primera investigación formal de la luminiscencia en materiales ocurrió en 1603 en que el alquimista italiano Vincenzo Cascariolo encontró que al calentar una muestra de sulfato y carburo de Bario está produciendo luz azul en la noche, y además era posible “recargar” este material con la exposición de la luz solar.

El material de Cascariolo era conocido con muchos nombres, incluyendo el de fósforo, que significa el portador de luz y fosforescente fue el nombre utilizado después para describir el resplandor asociado a los materiales luminiscentes.

Por otro lado, mucho antes que esto Tales de Mileto ya había hecho observaciones de los fenómenos eléctricos cuando, al frotar una barra de ámbar con un paño, notó que la barra podía atraer objetos livianos (3). Las observaciones continuaron desde Franklin, pasando por Ohm hasta Planck Figura 1, cada vez asentando más las bases para la comprensión del comportamiento de los electrones en los diferentes materiales.



Figura 1. A la derecha representación artística de Benjamin Franklin experimentando con rayos, a la izquierda George Simon Ohm.

Y la convergencia de estos descubrimientos se dio en 1936 cuando Destriau (4) demostró que compuestos inorgánicos (fósforo de ZnS) presentaban el fenómeno que fue llamado electroluminiscencia. Un tipo de luminiscencia que se obtiene en presencia de energía eléctrica.

Pero fue solo hasta la década de los 40's que se desarrollaron los primeros semiconductores inorgánicos, materiales con propiedades intermedias entre los conductores y los aislantes.

Y poco después Nick Holonyak desarrolla el primer diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés) en 1962 de luz visible de color rojo utilizando materiales semiconductores (5). Después aparecieron los LED en color verde y en color amarillo, pero fue solo hasta finales de los 90's que aparecieron los LED azules Figura 2. Fue entonces cuando fue posible fabricar brillantes pantallas gigantes (ya que se podía tener los tres colores aditivos principales, necesarios para obtener los demás colores), pero en dispositivos pequeños como tabletas y celulares estos no son tan simples.



Figura 2. De izquierda a derecha, Nick Holonyak inventor del LED, LED inorgánicos, los tres colores primarios útiles para obtener cualquier otro color.

La alternativa más prometedora para este tipo de aplicaciones son los LED orgánicos (OLED por sus siglas en inglés) que prometen revolucionar las interfaces visuales. Y fue en 1990 se fabricó el primer OLED utilizando el poli(fenileno-vinilideno) o (PPV) Figura 3, también llamados PLED (*Polymer LED*). (6), a diferencia de los LED, los OLED son más baratos e igualmente eficientes (7) (8).

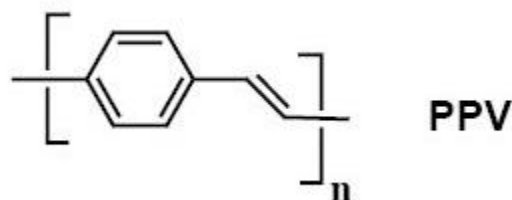


Figura 3. PPV, primer "Polymer LED", con características de brillo amarillo, fluorescente con $\lambda_{emisión} = 551$ y 520 nm.

Los OLED y PLED tienen eficiencias luminiscentes mayores a 50 candelas por ampere y 40 Lúmenes por Watt.

Actualmente se encuentran en el mercado pantallas pequeñas de alta resolución fabricadas con polímeros electroluminiscentes y también se está trabajando en prototipos de pantallas ultradelgadas e incluso pantallas flexibles Figura 4.



Figura 4. Prototipo pantalla de ultradelgada de Sony.

Este concepto nuevo sobre los polímeros, ha concertado a científicos de diferentes áreas, tales como la química, física, ingeniería eléctrica, ciencia de los materiales, a trabajar hacia un objetivo común: controlar las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de estos materiales, resultando el campo altamente interdisciplinario de los polímeros conductores y luminiscentes.

Pero, ¿Que se busca en un material polimérico cuando se quiere desarrollar alguna de estas aplicaciones?, la respuesta es compleja pero se puede resumir en lo siguiente: “el polímero necesita presentar fluorescencia (Fotoluminiscencia) y/o necesita conducir electricidad (ya sea electrones, huecos o ambos) Figura 5.

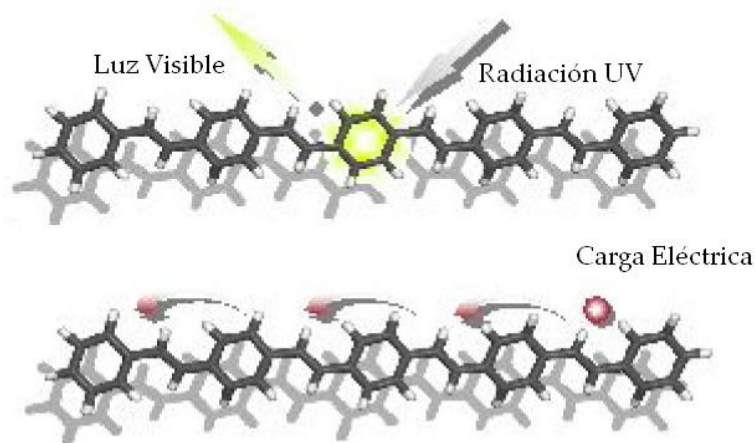


Figura 5. Representación gráfica de lo que un polímero conjugado necesita para ser candidato en aplicaciones electroluminiscentes.

Además los desarrollos actuales se enfocan en buscar en estos nuevos polímeros conjugados las siguientes características:

- Que sirvan como materiales emisores (Azul, Verde o Rojo) o portadores de carga ya sea de huecos o electrones Figura 6.
- Sean compatibles con los procesos de fabricación de películas, para esto se requiere que sean solubles en solventes comunes.
- Se requiere que sean afines a los sustratos o a los materiales portadores de carga.
- Tengan al menos 10000 horas de vida (4).

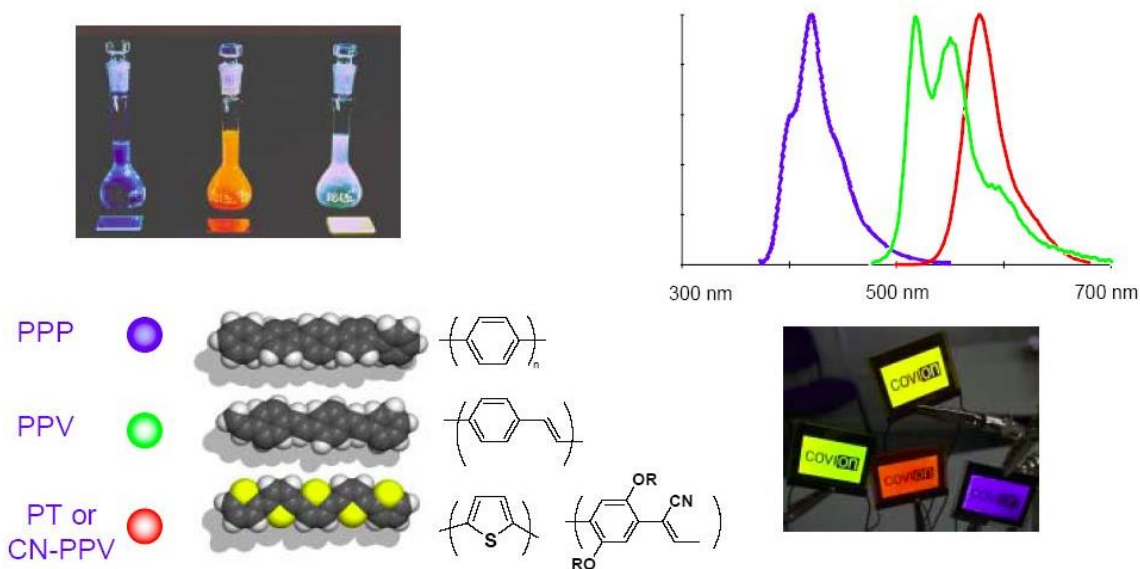


Figura 6. En las imágenes se muestran los tres polímeros conjugados más usados en la fabricación de pantallas “full color”, PPP para el color azul, PPV para el verde, PT o CN-PPV para el rojo, ver glosario de términos para significado de acrónimos.

Si bien la fabricación de OLED es una de las aplicaciones más remunerables de los polímeros conjugados (9), no es la única. Los polímeros conjugados que presenten luminiscencia y/o propiedades semiconductoras tienen múltiples aplicaciones de las cuales algunas se muestran en la Figura 7.

Otro de los retos actuales es el de producir transistores y otros componentes electrónicos consistentes en moléculas individuales, lo que aumentará notablemente la velocidad y reducirá el tamaño de las computadoras.

No obstante, el gran número de aplicaciones posibles y actuales de los polímeros conjugados, su desarrollo y optimización depende del entendimiento físico de estos materiales y de las técnicas de fabricación de los distintos prototipos. Por lo cual estos son temas de estudio en gran número de centros de investigación a nivel mundial.

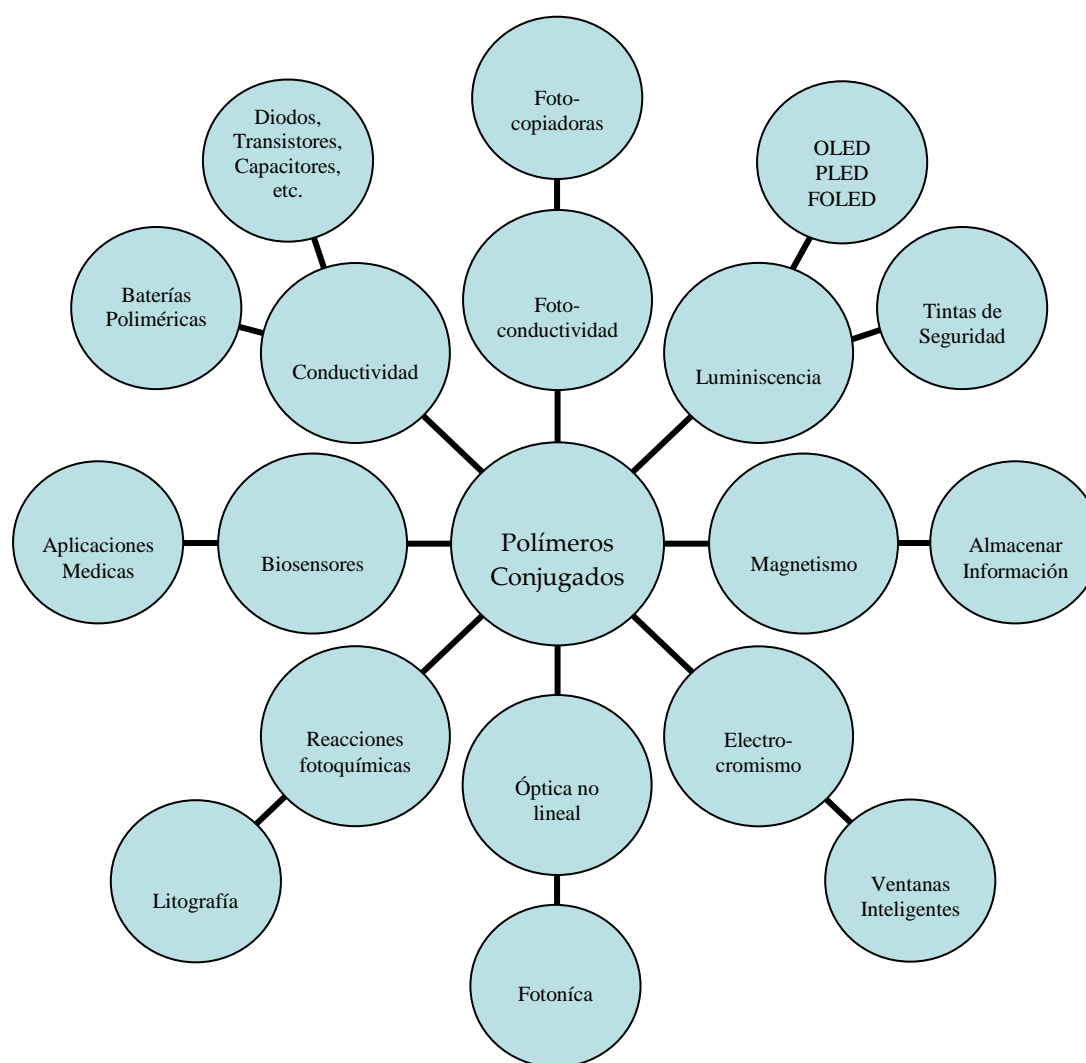


Figura 7. Aplicaciones de los polímeros conjugados (10) (11) (12) (13) (14).

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

2.1 Teoría de Bandas

Los electrones en un material deben ocupar un número discreto de niveles de energía, por lo que sólo pueden tener energías que caen dentro de las bandas permitidas. El conjunto de orbitales moleculares basales (no excitados) donde se encuentran los electrones de valencia, se conoce como banda de valencia. Mientras que el conjunto de orbitales de excitación, donde los electrones se desplazan entre ellos, causantes de la conducción de corriente eléctrica, se llama banda de conducción.

La diferencia entre estas dos bandas es lo que se llama brecha energética o energía del gap (E_g , *Energy gap*). Esta energía será grande cuanto más aislante sea el material, y pequeña cuanto más conductor. El hecho que una banda esté del todo llena o vacía no permite el movimiento de los electrones, y se trata de un material aislante. Por otro lado, si las bandas están parcialmente llenas puede producirse el movimiento de los electrones y, por tanto, el material será conductor. De esta forma, para obtener un polímero conductor, éste debe tener algunos de sus electrones de tal forma que se puedan mover libremente a través de su estructura.



Figura 8. A la derecha bandas parcialmente llenas en un material conductor y a la izquierda bandas en valencia llenas de un aislante.

Ya es bastante conocido que en una cadena polimérica los electrones se distribuyen en estas bandas de energía (15).

La mayoría de los polímeros tienen la banda de valencia llena y la de conducción vacía, lo que hace que sean aislantes eléctricos, ya que es difícil que haya movilidad de electrones. Esto se debe al gran salto de energía (E_g) que hay que superar para que el electrón que se encuentra en un nivel de energía más alto de la banda de valencia alcance la banda de conducción.

El ancho de la banda de valencia está relacionado con el mayor o el menor grado de conjugación de los electrones π . Como ya se había mencionado en la introducción, en los polímeros conductores existe una elevada conjugación, lo cual implica una deslocalización de electrones, y por tanto una cierta movilidad de los mismos.

2.2 Conductividad y Semiconductores

En un material ohmico (como los materiales conductores) la resistencia es proporcional a la longitud del material e inversamente proporcional a su sección transversal A:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{ec. 1}$$

donde ρ es la resistividad (en $\Omega\cdot\text{m}$). El recíproco de la resistividad se denomina conductividad (σ) la cual es medida en S/m. Los rangos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores se muestran en la Figura 9.

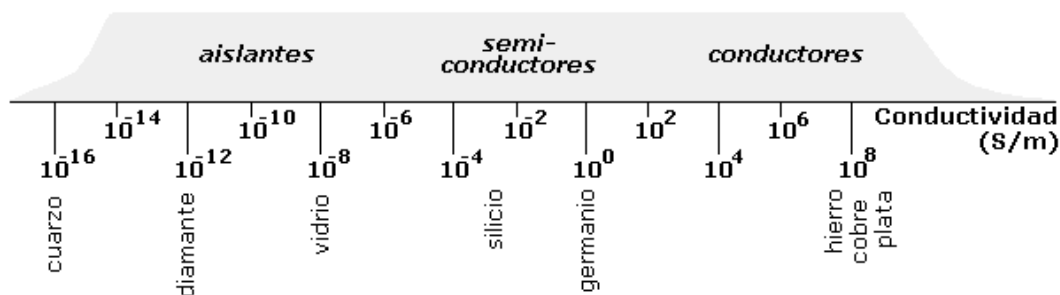


Figura 9. Rangos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores.

La conductividad depende de la densidad de portadores de carga (número de electrones n) y de su movilidad dentro del material (μ) (16):

$$\sigma = n\mu e \quad \text{ec. 2}$$

donde e es la carga del electrón.

En el caso de materiales semiconductores, de acuerdo al mecanismo por el cual se generan los portadores de carga, los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos.

En los semiconductores intrínsecos, se supone que todo el material es idealmente puro, y que por efecto de la temperatura los electrones de los estados más altos de la banda de valencia pasan a los estados más bajos de la banda de conducción, superando la brecha energética o "Band gap" entre ellas, de valor E_g .

De este modo, en la generación intrínseca por cada electrón que pasa a la banda de conducción, se generan dos portadores: el electrón propiamente dicho, y el estado desocupado que éste deja en la banda de valencia, que se denomina "huevo" Figura 10.

Así que en semiconductores es necesario considerar la contribución que corresponde a los portadores de carga positivos o huecos:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad \text{ec. 3}$$

donde p es la densidad de carga de los huecos y, μ_e y μ_h , son las movilidades de electrones y huecos, respectivamente.

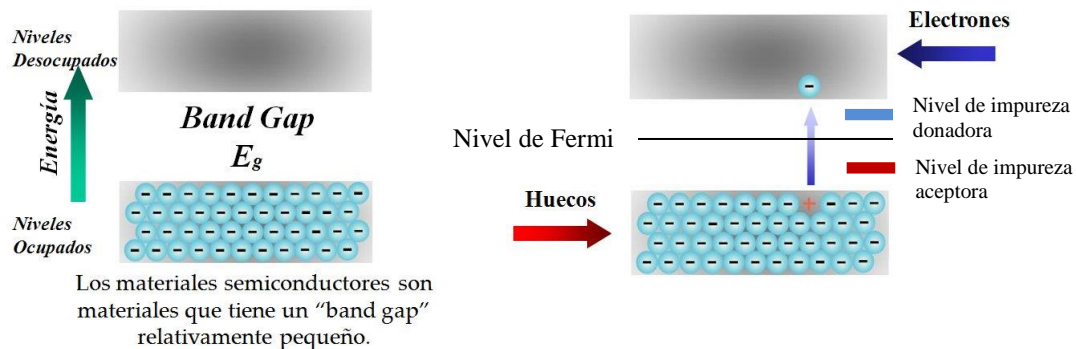


Figura 10. Generación del par electrón-huevo en un semiconductor intrínseco y niveles de energía aportados por el dopado de impurezas en semiconductor extrínseco.

Por otro lado, en un semiconductor extrínseco se "contamina" o dopa agregando impurezas a su estructura, lo que permite la generación de portadores con energías que permiten la conducción. Lo interesante de este caso

es que los portadores no se generan de a pares, como en el caso intrínseco. Las impurezas donadoras sólo aportan electrones a la banda de conducción, y las impurezas aceptadoras solo generan huecos en la banda de valencia.

Y la concentración de portadores de carga para un material semiconductor libre de impurezas (intrínseco) puede ser calculado como:

$$n_i \propto T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad \text{ec. 4}$$

2.3 Polímeros Conductores

Desde que se anunció en 1977, del descubrimiento de los polímeros conductores intrínsecos (PCI) (15), se abrieron las puertas a una nueva clase de materiales. Y desde entonces se ha demostrado que para tener un correcto entendimiento de las propiedades eléctricas de polímeros conductores, es imprescindible conocer el comportamiento de la materia a nivel molecular.

El PPV polímero sintetizado por primera vez en 1960, Figura 3 y Figura 11, entra a la galería de PCI a finales de los años 70 y revolucionando la manera en que se veía a los PCI al ser usado por primera vez como LED (6).

Los PCI son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena principal del polímero consiste de enlaces alternados sencillos y dobles o triples. En estos polímeros la distancia entre los átomos de carbono no es igual, lo cual conduce a disminuir la energía de los electrones π , comparado a sus niveles en otros compuestos con estas distancias iguales.

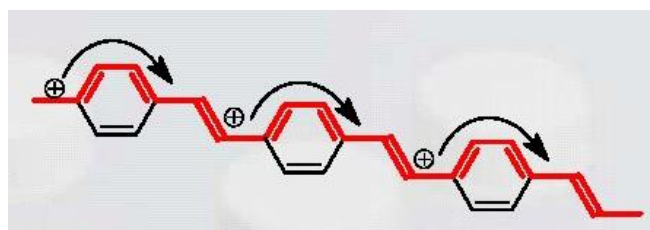


Figura 11. PPV como PCI.

Las propiedades electroquímicas de algunos PCI como polipirrol y poliacetileno ya son bien conocidas. Otros polímeros que no presentan una cadena extensamente conjugada pero mantienen propiedades de transferencia electrónica activa electroquímicamente son a menudo denominados polímeros

redox (17). Estos polímeros muestran una conducción electrónica inducida por dopaje reversible en intervalos angostos de potencial; la diferencia esencial entre estos dos tipos de materiales se basa en el proceso que controla la transferencia de carga.

En los PCI la transferencia electrónica depende en mayor grado del campo eléctrico y la relación voltaje contra corriente, que comprende amplias regiones de voltaje (17).

Un tercer tipo de polímeros conductores de especial atención para el desarrollo de diseños de baterías recargables, dispositivos laminados, lo constituyen los polímeros conductores iónicos. En estos, una gran concentración de iones es deliberadamente introducida dentro de la estructura del polímero con la finalidad de obtener una alta movilidad para los iones.



Figura 12. Fotografía de baterías recargables fabricadas con polímeros conductores iónicos.

Pero, ¿Cómo se explica el fenómeno de conducción en los polímeros?

Hay tres factores que contribuyen a la movilidad de cargas dentro de una estructura (18). Los tres tipos de transporte que se presentan a continuación corresponden:

- a) El transporte intramolecular.
- b) El transporte intermolecular.
- c) El transporte interpartículas.

De esta manera se puede definir la movilidad como una combinación de componentes microscópicos: movilidad intramolecular (dentro de la misma cadena) e intermolecular (entre cadenas), y otros macroscópicos, como es la

movilidad interpartículas (entre partículas, aglomerados, etc). En este caso, las partículas se consideran como las unidades macroscópicas más pequeñas que constituyen un material polimérico.

En el poliacetileno se han realizado determinaciones experimentales que han confirmado que el transporte de carga entre las cadenas y las partículas es lo que limita la conductividad (18). Por lo tanto, es muy importante conocer la morfología de un polímero, es decir, el grado de empaquetamiento que presentan las cadenas entre ellas y el mayor o menor contacto entre partículas.

Se puede decir que la conducción es debida a los efectos causados por la inyección de cargas eléctricas en moléculas del PCI, así como la movilidad intramolecular de esas cargas cuando son sujetas a un campo eléctrico exterior.

Y la relación entre la densidad de corriente \vec{J} y el campo eléctrico \vec{E} , a través de la muestra (19), puede expresarse mediante:

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad \text{ec. 5}$$

Siendo \vec{v} la velocidad de disociación de la carga de los portadores de carga, y para campos eléctricos pequeños \vec{v} es proporcional al campo eléctrico de esta manera:

$$\vec{v} = \mu/\vec{E} \quad \text{ec. 6}$$

Siendo esta la facilidad con que la carga se mueve a lo largo de una molécula bajo la influencia de un campo eléctrico.

Por lo tanto, la densidad de corriente \vec{J} resulta ser:

$$\vec{J} = en\mu_e\vec{E} + ep\mu_h\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad \text{ec. 7}$$

Numerosas controversias han surgido en la explicación de los procesos de conducción asociados a los polímeros. La conducción en los sólidos generalmente se basa en la teoría de bandas, la cual postula que cuando los átomos o moléculas son agregados en el estado sólido, los orbitales atómicos externos que contienen los electrones de valencia son desdoblados a orbitales enlazantes y antienlazantes y forman dos series de niveles de energía separados

por una barrera. Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerán de cómo las bandas son ocupadas. El modelo de banda asume que los electrones están deslocalizados y pueden extenderse sobre toda la estructura.

La conductividad en los polímeros conductores no puede ser del todo explicada por la teoría de bandas debido a que los átomos son enlazados covalentemente entre sí, formando cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles. Luego la conducción macroscópica requerirá movimiento de los electrones, no solo a lo largo de la cadena sino de una cadena a otra.

Para explicar los fenómenos electrónicos en estos polímeros conjugados se aplican conceptos utilizados por los físicos como son los solitones, polarones y bipolarones.

El movimiento de un electrón desde el máximo de la banda de valencia de un polímero conjugado, como el poliacetileno o polipirrol, origina una vacante (hueco o radical catión) que no se deslocaliza completamente como se esperaría de la teoría de banda clásica. Se produce una deslocalización parcial, extendiéndose sobre varias unidades monoméricas y causando una deformación estructural. El nivel de energía asociado con este catión radical representa un orbital no estable y tiene una mayor energía que las energías en la banda de valencia, es decir su nivel energético está en la barrera entre las bandas (20).

Este radical catión está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero y es definido por la Física del Estado Sólido como polarón.

Ahora bien, la diferencia entre el mecanismo de conducción en los semiconductores o conductores inorgánicos tradicionales con el de los polímeros conjugados reside en que la formación de las cargas (positivas o negativas) en un polímero conjugado se asocia a una deformación local de la geometría de la molécula.

La conductividad eléctrica en polímeros conductores se encuentra en función del orden molecular, es decir, depende directamente del grado de cristalinidad del material (21). Por ejemplo, el poliacetileno es un polímero semicristalino, por el contrario, el polipirrol es un polímero de muy bajo orden molecular. La conductividad elevada del poliacetileno altamente orientado indica que el transporte electrónico en este polímero ocurre por el salto de los portadores de carga entre cadenas del material. En el caso del polipirrol, modelos moleculares

sugieren que podría formar ciclos de 10 unidades o bien espirales casi planares que facilitarían el transporte de cargas. En este sentido, la investigación en este campo se orienta a la obtención de polímeros con estructuras conjugadas susceptibles de alcanzar grandes niveles de orientación (22).

2.4 Luminiscencia y Electroluminiscencia

La luminiscencia es uno de los fenómenos electro-ópticos más importantes que ocurren en la materia en el cual algún tipo de energía es convertida en radiación electromagnética, incluso cierto animales aprovechan este fenómeno presentando bioluminiscencia Figura 13 (23). Por ejemplo, la fotoluminiscencia es la emisión de luz estimulada por radiación incidente en los rangos desde el visible hasta los rayos X y la electroluminiscencia (EL) es un tipo de luminiscencia no térmica que presentan ciertos materiales cuando se les aplica un campo eléctrico (24).



Figura 13. Fotografías de bioluminiscencia, a la derecha y a la izquierda "*Lampyris noctiluca*"- Luciérnaga hembra.

Siguiendo la secuencia de acontecimientos fue en la década de los sesenta, que se observó por vez primera el fenómeno de electroluminiscencia en un material orgánico (cristales de antraceno). (25)

Después en la década de los 80 se desarrollaron las primeras películas orgánicas basadas en polímeros electroluminiscentes. En 1987, Tang y Van Slyke demostraron que el dispositivo basado en una capa transportadora de huecos formada por una diamina aromática, y una capa emisora de 8-hidroxiquinolin aluminio era capaz de emitir electroluminiscencia eficientemente (26). En ese

entonces se usó como electrodo inyector de huecos el bióxido de estaño-indio (ITO) y como electrodo inyector de electrones se usó el aluminio.

Pero la electroluminiscencia en polímeros conjugados fue reportada de manera inaugural en 1990 (6), usando una sola película PPV entre dos electrodos uno metálico y el otro de un oxido conductor transparente llamado ITO, Figura 14.

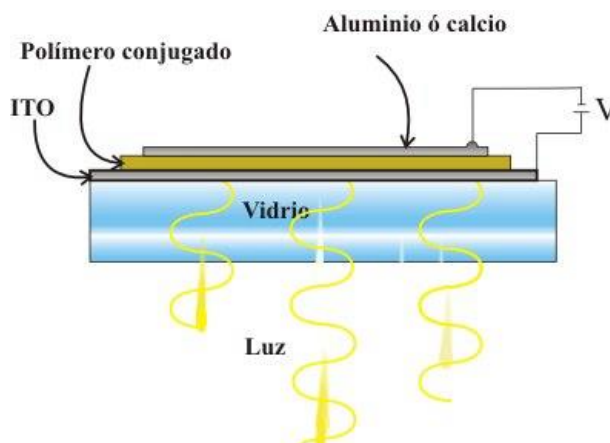


Figura 14. En esta estructura, la capa de ITO (bióxido de estaño-indio) funciona como un electrodo transparente que permite que la luz generada salga del dispositivo. El electrodo superior es convenientemente formado por evaporación térmica del metal.

La electroluminiscencia del OLED se da cuando el diodo conectado en polaridad directa, tiene suficientes portadores de carga positivos y negativos dentro de la región del polímero, lo que puede resultar en recombinación mediante emisión de fotones (14).

En la Figura 15 se muestra el diagrama de energías para el dispositivo ITO/PPV/Al. En él se indican el potencial de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA) del PPV, la función de trabajo del ITO y del aluminio (Φ_{ITO} y Φ_{Al}) y las barreras de inyección de electrones y huecos (ΔE_e y ΔE_h). En la figura se observa como el nivel energético del ITO se encuentra por encima del nivel de energía del orbital molecular HOMO del polímero lo que facilitaba la inyección de huecos en la banda de valencia. Además se puede ver que el nivel energético del aluminio se encuentra debajo del orbital molecular LUMO, lo cual facilita la inyección de electrones en la banda de conducción del polímero. La diferencia entre los orbitales π y π^* (la "band gap") en el PPV es de aprox. 2.5 eV, y produce una luminiscencia amarilla-verde a 550 nm.

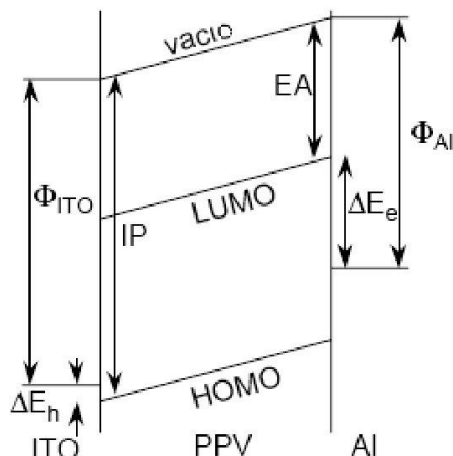


Figura 15. Diagrama de niveles y parámetros energéticos más usuales de un dispositivo electroluminiscente.

2.5 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica (una de las técnicas electroquímicas más utilizadas) es una excelente herramienta de análisis cualitativo, pero normalmente no es una buena técnica de análisis cuantitativo. Su principal ventaja en electroanálisis es su capacidad para caracterizar un sistema electroquímico. Este análisis consiste básicamente en discernir en qué potenciales se encuentran las oxidaciones del material en investigación (27).

Se aplica una rampa de potencial al electrodo de trabajo. Una vez alcanzado el potencial máximo ($E_{máx.}$), se invierte la rampa retornando el sistema al potencial inicial de trabajo en otras palabras se usa una señal de corriente en forma de onda triangular (Figura 16). Se define la velocidad de escaneo (v) como el cambio de potencial por unidad de tiempo (en mV/s).

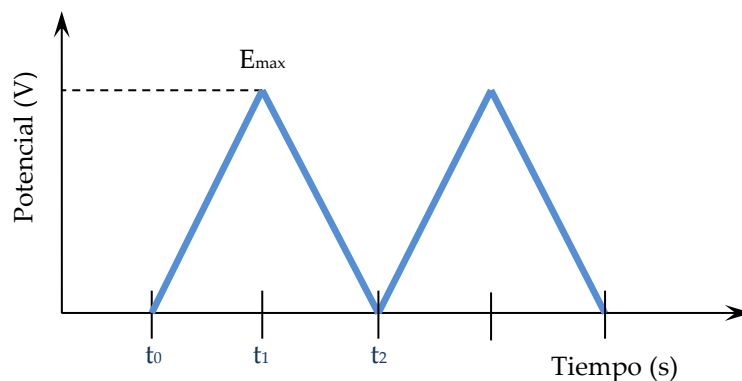


Figura 16. Evolución del potencial en una voltametría cíclica.

Cuando la reacción que ocurre en el electrodo es reversible, la VC exhibe picos en las dos rampas, la inicial y la de retorno (de oxidación y reducción respectivamente). La Figura 17 muestra las informaciones más importantes obtenidas en una voltametría cíclica: el pico de potencial anódico u oxidativo (E_{pa}), el pico de potencial catódico o reductor (E_{pc}), el pico de corriente anódica (I_{pa}) y el pico de corriente catódica (I_{pc}).

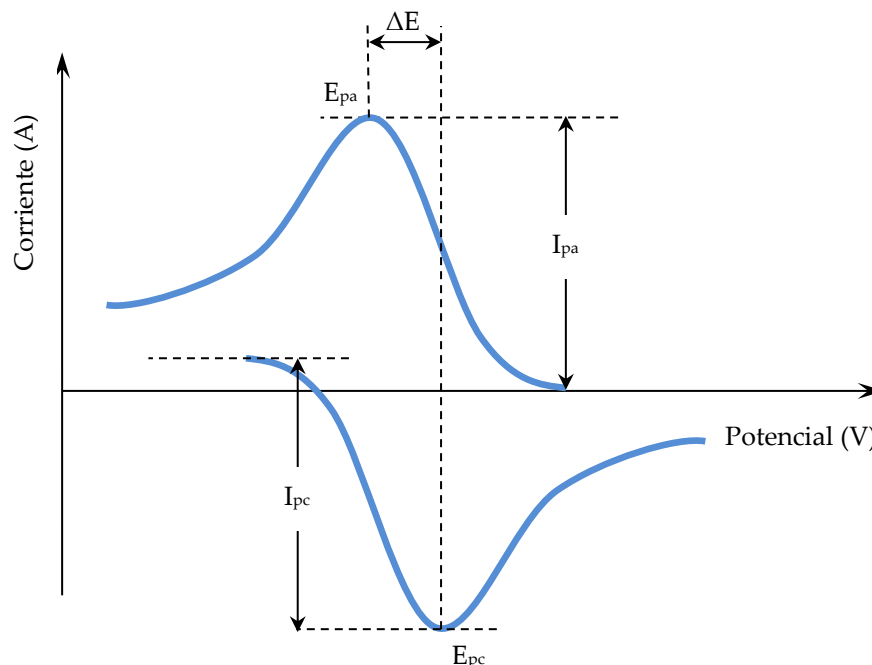


Figura 17. Respuesta de la intensidad de corriente en una voltametría cíclica.

2.6 Películas delgadas

La elaboración de dispositivos electroluminiscentes tanto como la fabricación de dispositivos de experimentación de conductividad requiere la elaboración de películas delgadas de alrededor 100 nm de espesor y con buena calidad óptica. Entre las técnicas existentes para producir estas películas se encuentran la de recubrimiento por centrifugación (SC), la de evaporación a alto vacío, la de Langmuir-Blodgett (LB) y la de auto ensamblaje por adsorción. La técnica de recubrimiento por centrifugación (SC *Spin-coating*) es la más sencilla y rápida, donde se ha logrado incluso que las películas presenten una morfología bastante plana, la cual depende principalmente del solvente y de la velocidad de rotación; sin embargo, su principal inconveniente es cuando los materiales

forman agregados insolubles, característica que es muy común con los sistemas conjugados rígidos como los que contienen grupos aromáticos (28).

Las técnicas de auto-ensamblaje y recubrimiento por centrifugación además son técnicas de relativamente bajo costo, ya que no se requieren equipos sofisticados e incluso pueden ser fabricados como se muestra en esta tesis.

2.6 Polímeros de condensación aldólica.

La reacción de condensación aldólica es una ruta de síntesis orgánica de gran importancia a nivel industrial debido a sus condiciones de reacción y la obtención de aldehídos α,β -insaturados, especies que son fotoactivas y precursoras para la síntesis de moléculas sencillas y macromoléculas.

La condensación aldólica (29), es una reacción que sucede entre una especie que en su estructura química tenga hidrógenos en posición α respecto a un grupo desprotector (cetonas, alquenos etc.) y otra especie con un centro cargado positivamente (aldehídos y cetonas). Esta reacción puede ser catalizada en medio ácido ó básico para dar lugar a la formación de un ión enolato el cual será el atacante al centro deficiente de electrones (carbono carbonílico). El producto resultante es un compuesto β -hidroxicarbonílico, ya que la deshidratación produce un compuesto conjugado, esta reacción se ve favorecida resultando así un aldehído o una cetona α,β -insaturada. Si el producto tiene hidrógenos vecinos al doble enlace formado, estos son lábiles debido a la conjugación y por ende la reacción puede continuar, resultando así en una polimerización.

Fundamentado en este mecanismo, en el año de 2003 se llevó a cabo la síntesis de un oligómero luminiscente (9) (30) (31), en esta reacción se partió inicialmente del tereftaldehído y acetona, pero el compuesto que se obtuvo no fue soluble en los solventes comunes, por lo cual también se llevó a cabo la reacción con un tereftaldehído sustituido, el 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído, el cual fue soluble en disolventes comunes (THF, Cloroformo, DMSO), por lo cual es un buen candidato para la construcción y diseño de OLED's por su gran facilidad de formar películas sobre sustratos de vidrio. Fue entonces que se inició la búsqueda de reactivos (aldehídos y cetonas), que siguiendo con este mecanismo de condensación aldólica y las mismas condiciones de reacción, se lograran obtener compuestos de bajo peso molecular, oligómeros. Dentro de la misma línea de investigación se continuó con la síntesis de una compuestos tomando como precursores el tereftaldehído, la acetona y la ciclohexanona (32).

Esta familia de polímeros de condensación aldólica ha servido de base para diversas investigaciones, en el año del 2011 se utilizaron los compuestos β -aldólicos fotoluminiscentes, el 2,6-bis(p-fenileno)ciclohexanona y el poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldehído] como agregados en el polietileno de alta densidad, HDPE y en el polipropileno, PP, adicionando propiedades luminiscentes útiles como sensores de deformación en materiales plásticos (33).

También en el año del 2011 se reportó la obtención de un material nanocompósito bifuncional con características magnéticas y luminiscentes. En este trabajo se utilizaba el polímero de condensación aldólica poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) como matriz y un óxido de hierro en forma de nanopartículas como fase dispersa (34).

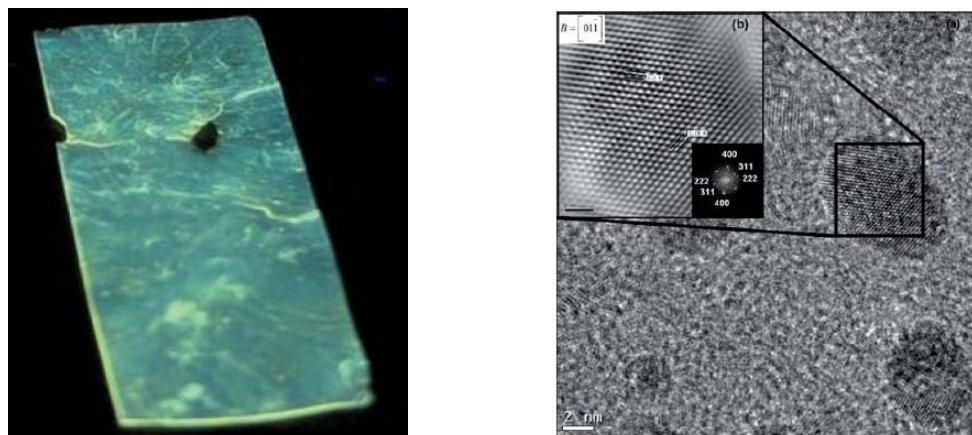


Figura 18. A la izquierda se observa una mezcla de PP con poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldehído] bajo luz ultravioleta (33). A la derecha se muestra una imagen de HRTEM (microscopía electrónica de alta resolución) de nanopartículas magnéticas dentro de matriz de polímero de condensación aldólica (34).

Hipótesis

Es posible establecer la metodología, incluyendo la fabricación de instrumentos, para la caracterización de polímeros conjugados como el poli-[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)-benzaldehído POTP (30), que permita evaluar su aplicación potencial como polímeros conductores o semiconductores eléctricos.

Objetivo

Caracterizar las propiedades electrónicas de películas delgadas de un polímero de condensación aldólica, preparadas mediante centrifugado e inmersión con instrumentos diseñados y fabricados como parte del proyecto, mediante técnicas de caracterización optoelectrónicas y electroquímicas, para determinar su uso potencial como polímero conductor.

EXPERIMENTACIÓN

4.1 Materiales utilizados

4.1.1 Reactivos

El tereftaldehído ($C_8H_6O_2$), 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído ($C_{24}H_{38}O_4$), y la acetona espectroscópica (C_3H_6O) fueron de marca Aldrich, el hidróxido de sodio en lentejas (Na^+OH^-) y el alcohol etílico (C_2H_6O) de marca Fermont, el cloroformo espectroscópico ($CHCl_3$) marca Fisher Scientific y el tetrahidrofurano (C_4H_8O) marca J. T. Baker.

4.1.2 Substratos

Se utilizaron substratos de vidrio y de cuarzo marca Fisher Scientific para la caracterización de las películas. Así como substratos de vidrio recubiertos de ITO (recubrimiento conductor transparente) marca Aldrich de 8 a 12 Ω con espesor de 1200 – 1600 Å.

Los substratos fueron cortados en 2 tamaños (Figura 19), útiles para la caracterización y experimentación.

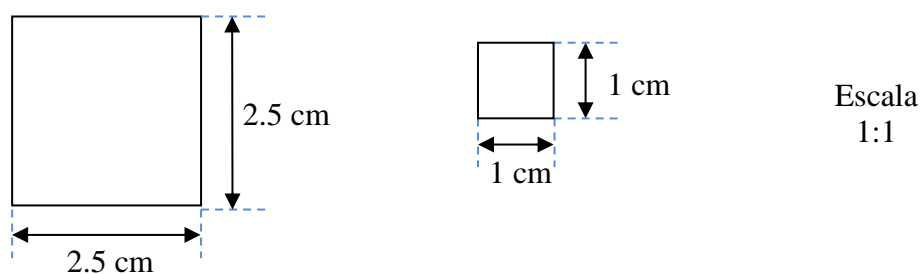


Figura 19. Cortes de substratos utilizados.

4.2 Obtención de materiales de estudio

Se usaron diferentes materiales en cada etapa de la experimentación, así como en cada punto de esta tesis se mencionaran. En la tabla 1, se mencionan las abreviaciones que se usaron en los materiales más mencionados. El polímero estudiado fue el POTP es un polímero luminiscente de color naranja-rojizo que puede fácilmente disolverse en solventes comunes.

Tabla 1. Abreviaciones de Materiales	
Material	Abreviación
Poli-[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)-benzaldehído.	POTP
Bi-óxido de indio y estaño	ITO
Poli(3,4-etilendioxitiofeno)/Poliestireno sulfonato	PEDOT-PSS
Tetrahidrofurano	THF
2,5-bis(octiloxi)-tereftaldehído	OTP
Alcohol etílico	EtOH
Hidróxido de Sodio	NaOH

El procedimiento general de obtención fue el siguiente:

Una solución compuesta de (1 mmol) de NaOH y (0.5 mmol) de 2,5-bis(octiloxi)-tereftaldehído (OTP) en 20 ml de EtOH/H₂O (con una relación de 1:1) y 5 ml de THF manteniéndose con agitación vigorosa, se agrega después lentamente una solución de acetona (0.5 mmol) en EtOH/H₂O (al 16.6% en volumen). Posteriormente en 20 min de reacción, se empiezan a formar los primeros precipitados de color rojo-naranja que es recuperado por pasos subsecuentes de filtración (30) Figura 20.

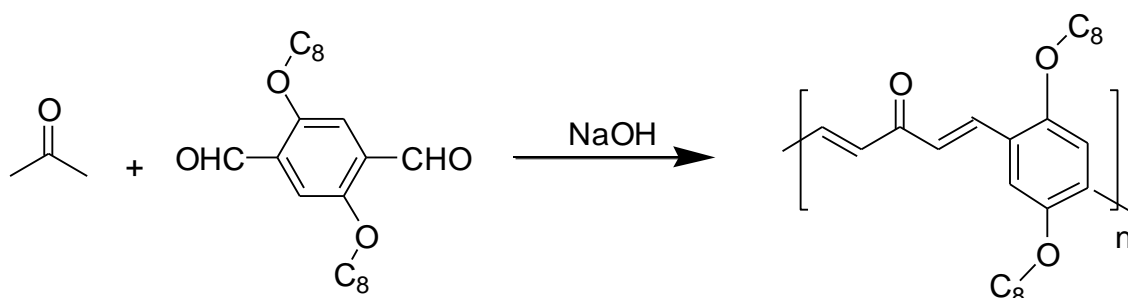


Figura 20. Esquema simplificado de la reacción de condensación aldólica para la obtención del producto de estudio.

4.3 Caracterización

4.3.1 Espectrofotometría

Espectroscopia U.V.-vis y de Infrarrojo

Los espectros de absorción se obtuvieron empleando un espectrofotómetro U.V.-vis Perkin Elmer "Lambda 25", en el rango espectral de 250 a 700 nm. Utilizando celdas estándar para espectroscopia B0631071 Quartz SUPRASIL®, fabricadas de cuarzo con una longitud de paso de 1 cm, Figura 21.

Además se utilizó este equipo para determinar el umbral de absorción siendo la representación gráfica del Band Gap (Eg). Tal como se indica en los resultados.

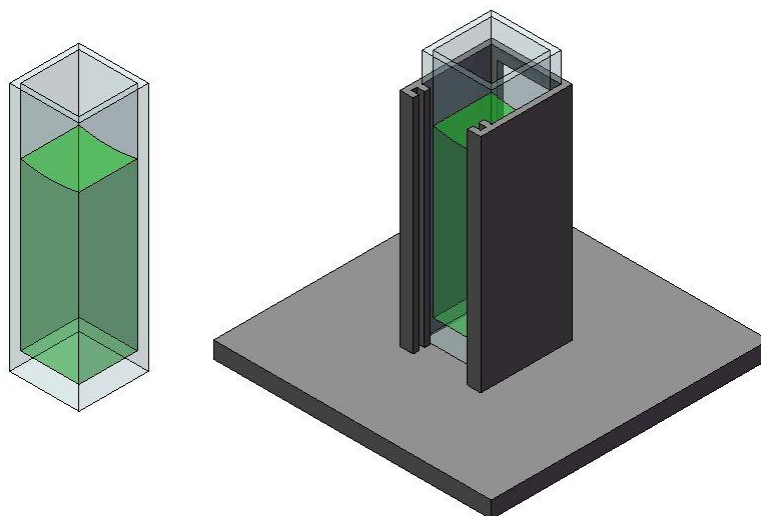


Figura 21. Se muestra la celda con POTP disuelto, utilizada para equipo de espectroscopia U.V.-vis y de fluorescencia.

Se utilizó el equipo de espectroscopia infrarroja Nicolet modelo Magna-550 con transformada de Fourier para caracterizar el producto obtenido y validarlo como POTP.

4.3.2 Microscopía de tunelamiento

Durante la caracterización de las películas de POTP se utilizó el equipo Nanosurf easyScan STM, de microscopía de tunelamiento,



Figura 22. Equipo microscopía de tunelamiento, Nanosurf easyScan STM.

4.3.3 Difractometría de rayos X

Se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (véase apéndice D) utilizando el difractómetro Bruker AXS "D8 Advance" con cuna de Euler con dos radiaciones no polarizadas ($\text{Cu K}\alpha$, $\text{Co K}\alpha$); Figura 23. Se midieron reflexiones de películas de PTOP producida por recubrimiento por centrifugado sobre substratos de vidrio, cuarzo e ITO.

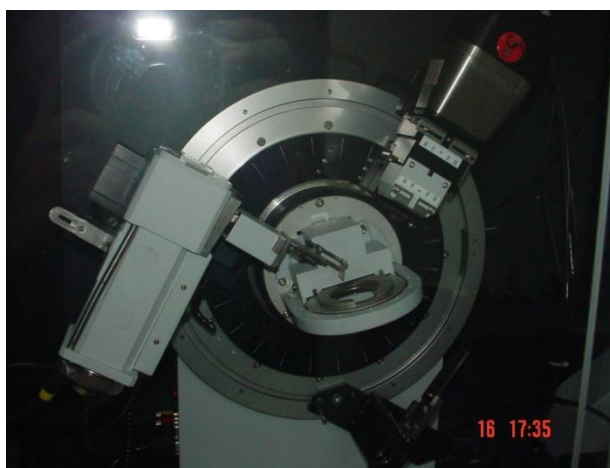


Figura 23. Difractómetro Bruker AXS "D8 Advance".

Esta técnica también se utilizó para obtener un valor medio del cristal formado por las cadenas poliméricas, puesto que la anchura del pico de difracción correspondiente a los planos cristalográficos (hkl), está relacionado con las dimensiones del cristal en la dirección perpendicular a esos planos a través de la ecuación de Scherrer (35) obtenida de la ley de Bragg.

$$\beta = \frac{K \lambda}{L \cos(\theta)}$$

En donde β es la anchura a media altura debida del pico correspondiente a los planos (hkl) (en unidades de 2θ), aquí tomando el máximo pico y corregida al factor instrumental de 0.202° , L es el tamaño medio del cristal de la dirección perpendicular a los planos (hkl), K es una constante (0.9), λ es la longitud de onda de la radiación X, que en nuestro caso debido al equipo utilizado es la correspondiente a la línea K_α del Cu (1.5406 \AA) y θ es la posición del máximo pico de difracción expresado en radianes. Conociendo todos estos valores es posible determinar el valor del tamaño medio del cristal en la dirección perpendicular a esos planos, L.

4.3.4 Voltametría Cíclica

Para el análisis electroquímico se utilizó un analizador electroquímico EPSILON de corriente máxima de 100 mA, ancho de banda de 100 kHz e impedancia de entrada al electrómetro $> 10^{12}\Omega$

Figura 24.

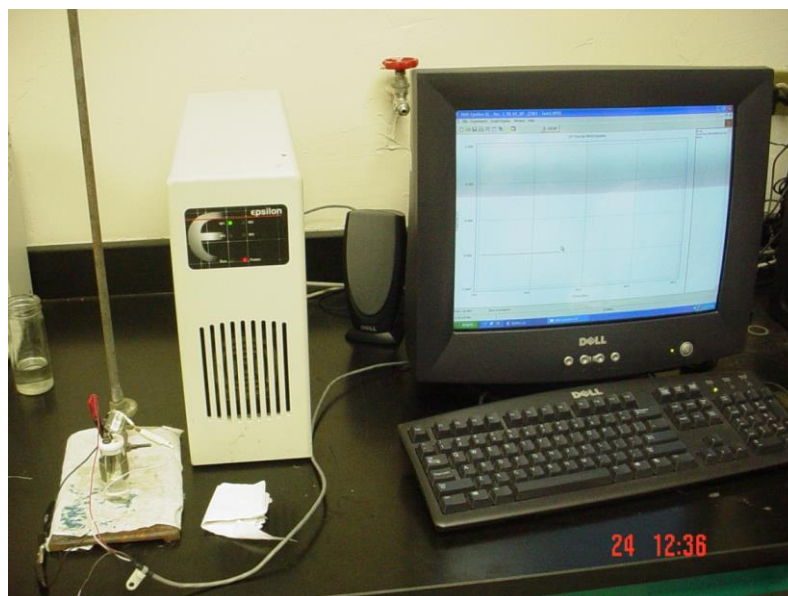


Figura 24. Analizador Electroquímico EPSILON.

Los experimentos de voltametría cíclica se efectuaron utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo de una película de POTP sobre un sustrato de ITO/vidrio (36), en una celda electroquímica que se fabricó para este propósito, Figura 25.

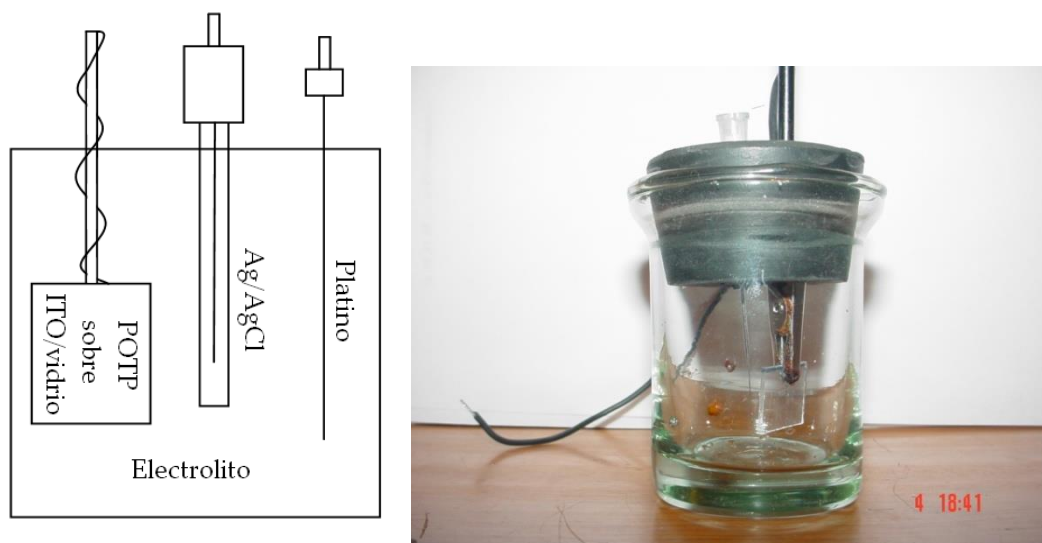


Figura 25. Celda electroquímica que fue fabricada para la voltametría cíclica.

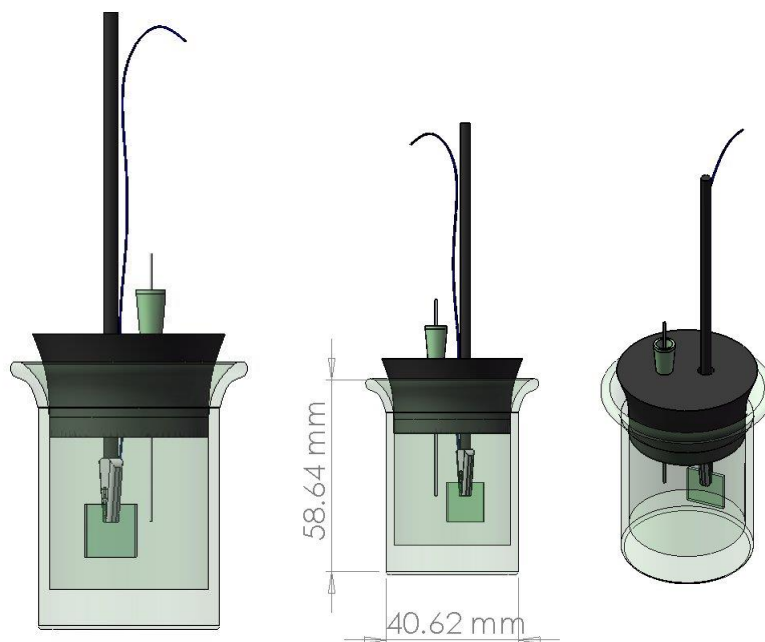


Figura 26. Esquema y dimensiones de celda electroquímica fabricada para caracterización por voltametría cíclica.

4.4 Preparación de sustratos

4.4.1 Limpieza de sustratos

La limpieza de los sustratos es de suma importancia ya sean de vidrio, cuarzo o ITO/vidrio deben estar libres de cualquier impureza o contaminante orgánico los procedimientos típicos incluyen repetidos lavados con acetona o tolueno. Si algún contaminante orgánico se mantiene sobre la superficie esto puede provocar un corto circuito en el dispositivo (37). Por estas razones se siguió el siguiente procedimiento.

- 1) Lavado en ultrasonido con acetona durante 15 min.
- 2) Frotar los sustratos con la esponja humedecida con detergente común.
- 3) Enjuagar con chorro de agua de la llave (no usar agua destilada, ya que ésta no elimina por completo al detergente común).
- 4) Enjuagar con agua destilada.
- 5) Sumergir en solución de agua destilada y ALCONOX (detergente para ultrasonido), aproximadamente 1g en 100ml, y colocar en ultrasonido por 15 min.
- 6) Enjuagar con agua destilada.
- 7) Sumergir en agua destilada y colocar en ultrasonido por 10 min.
- 8) Enjuagar con agua destilada y repetir paso 7.
- 9) Finalmente enjuagar con agua desionizada.
- 10) Secado en estufa a una temperatura de 60 ~ 70°C
- 11) Dejar en estufa o en desecador debidamente protegido del polvo hasta la siguiente etapa.

4.4.2 Limpieza de área de trabajo

La tendencia actual de la industria de la microelectrónica y en la fabricación de OLED se requieren niveles de limpieza Clase 1, mientras que las industrias alimentaria y farmacéutica requieren niveles de limpieza Clase 10 y Clase 100.

Para evitar los problemas inherentes a la limpieza del área de trabajo, donde se fabricaron las películas manométricas. Se diseñó y construyó una cámara de poli-metilmacrilato Figura 27 y Figura 28, hermética con disponibilidad de trabajar con guantes con una limpieza necesaria para este tipo de experimentos.

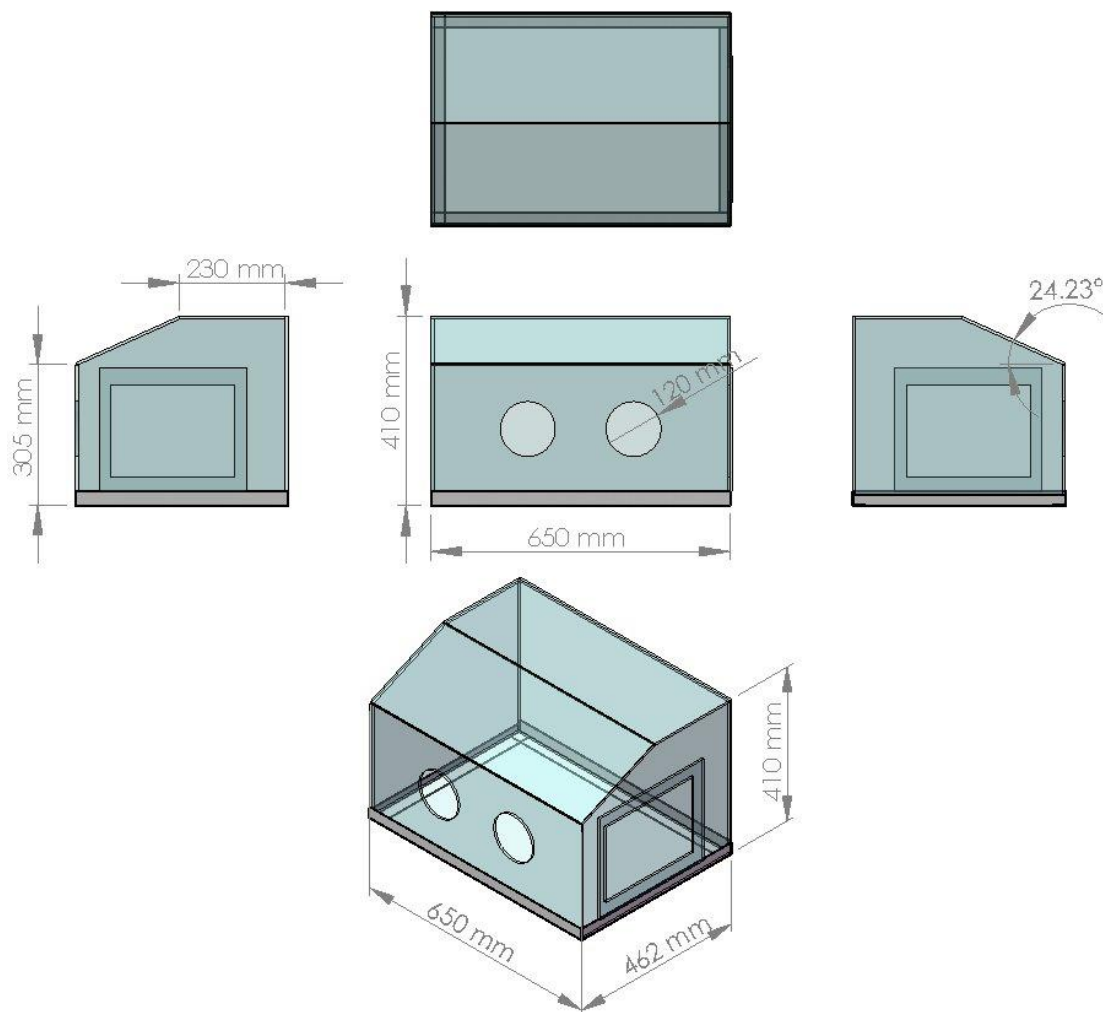


Figura 27. Diseño de cámara de trabajo en limpio.

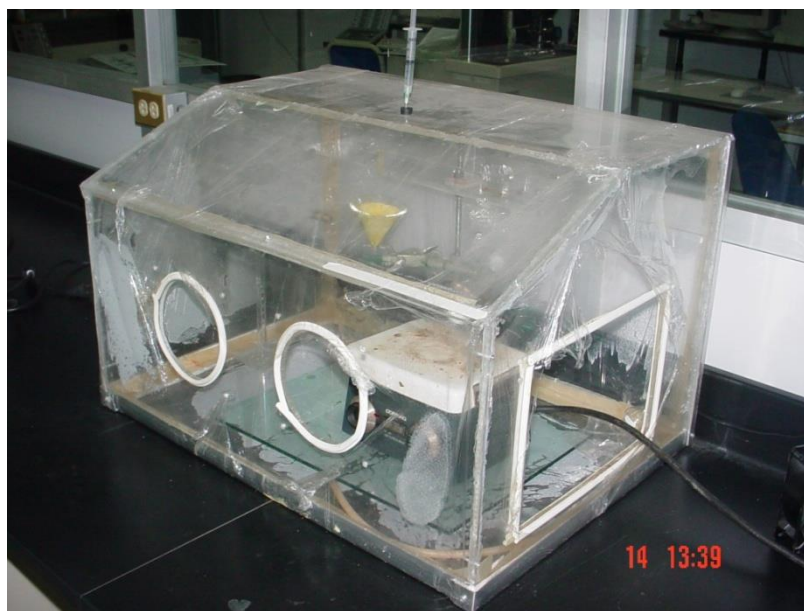
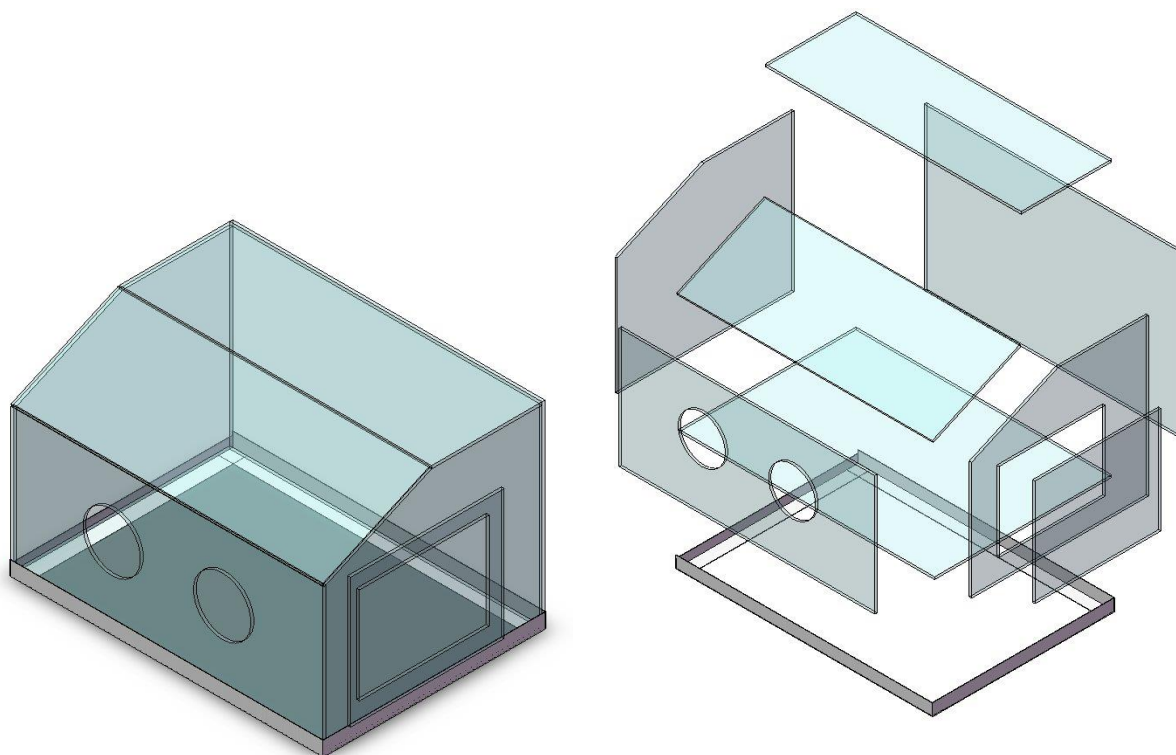


Figura 28. Arriba vista isométrica explosionada y abajo fotografía de cámara de trabajo en limpio.

4.5 Litografía

La más simple estructura de un dispositivo electroluminiscente consiste en una película de un polímero conjugado entre dos electrodos (e.g. aluminio e ITO), los dispositivos usualmente tienen tamaños de 1 cm × 1 cm. Por razones prácticas y básicas es de valioso interés tener la capacidad de microfabricar patrones o arreglos, que a futuro podrían funcionar como un mallado de pixeles (37).

En este trabajo se utilizaba la técnica de fotolitografía para producir el patrón de la Figura 29 sobre un sustrato de ITO/vidrio.

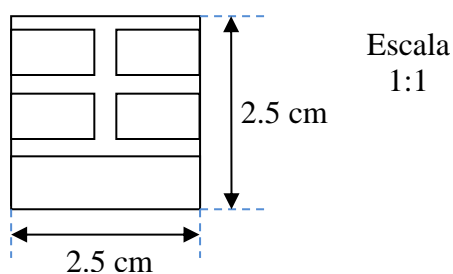


Figura 29. Patrón utilizado.

4.5.1 Materiales

El procedimiento de litografía fue requerido, material fotoresistente PR S – 1813 (PR, *Photoresist*), Revelador MF – 319 (*Developer*), Removedor 1165 (*Remover*), Agua destilada, Ácido nítrico y Ácido clorhídrico,

4.5.2 Procedimiento

A partir de sustratos previamente tratados de acuerdo al procedimiento mencionado en el punto 3.4.1, se siguieron cuatro etapas para completar el proceso.

Etapa 1. Recubrimiento con material fotoresistente

Mediante la técnica de *Spin-coating* a 2000 r.p.m. por 30 s se preparó una película de PR sobre el sustrato limpio de ITO, protegiendo en todo momento la película de cualquier tipo de luz intensa, después los sustratos recubiertos se introducían en una estufa de secado a una temperatura de 90 °C durante 30 min, posteriormente se retiraban y se dejaban enfriar en un cuarto oscuro.

Etapa 2. Exposición U.V. y Revelado

En esta etapa se fabricó una mascarilla con el patrón anteriormente mencionado Figura 30

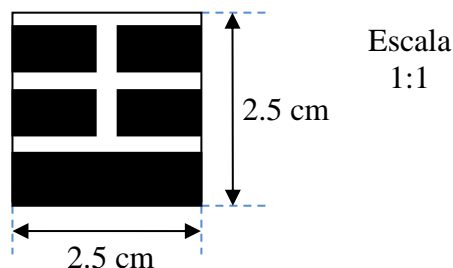


Figura 30. Mascarilla para la protección del material fotosensibilizante.

La mascarilla se colocaba sobre el sustrato recubierto de PR, después esta mascarilla-sustrato era colocada debajo de una lámpara UV por 5 min. A continuación se retiraba la mascarilla y el sustrato fue introducido dentro de 50 ml de revelador durante 1 min, 30 s estáticos y 30 s con agitación suave. Al terminar el tiempo el sustrato era lavado con agua destilada y secado con aire comprimido, y nuevamente fueron colocados dentro de la estufa de secado a una temperatura de 105 °C durante 30 min, posteriormente se retiraron y se dejaron enfriar.

Etapa 4. Ataque Químico

En esta etapa se preparó una mezcla ácida con 7.3 ml agua desionizada, 1 ml ácido nítrico y 1.7 ml Ácido clorhídrico, esta mezcla fue calentada hasta 50 °C, y después se introducía el sustrato durante 3 minutos, al terminar ese tiempo se retiraba el sustrato, se lavaba con agua destilada y se secaba con aire comprimido.

Etapa 5. Eliminación de PR

Esta fue la última etapa, consistía en colocar el sustrato dentro de 50 ml de removedor 1165 en ultrasonido durante 1 min, finalmente se retiraba, se lavaba con agua destilada y se secaba con aire comprimido.

La Figura 31 muestra las etapas antes mencionadas en forma gráfica hasta el proceso de recubrimiento por centrifugado.

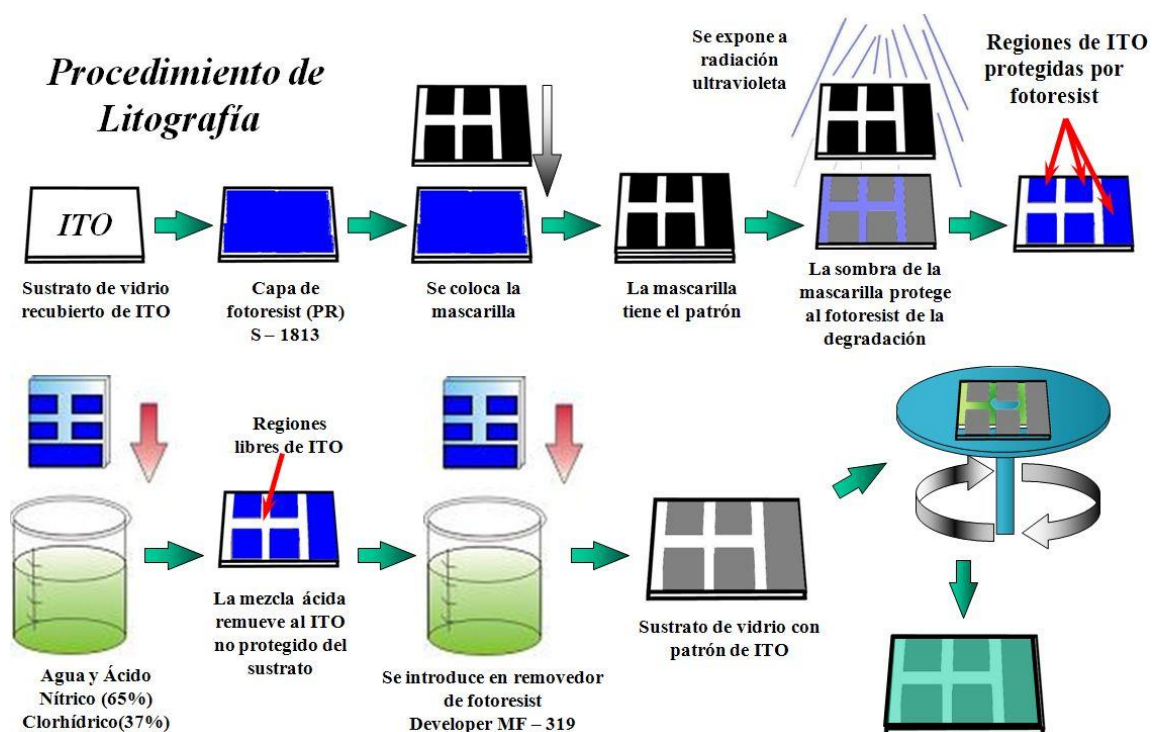


Figura 31. Esquema que muestra los pasos que se siguieron para el procedimiento de litografía.

4.6 Fabricación de películas

Se fabricaron películas de espesor nanométrico mediante dos procedimientos diferentes: la técnica de recubrimiento por centrifugado (*Spin-coating*) y la técnica de inmersión (*Dip-coating*) (38).

4.6.1 Recubrimiento por centrifugado e inmersión

Para la fabricación de las películas se diseñó y construyó un equipo multifuncional para fabricar películas (EMFP) Figura 32 y Figura 33, el mismo equipo puede ser utilizado para fabricar películas por centrifugado como también por inmersión.

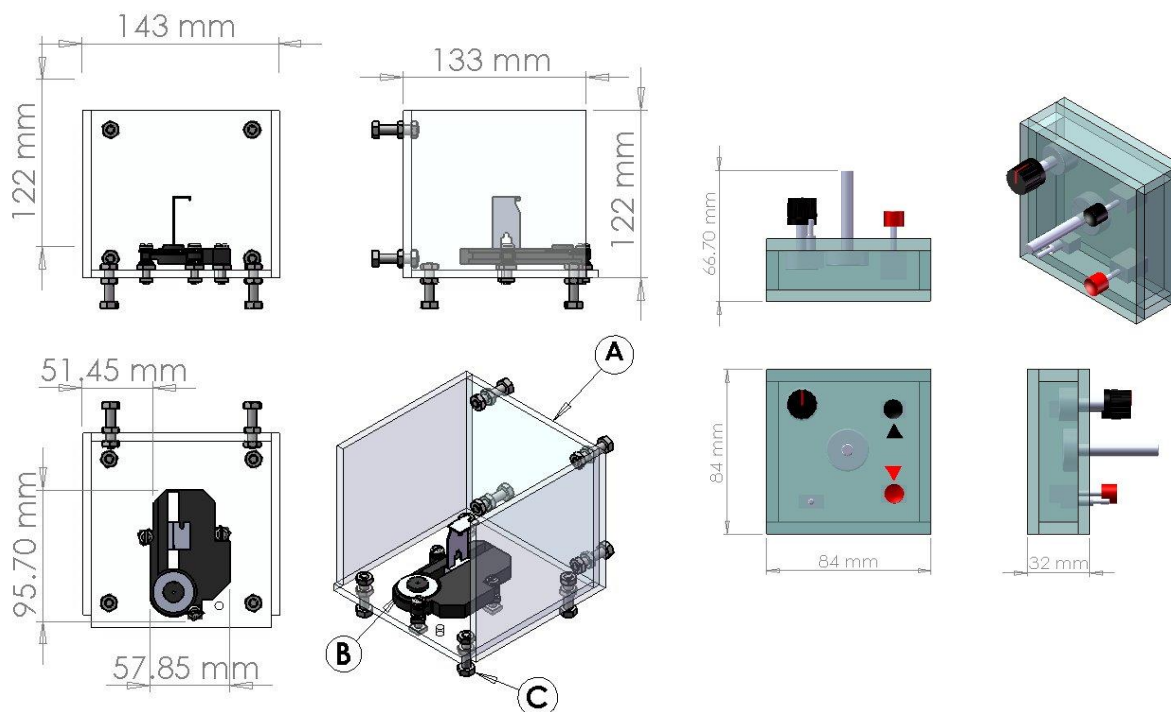


Figura 32. Diseño de equipo multifuncional para fabricar películas (EMFP). Anotaciones: (A) Pared compuesta de Vidrio y PMMA de 6 mm de espesor, (B) Motor de CC de 3V y (C) Tornillo ISO 8.8 para ajustar altura.

En la técnica de recubrimiento por centrifugado el espesor de la película depende de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero y de la velocidad angular de rotación del equipo.

Para obtener películas de buena calidad morfológica se requería un equipo que pudiera aumentar la velocidad paulatinamente con un control preciso y con el mínimo de vibraciones. Es por esto que se decidió usar un motor de corriente continua por su versatilidad y fácil control. Con este equipo el EMFP se obtuvieron películas de aparente calidad superficial.

El equipo consta de dos motores de corriente continua, uno lineal para el proceso de inmersión y el otro rotatorio para el recubrimiento por centrifugado, ambos controlados con un banco en paralelo de resistencias variables conectado a su vez a un potenciómetro de ajuste fino, brindando un control estable sobre la curva de aceleración alcanzando una velocidad angular constante máxima de 2482 r.p.m valor de especificación de fabricante.

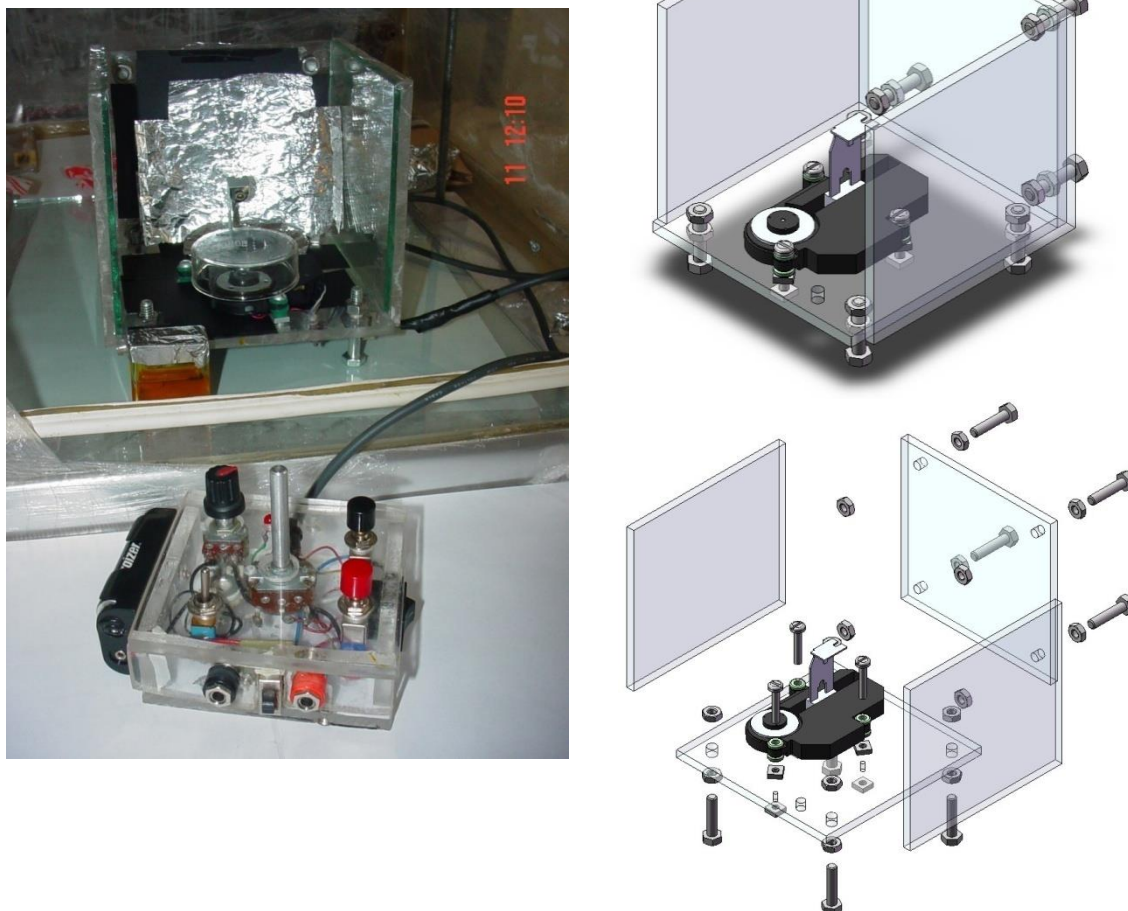


Figura 33. A la izquierda fotografía del EMFP y a la derecha vista isométrica explosionada del EMFP.

Durante este período de experimentación también se construyó un equipo alternativo para recubrimiento por centrifugado, utilizando un motor de paso y un circuito electrónico de control de velocidad, lamentablemente, la naturaleza del funcionamiento del motor de paso provocaba imperfecciones sobre la película parecidas a las ondas que las olas producen sobre la arena de la playa. Por lo anterior como se indica en la Figura 32 que utilizaba un motor de CC de 3V de aplicación en lectura de disco compacto de audio debido a su gran estabilidad y soportes de goma que eliminan la vibración. Además se agregaron 4 tornillos a la base para asegura el balanceo del equipo.

Para la técnica de inmersión se requería que el sustrato entrara en posición vertical con una velocidad sumamente baja, constante y con el mínimo de vibraciones. Utilizando el EMFP en “posición de inmersión”, con su motor de

corriente continua sobre un riel deslizante y un sujetador magnético, Figura 34, se lograron obtener películas delgadas aparentemente lisas y de buena calidad óptica.

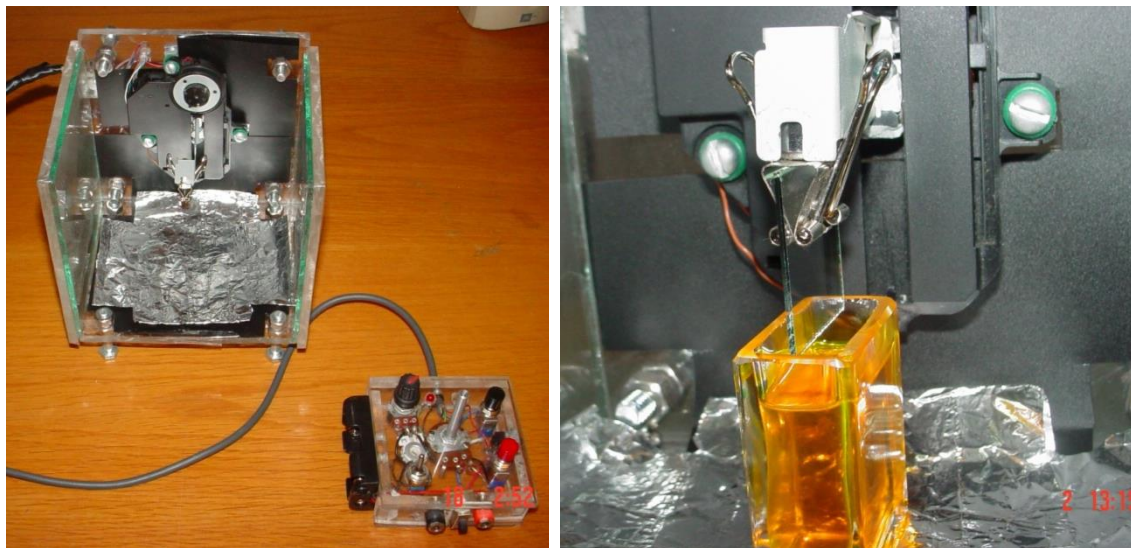


Figura 34. Equipo EMFP introduciendo sustrato de vidrio en disolución polimérica de POTP (5g/l) para técnica de inmersión.

4.6.2 Caracterización de películas

Para películas delgadas homogéneas, compactas, con buena adherencia al sustrato y que se encuentran depositadas sobre sustratos transparentes, los espectros U.V.-vis están caracterizados por un comportamiento oscilatorio debido a las interferencias de la onda entrante y la onda reflejada, en la interface película-sustrato (39).

A partir del análisis de estas oscilaciones es posible obtener información sobre el índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor de películas. Este método es mejor conocido como el método de Swanepoel (40), el cual está basado en la idea de Manifacier (41).

La Figura 35 representa la forma de obtener los espectros U.V.-vis experimentalmente, en la que el haz de luz atraviesa una muestra formada por una película delgada de espesor " d " e índice de refracción " n " depositada sobre un sustrato de un espesor muy grande en comparación de la película. El sustrato tiene un índice de refracción s y coeficiente de extinción $k=0$. El índice de refracción de la película delgada se puede expresar como un índice de

refracción complejo $\tilde{n} = n - ik$ (42), siendo n el índice de refracción y k el coeficiente de extinción. Si el espesor de la capa es uniforme, cuando el haz de luz atraviesa la muestra, se producen efectos de interferencia entre la onda incidente y la reflejada en la interface película-substrato.

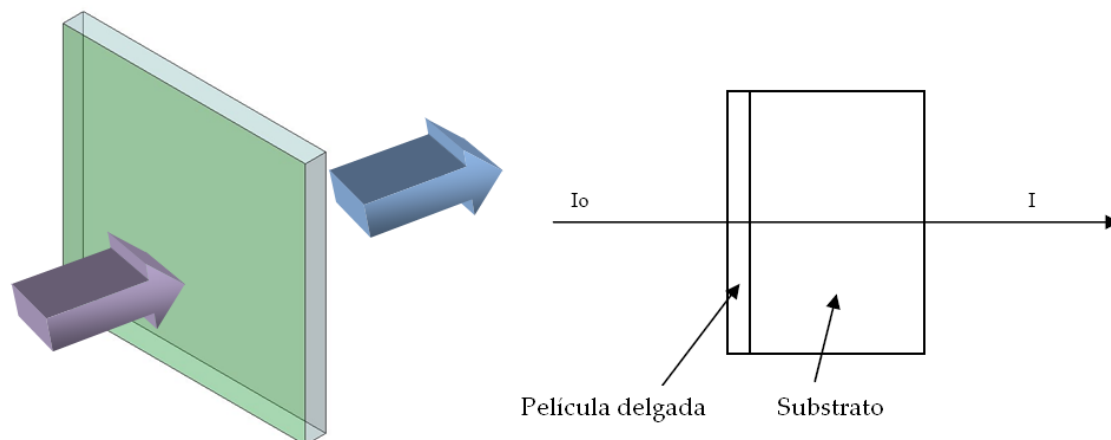


Figura 35. Esquema experimental del procedimiento de obtención de un espectro U.V.-vis de una película delgada depositada sobre un sustrato transparente.

Esta interferencia origina una serie de oscilaciones tal y como se muestra en el espectro de transmitancia de la Figura 36.

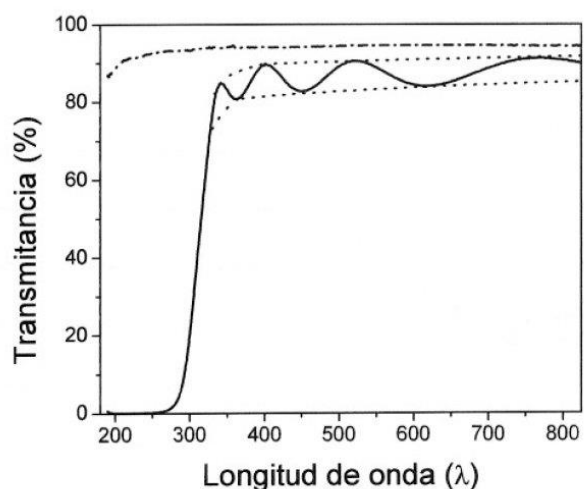


Figura 36. Espectros de absorción U.V.-vis de una película delgada de ~400 nm de espesor y del sustrato de SiO_2 (línea de trazos). La envolvente de los máximos (T_m) y los mínimos (T_m) se representan mediante la línea de puntos.

El índice de refracción del sustrato se puede expresar como:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad \text{ec. 8}$$

donde T_s representa el valor de la transmitancia del sustrato, que en el caso del ejemplo de la Figura 36, medido a una $\lambda = 550$ nm, dando el valor de 0.93, obteniéndose un valor para el índice de refracción del sustrato de $s = 1.47$. Valor es muy parecido al registrado en la literatura para el SiO_2 (43).

Para la obtención de las constantes ópticas y espesor de la película delgada hay que recoger los valores de los máximos y los mínimos de las oscilaciones en la zona de análisis. Es conveniente trazar las envolventes T_M y T_m que pasan por dichos máximos y mínimos y, sobre ellas, tomar el par de valores correspondientes, así como el valor de la longitud de onda (44). Aquí hay que tener cuidado porque para cada valor de un máximo del espectro, su mínimo no corresponde con ningún punto del espectro sino a un punto de la envolvente T_m , y viceversa. Una vez recogidos los valores de transmitancia de los máximos y los mínimos del espectro de transmisión, el índice de refracción de la película a cada longitud de onda se puede calcular (45) a partir de la siguiente fórmula:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad \text{ec. 9}$$

Donde

$$N = 2s \left(\frac{T_M - T_m}{T_M \times T_m} \right) + \frac{(s^2 + 1)}{2} \quad \text{ec. 10}$$

Para calcular el espesor, es preciso utilizar la ecuación que describe el fenómeno de interferencia:

$$2nd = m\lambda \quad \text{ec. 11}$$

en la que m se conoce como el orden de la interferencia que es un número entero para un máximo y un semientero para un mínimo (véase apéndice E). A partir de la ecuación 11 se puede obtener el espesor:

$$d = \frac{m\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2n_1 - \lambda_1n_2)} \quad \text{ec. 12}$$

es evidente que si n_1 y n_2 son los índices de refracción en dos máximos o mínimos consecutivos y situados en λ_1 y λ_2 , m deberá ser igual a 1, en cambio si usamos un máximo con un mínimo consecutivo m deberá ser igual a $\frac{1}{2}$.

Es interesante señalar que con este método gráfico se puede también obtener el valor del coeficiente de extinción. Sabiendo que:

$$x = \exp(-\alpha d) \quad \text{ec. 13}$$

y que,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{ec. 14}$$

se puede determinar el coeficiente (k). Siendo α el coeficiente de absorción. Para ello debemos desarrollar la ecuación (9) sabiendo que x tiene la siguiente expresión:

$$x = \frac{E_m - \sqrt{E_m^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad \text{ec. 15}$$

Expresión en la que

$$E_m = \frac{8n^2s}{T_M} + [(n^2 - 1)(n^2 - s^2)] \quad \text{ec. 16}$$

Deducido x , se puede determinar α , y a partir de aquí k .

4.7 Recubrimientos películas delgadas metálicas

Una de las últimas etapas de la construcción de un dispositivo semiconductor o luminiscente orgánico es el recubrimiento metálico que servirá como el ánodo de contacto para cerrar el circuito del dispositivo. Este recubrimiento debe ser lo menos agresivo con la película, para no ocasionar distorsiones o degradación en el polímero.

Debido a la baja función del trabajo, facilidad de procesamiento (bajas temperaturas de evaporación al alto vacío) y buenos resultados obtenidos en la literatura, se optó por usar aluminio y posteriormente calcio, Tabla 2.

Tabla 2. Funciones de Trabajo de Metales.	
Metal	φ (eV)
Ca	2.87
Ag	4.26
Al	4.28
Au	5.10
Ni	5.15
Pt	5.65

Para elaborar los recubrimientos metálicos se usaron dos equipos que utilizan dos técnicas diferentes, obteniéndose resultados similares.

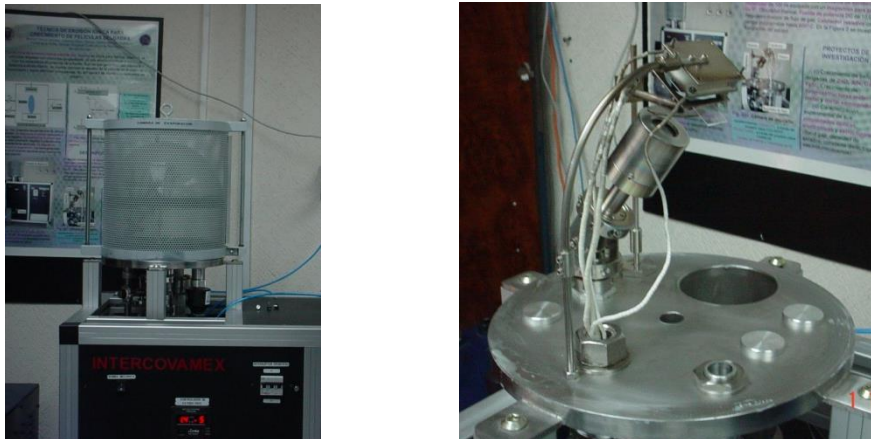


Figura 37. Recubridora de alto vacío por erosión iónica.

El primer equipo fue usado con la técnica de erosión iónica asistida con plasma, esta técnica utiliza un gas que se transforma en plasma, dentro de una cámara de vacío, este plasma que se encuentra sobre el metal de aporte genera iones que inciden sobre el sustrato, produciendo el recubrimiento Figura 37.

El otro equipo utilizado fue el JEE-400 evaporador de vacío, Figura 38, que consiste en una cámara de vacío, dentro de la cual una cubeta hecha con cable de tungsteno es calentada provocando que el metal dentro de ella se evapore para después condensarse sobre el sustrato, que requiera el recubrimiento.



Figura 38. Evaporadora metálica JEE-400.

Se recubrieron metálicamente tanto sustratos de 2.5 x 2.5 cm como de 1 x 1 cm. Así también los sustratos de 2.5 x 2.5 cm que previamente habían sido preparados con litografía Figura 39.

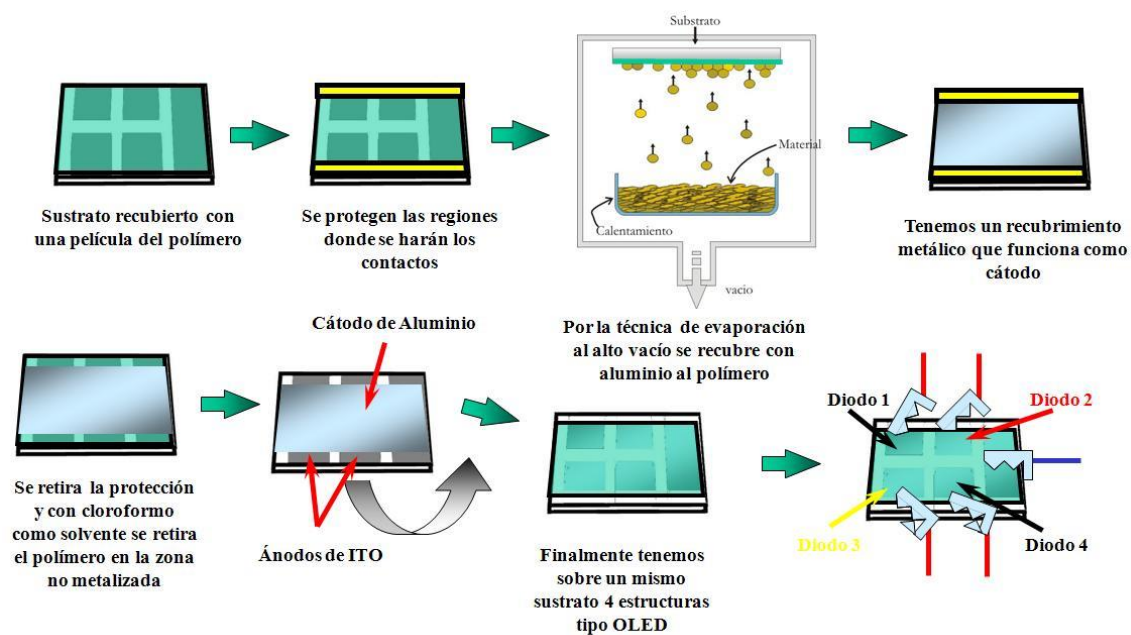


Figura 39. Esquema de recubrimiento metálico sobre sustratos con película de POTP.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Películas nanométricas (equipo U.V.-vis)

Se obtuvieron películas de calidad óptica Figura 40, con buena homogeneidad.

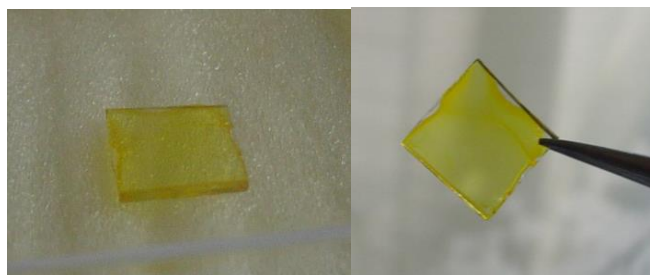


Figura 40. Películas de POTP obtenidas por recubrimiento por centrifugado.

Y usando la técnica de interferencias de la onda con el equipo U.V.-vis como se describe en la parte experimental, se obtuvo el espesor de las películas. Las envolventes se trazan tomando los máximos y mínimos después de 500 nm, ya que arriba de estas longitudes la película no presenta absorción y las oscilaciones se pueden atribuir al fenómeno de interferencia.

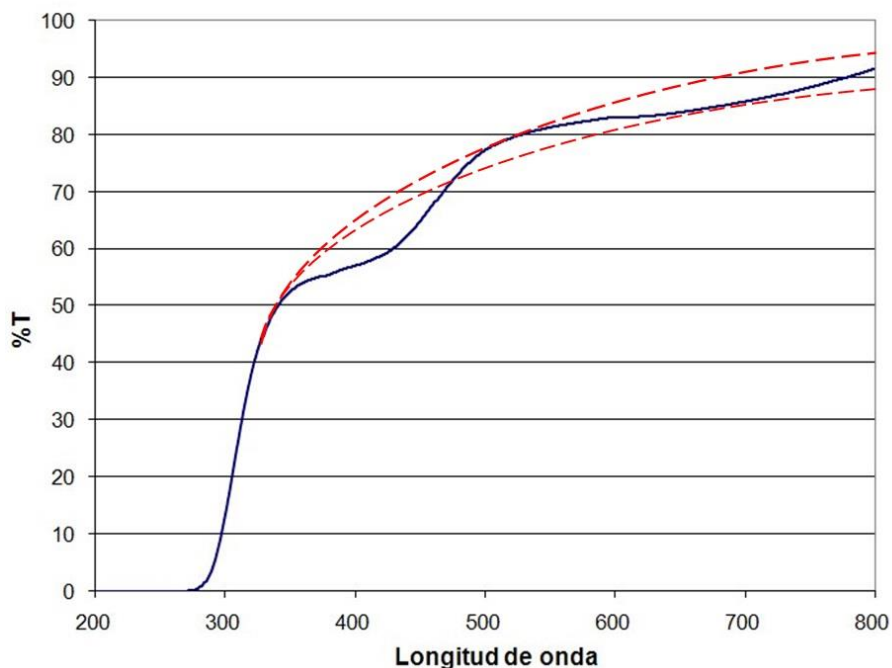


Figura 41. Transmitancia de películas de POTP sobre substrato de cuarzo.

De los datos obtenidos en el equipo de U.V.-vis podemos graficar la Figura 41 y de los valores que pasan por el máximo y el mínimo de las oscilaciones del espectro cuyos parámetros ópticos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3. Datos obtenidos utilizando técnica de interferencias y equipo U.V.-vis.						
Transmitancia de un máximo y un mínimo consecutivos, $m=1/2$.						
λ (nm)	T_M	T_m	s	N	n	d (nm)
526	0.800	0.760	1.492	1.809	1.683	-----
683	0.910	0.850	1.466	1.802	1.688	343.6

En la tabla 3 puede observarse los valores de transmitancia e índice de refracción de la película para cada longitud de onda, utilizando la ec. 12:

$$d = 343.6 \text{ nm}$$

Lo cual indica que es una película nanométrica.

En paralelo fue utilizada la técnica de reflectancia espectral con otra película obtenida bajo el mismo proceso, pero a mayor velocidad angular, dando como resultado un espesor promedio de 132.7 nm.

Usando la ec. 16 se obtiene $E_m = 43.368$ y de la ec 15 se obtiene $X = 0.869$.

De la ecuación 13 se obtiene un coeficiente de absorción y para $\lambda = 526$ nm usando la ecuación 14 podemos obtener un coeficiente de extinción de:

$$k = 0.01713$$

5.2 Conductividad de películas

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.7 de esta tesis se fabricaron una serie de dispositivos monocapa fabricados con ayuda de técnica de litografía, recubrimiento por centrifugado usando el EMFP y agregando el ánodo del dispositivo por medio de evaporación al alto vacío Figura 42.

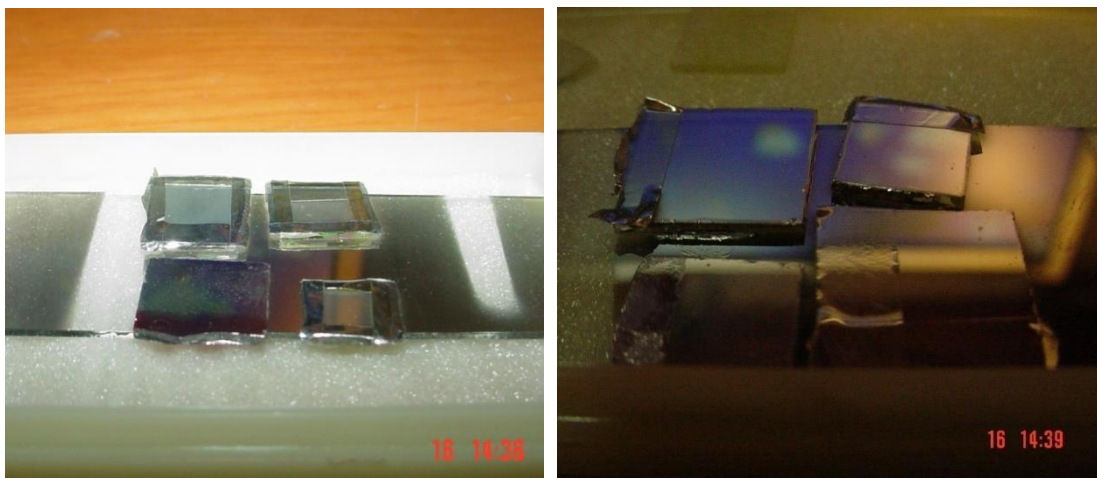


Figura 42. Dispositivos OLED monocapa fabricados con POTP sobre sustrato de ITO recubiertos de Al por evaporación al alto vacío.

Se examinó el comportamiento eléctrico de dispositivo monocapa fabricado con la técnica de litografía y recubrimiento por centrifugado del material POTP Figura 43.

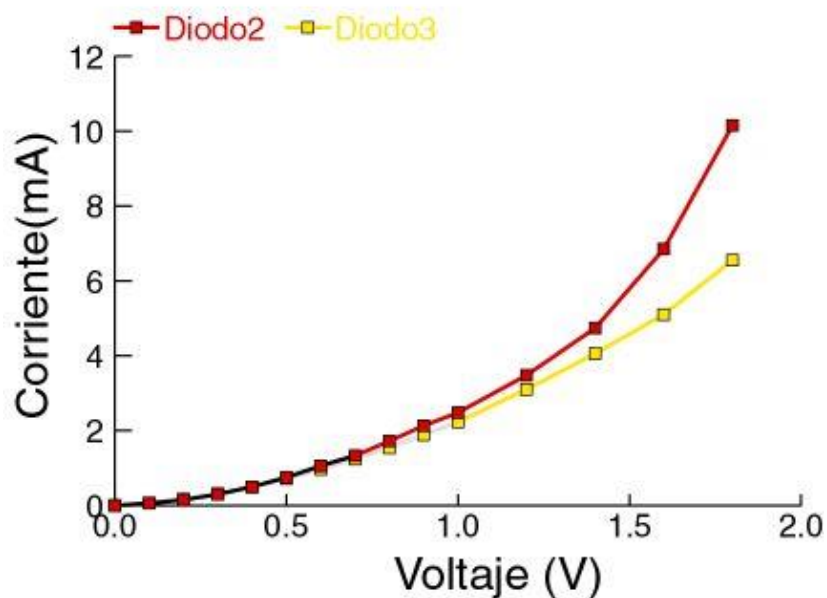


Figura 43. Curva característica I-V del POTP, para los diodos 2 y3.

En la Figura 43 se puede observar que el POTP muestra una curva característica de un material semiconductor lo cual comprueba la hipótesis. Además esta información puede ser útil para calcular otras propiedades de las cuales hablaremos a continuación.

Se observa un voltaje de “codo” de 0.8 V que podemos comparar con el del diodo de silicio que es de 0.7 V, después de superar este voltaje se muestra el característico comportamiento óhmico que puede ser usado para determinar la resistencia de la película en un estado de conducción perpendicular. La pendiente de la recta después del codo de 0.8 V mostrada en la Figura 44 representa la resistencia.

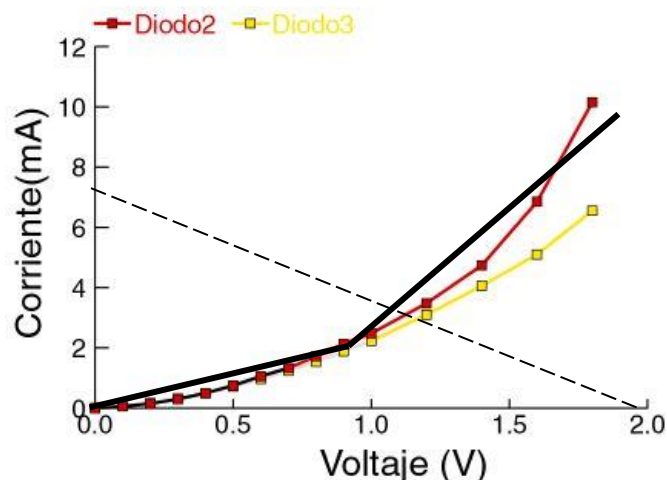


Figura 44. Pendiente de la curva característica I-V del POTP.

La pendiente calculada es de:

$$R = 6.88 \, \Omega$$

En la figura también se incluye una línea punteada que únicamente demuestra que esta grafica puede ser usada para encontrar la corriente real que circula por el dispositivo usando el método de línea de carga ampliamente usado en la electrónica (46).

Por lo tanto tenemos una conductancia $G = 0.1458 \, \text{S}$ (siemens), que lo posiciona como material semiconductor con características similares a diodos pn de silicio. A diferencia de la conductividad la conductancia es una propiedad intensiva, que describe mejor el comportamiento de un material expuesto a conducción eléctrica.

En un polímero con sistemas de dobles enlaces conjugados, al aplicar un campo eléctrico los electrones de los enlaces π se pueden mover a lo largo de la cadena polimérica y como este material está formado por muchas moléculas poliméricas, si las cadenas están adecuadamente ordenadas, también los

electrones pueden saltar desde una molécula a otra, fenómeno que determina la conducción macroscópica observada.

Matemáticamente, la corriente \vec{I} y la densidad de corriente \vec{j} se relacionan como:

$$\vec{I} = \int_S \vec{j} \cdot dS \quad \text{dónde: } dS \text{ es la superficie de estudio perpendicular al flujo.}$$

En este caso como estamos tratando una película nanométrica podemos asumir que el flujo es unidimensional por lo cual dS es el área del dispositivo construido.

$$\text{Área} = 6.25 \text{ cm}^2 \quad \text{como se indica en la Figura 19.}$$

Para una condición de voltaje V que corresponde un flujo de corriente \vec{I} que a su vez determina una densidad de corriente \vec{j}

Tomando como referencia 1.5 V su corriente respectiva sería 5.9 mA podemos calcular una densidad de corriente de:

$$\vec{j} = 9.44 \text{ A/m}$$

5.3 Voltametría Cíclica

En estos experimentos solo fue registrada la onda anódica (oxidación), la cual nos permite calcular el potencial de ionización del oligómero en cuestión (47) Figura 45 y Figura 46.

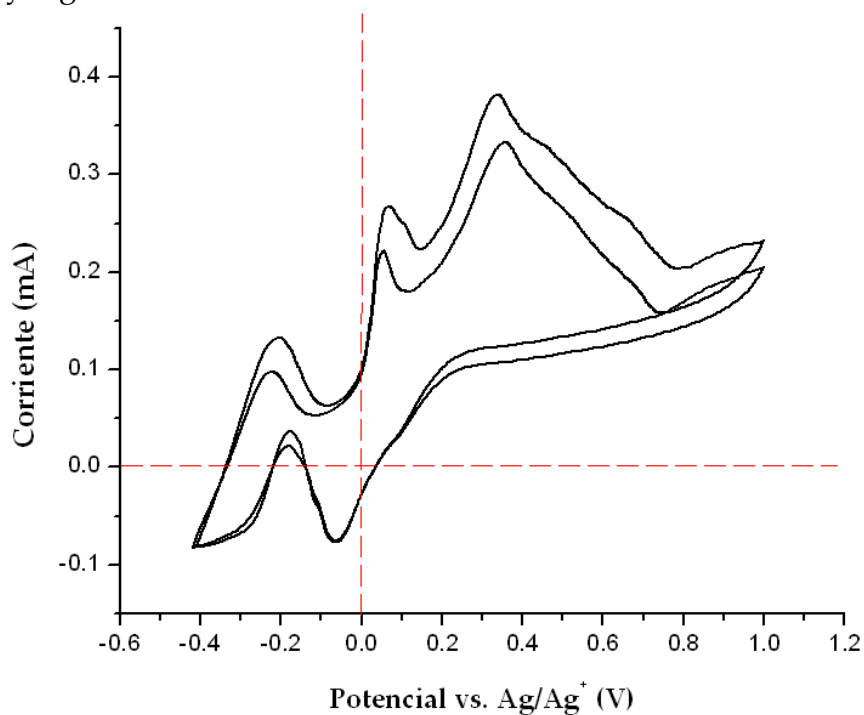


Figura 45. Voltamperograma registrado para el POTP.



Figura 46. Fotografía de experimento de voltametría con el POTP.

Para estimar la energía de ionización (*IP*, *Ionization Potential*) y la afinidad electrónica (*EA*, *Electron Affinity*) a partir de los potenciales redox medidos, es necesario correlacionar los potenciales electroquímicos con el nivel del vacío. Es conveniente usar el electrodo estándar de hidrogeno (*SHE*, *standard hydrogen electrode*) como la referencia para los valores de potencial, y después corregir estos potenciales con el nivel de vacío. La energía correspondiente a *SHE* es de 4.6 ± 0.1 eV sobre cero en una escala de nivel de vacío. Este dato es consistente en la literatura, registrándose siempre como promedio 4.6 eV (48). Asimismo es posible calcular el potencial inicial de oxidación con respecto al vacío (E_{OX}), con el valor del potencial inicial de oxidación con respecto al electrodo de Ag/AgCl (E'_{OX}), tomando en cuenta que la energía que corresponde al electrodo de Ag/AgCl sobre una escala de nivel de vacío es de 4.4 ± 0.1 eV, esto se obtiene con la siguiente ecuación:

$$E_{OX} = E'_{OX} + E_{Ag/AgCl} \approx E'_{OX} + E_{vac} + 4.4$$

Asumiendo que $E_{vac} = 0$, entonces $IP = eE_{OX}$ (donde e es la carga del electrón). Esto nos permite determinar el nivel del HOMO en un diagrama de energía.

Además la afinidad electrónica (*EA*) puede ser estimada a partir de la brecha energética (E_g , *Energy gap*) obtenido del espectro U.V.-vis, que se ha reportado que estos valores difieren 0.07 eV en promedio (49), de la siguiente manera:

$$EA = IP - E_g$$

La tabla 2 reporta los parámetros electrónicos obtenidos para el material de estudio. Así mismo la Figura 47 muestra de forma gráfica los niveles de energía obtenidos.

Tabla 4. Parámetros electrónicos POTP	
E'_{ox} (V vs. Ag/AgCl)	0.15
IP (eV)	4.55
λ' (nm)	507
E_g (eV)	2.44
EA (eV)	2.11

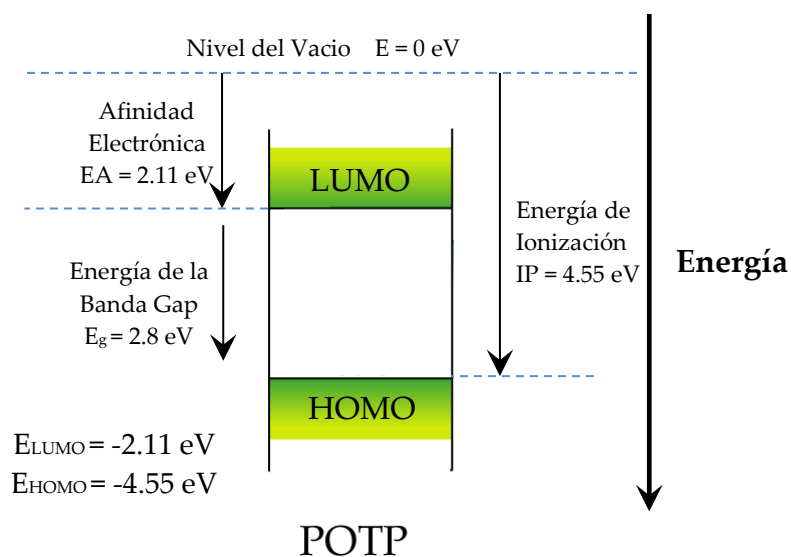


Figura 47. Diagrama esquemático de los niveles de energía para el POTP obtenidos con la combinación de técnicas U.V.-vis y voltametría.

Tabla 5. Funciones de Trabajo de Metales.

Metal	φ (eV)
Ca	2.87
Ag	4.26
Al	4.28
Au	5.10
Ni	5.15
Pt	5.65

5.4 Espectroscopía de infrarrojos

La obtención del material de estudio representa una de las partes importantes del proyecto debido a que es un material relativamente nuevo que no puede ser adquirido comercialmente. Teniendo esto en cuenta es necesario caracterizar el material utilizado, el POTP, y asegurarse de poder obtenerlo de tal forma que se tenga repetitividad en el proceso.

Para cumplir con lo anterior se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier.

La Figura 48 muestra los resultados obtenidos en la espectroscopia infrarroja, lo cual demuestra que se tiene repetitividad en el proceso de síntesis.

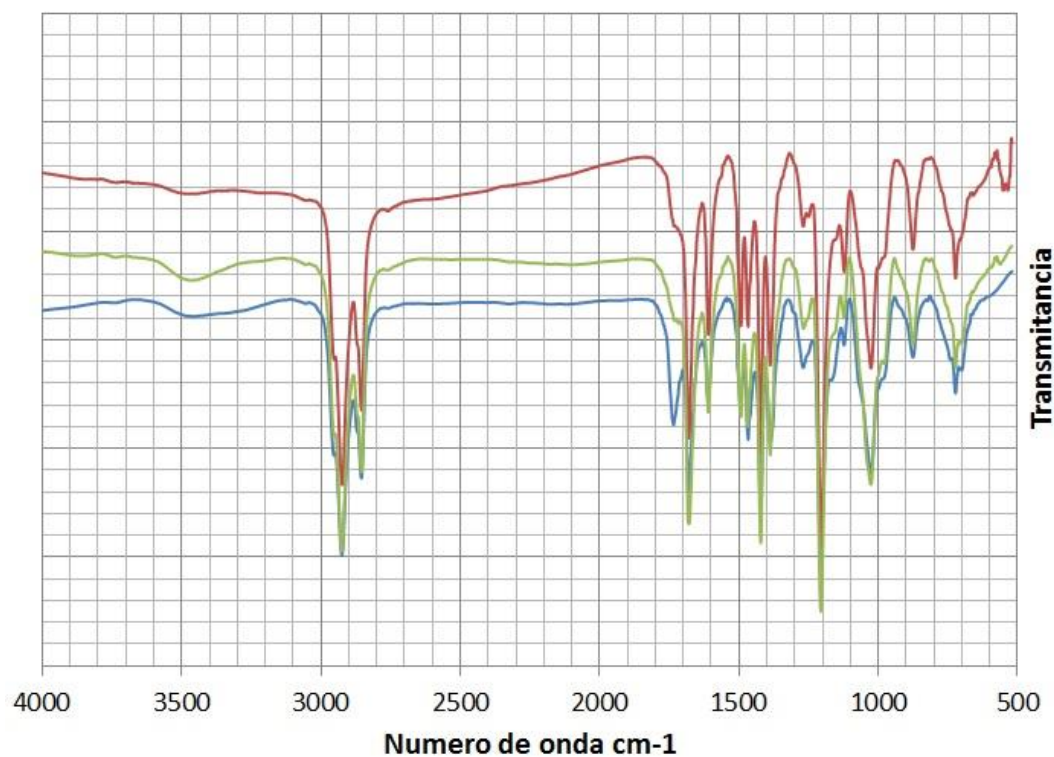


Figura 48. Espectros IR de 3 muestras obtenidas por el procedimiento propuesto.

Del análisis del espectro infrarrojo del producto, Figura 49, de izquierda a derecha se puede observar la presencia de absorción fuerte a 2925.00 cm^{-1} resultado de las vibraciones de estiramiento de C-H pertenecientes a alquenos, a 2855.19 cm^{-1} señal de vibración de $-\text{CH}_3$ como grupo terminal, se tiene también la indicación del grupo funcional carbonilo a 1679.45 cm^{-1} , característico de esta familia de polímeros de condensación aldólica, los picos de 1609.9 , 1492.51 y 1467.22 cm^{-1} indican la presencia del grupo aromático, el pico a 1421.70 cm^{-1} se debe a la flexión de los grupos C-H con movimiento tipo tijera, a 1387.86 cm^{-1} y 1206.31 cm^{-1} se tiene una señal de tensión en ésteres $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ esperado ya que el 2,5-bis(octiloxi)-tereftaldehído. De este análisis se demuestra la estructura de nuestro material de estudio.

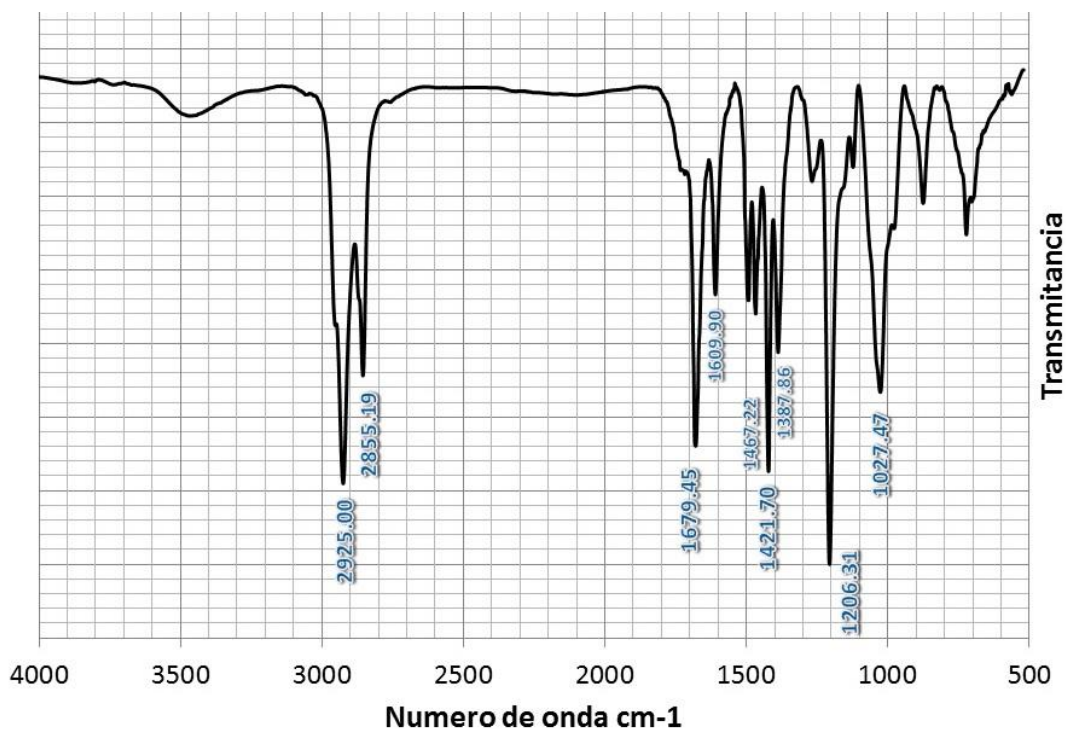


Figura 49. Análisis de Espectro IR de material de estudio obtenido el POTP.

5.6 Microscopía de tunelamiento

El equipo STM muestra señal de corriente de tunelamiento lo cual corrobora sus propiedades semiconductoras, además muestra una buena homogeneidad en la distribución de carga Figura 50.

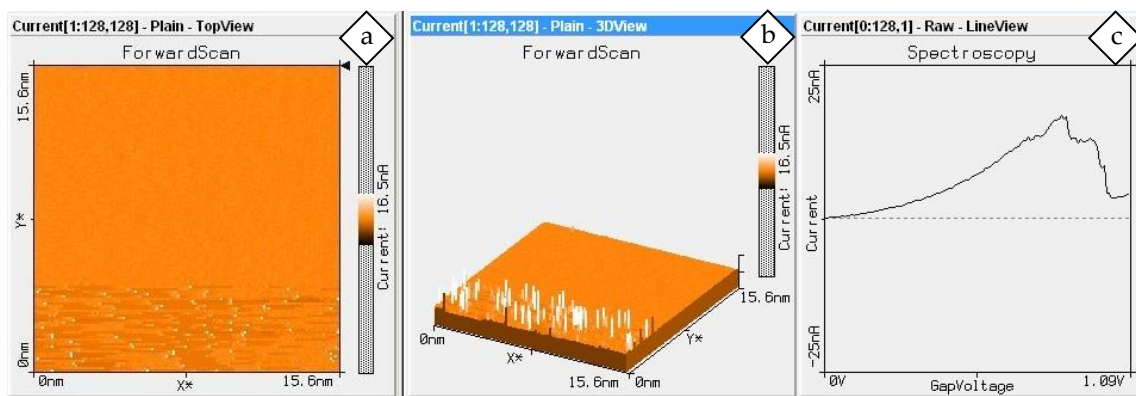


Figura 50. a) Imagen vista superior de nanopelícula de POTP, b) Imagen vista 3D de nanopelícula de POTP y c) Curva característica I-V obtenida en el STM.

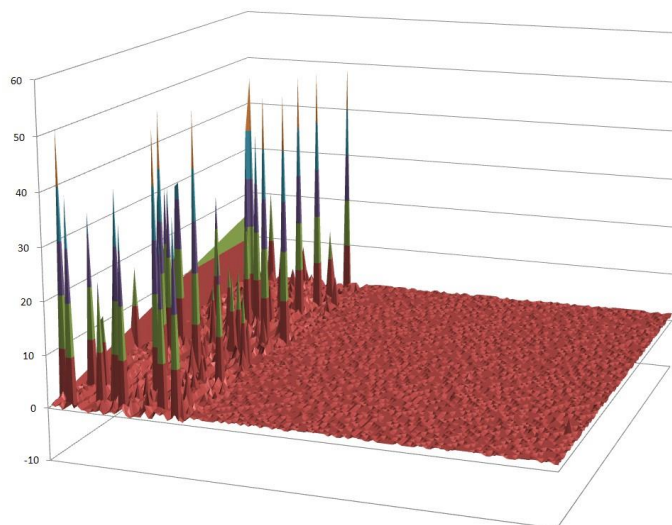


Figura 51. Imagen vista 3D de nanopelícula de POTP a la izquierda se muestra ruido eléctrico.

5.7 Difractometría de rayos X

El difractograma que se obtuvo para las muestras de POTP arroja como resultado que existe cierto arreglo cristalino mostrando un 42% de cristalinidad Figura 52. Se ha comprobado que el aumento en este porcentaje repercute en un aumento en la conductividad (50).

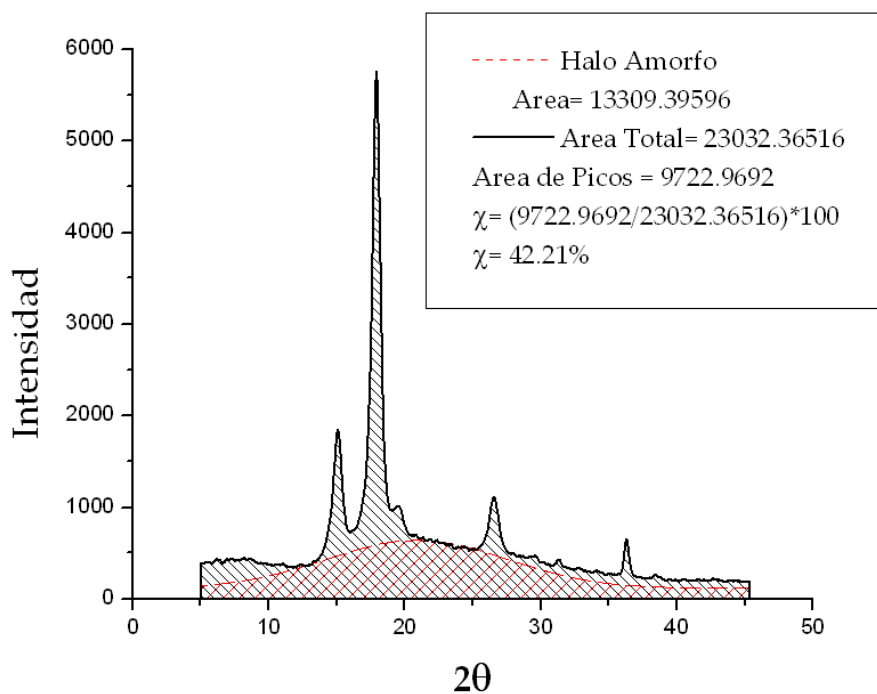


Figura 52. Difractograma de rayos x de POTP.

También se obtuvieron los valores necesarios para usar la ecuación de Scherrer y se obtuvo un valor medio del cristal en la dirección perpendicular a los planos formado por las cadenas poliméricas usando:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Tabla 6. Valor medio del cristal L.

K	λ (Å)	β (rad)	θ (rad)	L (Å)
0.9	1.5406	0.01393	0.31414	104.64

Como agregado a esta información se simuló el probable arreglo cristalino que daría lugar a esta difracción característica, utilizando el software científico Materials Studio Modeling V3.2® que contiene el estado del arte en algoritmos para la determinación de estructuras cristalinas.

Utilizando los módulos “Discover”, “Amorphous Cell” y “Polymorph” se minimizo la energía de un grupo de 10 moléculas de POTP de 4 unidades repetitivas, previamente construidas (51) en el software ArgusLab 4.0® y optimizadas con métodos de mecánica molecular (MM) Figura 53.

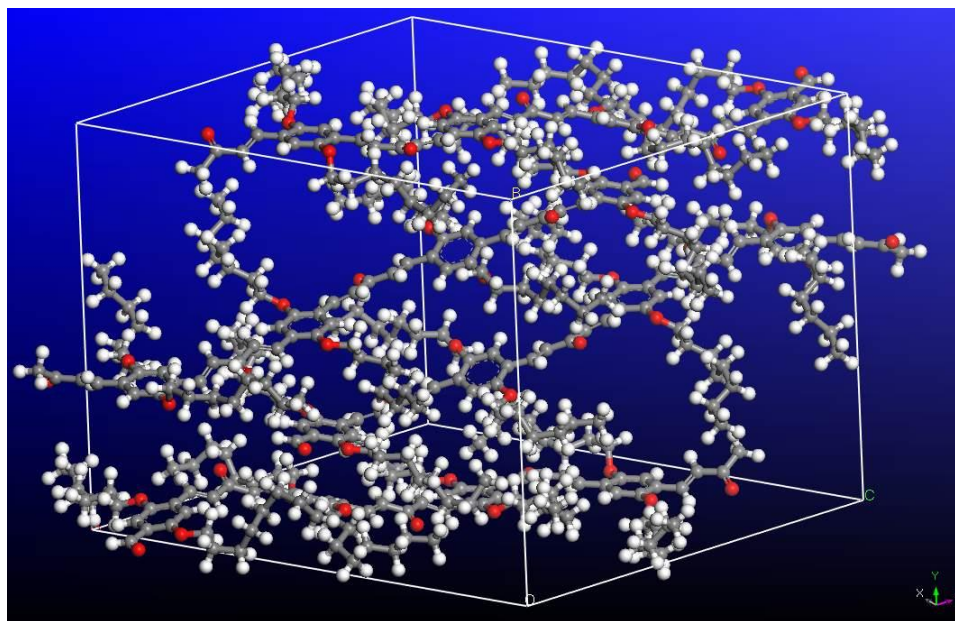


Figura 53. Simulación de empaquetamiento de 10 moléculas de POTP.

Además utilizando el modulo "Reflex" con un rango de 10 a 40 de 2θ , un incremento de .5 y usando geometría de Bragg-Brentano se obtuvo la simulación del difractograma Figura 54, para el empaquetamiento obtenido anteriormente.

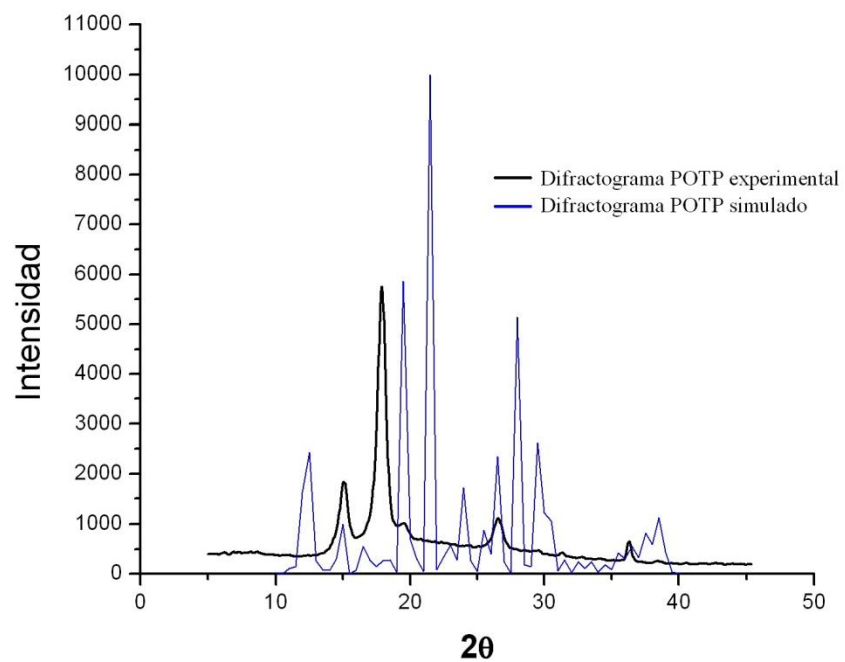


Figura 54. Comparación de difractogramas experimental y simulado para el POTP.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Utilizando los procedimientos descritos en esta tesis fue posible obtener de manera sencilla y rápida, películas de calidad óptica con homogeneidad y espesores nanométricos útiles en la construcción de dispositivos semiconductores y electroluminiscentes orgánicos.

En este trabajo también se logró caracterizar las propiedades electrónicas de películas delgadas de un polímero de condensación aldólica el POTP.

En la Figura 55 representación gráfica de los niveles de energía obtenidos en esta tesis se puede observar que el nivel del HOMO del material de estudio representa un escalón en la figura que si bien su energía de 4.55 eV es menor que la de 4.8 eV del ITO (52), esto no favorece la “generación” de huecos ya que el potencial positivo movería fácilmente electrones desde este nivel comportándose como un material tipo n semiconductor lo cual no favorecería la electroluminiscencia. Pero sí la inyección de electrones.

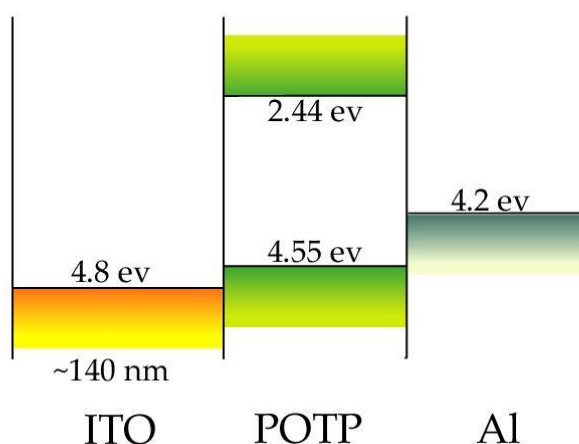


Figura 55. Diagrama de niveles de energía de OLED ITO-POTP-AL.

Se sabe que los grupos donadores de electrones aumentan la energía de HOMO y los aceptores bajan la energía del nivel HOMO por lo cual en este tipo de moléculas podrían ser modificadas aumentando el número de aceptores, si el objetivo es usarlo como material electroluminiscente. Para así favorecer la

inyección de huecos y a su vez la recombinación, razón de la electroluminiscencia.

Comparando la figura anterior con el diagrama de energías del PPV Figura 56 se puede observar el punto de esta conclusión. En esta imagen ΔE_h es la barrera de energía de los huecos y ΔE_e es la barrera de energía para los electrones. Estas barreras de energía son la diferencia entre sus respectivas funciones de trabajo tanto de ánodo como de cátodo con respecto a los niveles de energía del material en cuestión. Los electrodos deben ser seleccionados de la siguiente forma: el ánodo debe tener un alto función de trabajo para así facilitar la inyección de huecos por otro lado el cátodo debe tener una baja función de trabajo para cumplir la función inversa, un buen balanceo entre la corriente de huecos y electrones son factores importantes que controlan la eficiencia lumínica, produciendo una fuerte radiación en la transición del excitón.

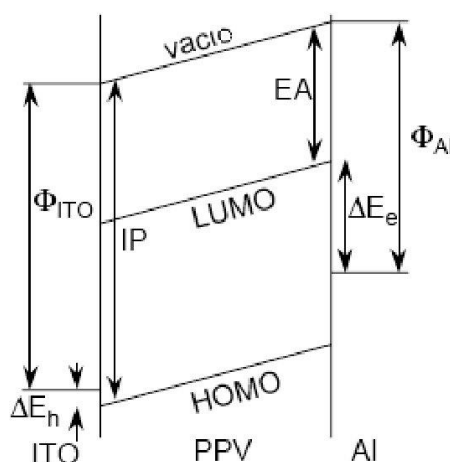


Figura 56. Diagrama de niveles de energía de OLED ITO-PPV-Al.

Considerando lo anterior los resultados de la experimentación Figura 55, demuestran que hay una barrera de energía para la inyección de electrones relativamente alta en la interface del cátodo de aluminio, lo cual explica el uso de voltajes ligeramente superiores a otros semiconductores. Y por otro lado como ya se ha mencionado la función de trabajo del ITO no produce portadores positivos.

Ahora tomando un diagrama de energía considerando un cátodo de calcio, se puede observar que se disminuye notablemente la barrera de energía para la

inyección de electrones y por ende es posible reducir o controlar el voltaje de conducción con miras en aplicaciones electrónicas Figura 57.

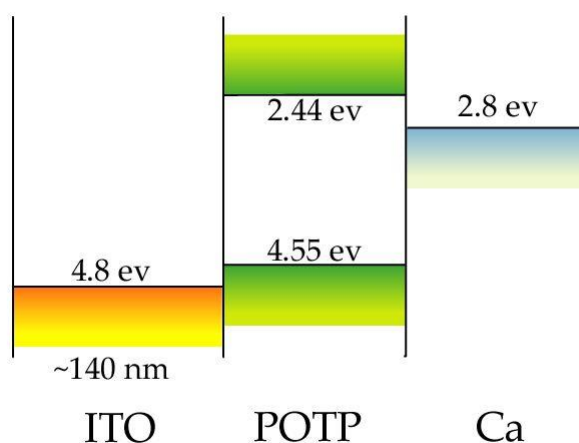


Figura 57. Diagrama de niveles de energía de OLED ITO-POTP-Ca.

Es interesante mencionar que si el dispositivo es construido con la combinación propuesta en la Figura 58. Se tendrán las condiciones adecuadas para la recombinación, debido a que se tendrá inyección de huecos, lamentablemente esto no es práctico ya que el objetivo del dispositivo es que uno de los electrodos sea transparente para que pueda transmitir la luz. Esto debido a que los electrodos de un dispositivo tipo OLED de capas orgánicas activas tienen un efecto dramático en la inyección de portadores (53).

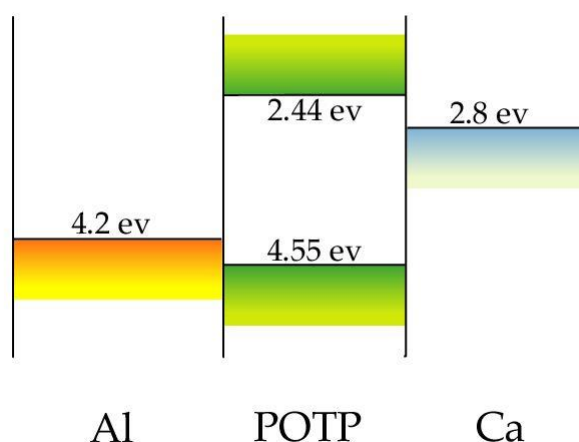


Figura 58. Diagrama de niveles de energía de OLED AL-POTP-Ca.

Otra opción sería utilizar una capa de material conductor transparente que promueva la inyección de huecos como el PEDOT:sPPO de la referencia (54).

Como se mencionó en la referencia (9), el estudio de moléculas modelo (oligómeros), permite hacer una aproximación razonable a ciertas propiedades que pueden presentar los polímeros. De esta forma, puede ser posible determinar los valores de IP y EA a medida que el largo de cadena aumenta razón que valida el uso de simulaciones con moléculas relativamente pequeñas.

El valor alto de IP obtenidos de la voltametría cíclica indica que el material en estudio tiene la posibilidad de funcionar como material tipo n para inyección de electrones en OLEDs. Tanto para la construcción de dispositivos semiconductores como lo son los diodos y transistores.

Las propiedades eléctricas y características morfológicas del POTP parecen ser suficientes para la conducción a lo largo del eje de apilamiento en fase sólida, esto es, perpendicular al eje de la cadena.

De las simulaciones Apéndice F se puede observar que el tamaño de los átomos, induce cierto ángulo de torsión entre los anillos vecinos, lo cual perturba de cierta manera el sistema π conjugado a lo largo de la estructura planar y lo cual afecta la conductividad.

Durante la oxidación la electroactividad del proceso se pierde y a este hecho se le denomina degradación. El proceso de degradación, seguido por la evolución del almacenamiento de carga que puede ser obtenido por la integración de la parte reversible de los voltamperogramas consecutivos, y esto es más rápido cuando el límite anódico del potencial es más anódico (14).

Por otro lado esta "cualidad" de degradación se le puede sacar provecho en aplicación de biosensores (55). Como recomendación a trabajos futuros sería recomendable estudiar los efectos de degradación de esta forma sobre esta familia de polímeros.

Los resultados demuestran que es posible obtener de manera sencilla y rápida, películas con calidad óptica, homogeneidad y útiles en la construcción de dispositivos semiconductores y electroluminiscentes orgánicos. De estas películas fue posible determinar los parámetros electrónicos necesarios para entender las aplicaciones de estos materiales de acuerdo a los niveles de energía de los orbitales moleculares.

REFERENCIAS

- 1.- **Alexander P. A, Bahret M. J, Chaves J, Courts G, D'Alessio N. S.** *Biología*. Prentice Hall, Jersey City, (1992). ISBN 013-978321-0.
- 2.- **Rodriguez H. B,** "Nuevos oligómeros y polímeros 2,5 bis(alcoxi)arilénitileno para aplicaciones en optoelectrónica. Un estudio desde la caracterización fisicoquímica hasta la elaboración de diodos electroluminiscentes", *Tesis Doctoral*, Centro de investigación en química aplicada CIQA, (2005).
- 3.- **Jackson J. P,** *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, (1975). ISBN 978-0-471-43132-9.
- 4.- **Akcelrud L,** "Electroluminescent polymers", *Prog. Polym. Sci.*, 28(6), 875–962, (2003).
- 5.- **Holonyak N,** "John Bardeen and the point-contact transistor", *Physics Today*, (1992).
- 6.- **Burroughes J. C, Bradley D. D. C, Brown A. R, Marks R. N, Mackay K, Friend R. H, Burns P. L., Holmes A. B.** "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347-539, (1990).
- 7.- **Friend R. H,** "Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices", *Pure Appl. Chem.*, 73(3), 425–430, (2001).
- 8.- **Kitai A,** *Luminescent Materials and Applications*. Wiley, Chichester. ISBN 978-0-470-05818-3.
- 9.- **Cabriales R. C,** "Nuevos Materiales Orgánicos Luminescentes via Condensación Aldólica" *Tesis Maestría*, San Nicolás de los Garza, FIME-UANL(2003).
- 10.- **Cortizo-Lacalle D, Howells C. T, Gambino S, Vilela F, Vobecka Z, Findlay N. J, Inigo A. R, Thomson S. A. J, Skabara P. J, Samuel I. D. W,** "BODIPY-based conjugated polymers for broadband light sensing and harvesting applications", *J. Mater. Chem.*, 22, 14119-14126, (2012).
- 11.- **Hesketh P. J, Misra D,** "Conducting Polymers and Their Applications", *The Electrochemical Society Interface*, 21(3), 61-63, (2012).

- 12.- **Zerza G, Roithler B, Serdar-Sariciftci N**, "Photophysical Properties and Optoelectronic Device Applications of a Novel Naphthalene-Vinylene Type Conjugated Polymer", *J. Phys. Chem. B*, 105(19), 4099-4104, (2001).
- 13.- **Cantatore E**, "State of the Art Electronic Devices Based on Organic Materials". *Solid-State Device Research Conference*, Proceeding of the 31st European, 25-34, (2001).
- 14.- **Fernández Otero T**, "Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(4), 1988-4206, (2003)
- 15.- **McKelvey J. P**, *Física del estado sólido y semiconductores*, Limusa, México, (1980).
- 16.- **Chiang C. K, Fincher C. R, Park Y. W, Heeger A. J, Shirakawa H, Lois E. J, Gau S. C, MacDiarmid A. G**, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Phys. Rev. Lett.* 39(17), 1098–1101, (1977).
- 17.- **Kakhki S, Barsan M. M, Shams E, Brett. C. M. A**, "New Robust Redox and Conducting Polymer Modified Electrodes for Ascorbate Sensing and Glucose Biosensing", *Electroanalysis*, 25 (1), 77-84, (2012).
- 18.- **González-Milà H**, "Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores" *Tesis*, Universitat Politècnica de Catalunya, (2005).
- 19.- **Torres, N**, *Prácticas de la física de materiales semiconductores*. México, Instituto Politécnico Nacional, (1991).
- 20.- **Choy M. M**, "Polímeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente" *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(2), 53-68, (2003).
- 21.- **Vahlenkamp T, Wegner G**, "Poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene)s - synthesis and properties", *Macromol. Chem. Phys.*, 195(6), 1933-1952, (1994).

- 22.- **Frommer J. E, Chance R. R**, *Electrically Conductive Polymers*, In: "High Performance Polymers and Composites", John Wiley and Sons , Encyclopedia Reprint Series, E.U.A, 174-219, (1991).
- 23.- **Lawrence J. F, Newton A. F**, "Families and subfamilies of Coleoptera (with selectes genera, notes, references and data on family-group names)", Pakaluk y Slipinski Eds, 779-1006, (1995). ISBN 83-85192-34-4.
- 24.- **Vij D. R**, *Handbook of Electroluminescent Materials*. Kurukshetra, Institute of Physics Publishing, India, (2004). ISBN 0750309237.
- 25.- **Mitschke U, Bäuerle P**, "The electroluminescence of organic materials", *J. Mater. Chem*, 10, 1471-1507, (2000).
- 26.- **Tang C. W, VanSlyke S. A**, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 51(12), 913-915, (1987).
- 27.- **Harris, Daniel C**. *Análisis Químico Cuantitativo*. Reverté, Barcelona, (2001). ISBN 84-291-7222-1.
- 28.- **Arias E, Moggio I, Navarro D, Romero J, Larios L, Le Moigne J, Guillon D, Maillou T, González V. A, Geffroy B**, "Elaboración y estudio de nanopelículas de oligómeros y polímeros conjugados. Construcción de diodos electroluminiscentes", *Revista de la Sociedad Química de México*, 46(1), 23-31, (2002).
- 29.- **Morrison R, Boyd R**, *Química Orgánica*, Addison-Wesley iberoamericana, 757-758, (1992).
- 30.- **González V. A, Cabriales R. C, Moggio I, Arias E**, "β-Aldol Condensation as a new Synthetic Approach for the Preparation of Luminescent Oligomers", *Polymer Bulletin*, 58(4), 627-634, (2007).
- 31.- **Cabriales R. C, González V. A**, "Nuevo Material Orgánico Luminiscente para Dispositivos Optoelectrónicos", *Ingenierías*, 7(24), 6-11, (2004).
- 32.- **Esquivel R**, "Síntesis de dos polimeros luminiscentes y su aplicacionen la construcción de OLED's", *Tesis*, San Nicolás de los Garza, FIME-UANL, (2009).

- 33.- Flores B, Vázquez F, Sanchez S., Vázquez M. G, Gonzalez A. R, Gonzalez V. A, "Compuestos β -aldólicos fotoluminiscentes como indicadores de deformación en polietileno", *Ingenierías*, 16(50), 62-68, (2011).
- 34.- Gómez P., Gonzalez V. A, Garza M, Esquivel R, "Síntesis y caracterización de nanocompuestos de óxido de hierro en un polímero semiconductor", *Ingenierías*, 14(50), 9-16, (2011).
- 35.- Drits V, Srodon J, Eberl D, "XRD Measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation", *Clays and Clay Minerals*, 45(3), 461-475, 1997.
- 36.- Holt A. L, Leger J. M, Carter S. A, "Electrochemical and optical characterization of p- and n-doped poly[2-methoxy-5-(ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene", *J. Chem. Phys*, 123(4), (2005).
- 37.- Noach S, Farangi E. Z, Cohen G, Avny Y, Neumann R, Davidov D, Lewis A, "Microfabrication of an electroluminescent polymer light emitting diode pixel array", *Appl. Phys. Lett*, 69(24), 3650-3652, (1996).
- 38.- Yan Y, Chaudhuri S. R, Sarkar A, "Synthesis, Characterizations, and Optical Properties of Stacked Porous Thin Films Derived from Sol-Gel Process", *Journal of the American Ceramic Society*, 79(4), 307-312, (1996).
- 39.- Swanepoel R, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 12(16), 1214-1222, (1983).
- 40.- Shaaban E.R, Yahia I.S, El-Metwally E.G, "Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films", *Acta physica polonica a*, 121(3), 628-635, (2012).
- 41.- Manificier J. C, Gasiot J, Fillard J. P, "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9(11), 1002-1004, (1976).
- 42.- Gao L, Lemarchand F, Lequime M, "Refractive index determination of SiO₂ layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs", *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public*, 8, (2013).

- 43.- **Palik E. D**, *Handbook of Optical Constants of Solid.*, Academic Press, (1997). ISBN 0125444230.
- 44.- **Mera J, Córdoba C, Paredes O**, "Medición del espesor de recubrimientos en multicapas obtenidos por el proceso sol gel en el sistema FeO – SiO₂", *Revista Colombiana de Física*, 38(2), 577-580, (2006).
- 45.- **Cediel G, Rojas F, Infante H. L, Gordillo G**, "Determinación de constantes ópticas y simulación teórica del espectro de transmitancia de películas delgadas de CdS, CdTe y Cd(S,Te) depositadas por evaporación", *Revista Colombiana de Física*, 34(1), (2002).
- 46.- **Boylestad R. L, Nashelsky L**, *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, Pearson, 56-61, (2010). ISBN 9786074423297.
- 47.- **Gonçalves C, Serbena J, Hümmelgen I, Gruber J**, "A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer", MACRO 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings, (2006).
- 48.- **Crespilho F, Zucolotto V, Siqueira J, Carvalho A, Nart F, Oliveira O**, "Using Electrochemical Data to Obtain Energy Diagrams for Layer-By-Layer Films from Metallic Phthalocyanines", *Int. J. Electrochem. Sci*, 1, 151-159, (2006).
- 49.- **Molina M. del R**, "Diseño, síntesis y caracterización de nuevos copolímeros de fluoreno", *Tesis*, Universidad Miguel Hernández, Madrid, (2007).
- 50.- **Bohari N. Z. I, Talib Z. A, Yunos M. A. S. M, Kassim A**, "Synthesis and characterization on electrical properties of conducting polymer of polypyrrole and polypyrrole/cadmium sulfide composites", *Int. J. Phys. Sci*, 7, 1670-1676, (2012).
- 51.- **Cobos D**. *Seminario de Tesis Doctoral*, San Nicolás de los Garza, FIME-UANL, (2009).
- 52.- **Chiguvare, J. Parisi, and V. Dyakonova**. "Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide-poly3-hexylthiophene", *Journal of applied physics*, 94(4), (2003).
- 53.- **Peisert H, Schwieger T, Knupfer M, Golden M.S, Fink J**, "Interface properties of organic/indium-tin oxide and organic/GeS(001) studied using photoemission spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, 88(3), 1535-1540, (2000).

- 54.- **Liu J, Davis N. R, Liu D. S, Hammond P. T**, "Highly transparent mixed electron and proton conducting polymer membranes", *J. Mater. Chem*, 22, (2012).
- 55.- **Janmanee R, Chuekachang S, Sriwichai S, Baba A, Phanichphant S**, "Functional Conducting Polymers in the Application of SPR Biosensors", *Journal of Nanotechnology*, 2012, (2012).
- 56.- **Kalpajian S, Schmid S R**, *Manufactura Ingeniería y Tecnología*, Pearson Prentice Hall, (2002). ISBN 9702601371.
- 57.- **Bower D. I**, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, New York, (2002). ISBN 9780521631372.
- 58.- **Young F, Zemansky S**, *Fisica universitaria con fisica moderna*, Addison-Wesley, (2009). ISBN 978-607-442-304-4.
- 59.- **Cabrales R. C**, "Luminiscencia en polímeros semiconductores", *Ingenierías*, 7(23), San Nicolás de los Garza, 12-16, 2004.
- 60.- **Serpone N**, "Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis" *Solar energy materials and solar cells*, 38, 369-379, (1995).
- 61.- **Paasch G, Nguyen P.H**, "Connection of the electrochemical impedance of conducting polymers with CV and other experiments", *ACH - Models in Chemistry*. 137(2), 299-323, (2000).
- 62.- **Scheinert S, Grobosch M, Paasch G, Hoerselmann I, Knupfer M, Bartsch J**, "Contact characterization by photoemission and device performance in P3HT based organic transistors", *Journal of Applied Physics*, 111, (2012).
- 63.- **Kwan S. C. M, Hu Q, Ma L, Pu L, Wu C**, "Characterization of Novel Optically Active Conjugated Polyarylenes and Poly(aryleneethnylene)s by Combination of Off-Line Static and Dynamic Light Scattering with Gel Permeation Chromatography", *Journal of Polymer Science*, 36, 2615-2622, (1998).
- 64.- **Jabbour G. E, Shaheen S. E, Morrell M. M, Kippelen B, Armstrong N. R, Peyghambarian N**, "Aluminum Composite Cathodes A New Method for the Fabrication of Efficient and Bright Organic Light-emitting Devices", *Optics and Photonics News*, 10, 24-27, (1999).

65.- **Harima Y, Jiang X, Kunugi Y, Yamashita K, Naka A, Koo-Lee K, Ishikawa M**, "Influence of π -conjugation length on mobilities of charge carriers in conducting polymers" *J. Mater. Chem*, 13, 1298-1305, (2003).

66.- **Pu Y, Soma M, Kido J, Nishide H**, "A novel triphenylamine-substituted poly(p-phenylenevinylene): Improved Photo- and Electroluminescent Properties", *Chem. Mater*, 13, 3817-3819, (2001).

67.- **Galvin M. E**, "Electrically active polymers and their application" *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 49(3), 52-55, (1997).

68.- **Ishiguro Y, Inagi S, Fuchigami T**, "Gradient Doping of Conducting Polymer Films by Means of Bipolar Electrochemistry", *Langmuir*, 27, 7158-7162, (2011).

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Autótrofos. Son los seres vivientes que sintetizan su propio alimento. La mayoría de los autótrofos usan la energía del Sol para sintetizar su alimento, como las plantas, las algas y algunas bacterias.

Ánodo. Electrodo donde tiene lugar la oxidación.

Banda de conducción. Banda de energía de electrones de conducción. Los electrones deben estar en esta banda para ser portadores.

Banda de energía. Niveles de energía permitidos a los electrones de valencia.

Banda de valencia. Banda de energía llena bajo la brecha energética. La conducción en esta banda requiere de hoyos electrónicos.

Brecha energética (Eg). Diferencia de energías entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Cátodo. Electrodo donde tiene lugar reducción.

CN-PPV. Ciano-polifenileno-vinilideno, polímero luminiscente que emite en rojo.

Condensación aldólica. Es una reacción de adición nucleófila entre cetonas o aldehídos seguida de una deshidratación inducida o espontánea.

CRT. Siglas en inglés de Cathode Ray Tubes, Tubos de Rayos Catódicos.

Deslocalización. Movimiento de electrones π en sistemas conjugados debido al solapamiento de los orbitales π .

Efecto batocrómico. Desplazamiento de la longitud de onda de un espectro electromagnético a mayores valores (e.g. hacia el rojo) por efecto de un solvente o un sustituyente.

Electroluminiscencia. Emisión de luz producida por un campo eléctrico.

Espín electrónico. Es el momento angular intrínseco al electrón, este giro implica un flujo de corriente alrededor del electrón generando un momento magnético.

Excitón. Excitaciones elementales compuestas por pares de electrones-huecos, asociadas a estados electrónicos excitados de singulete o triplete.

FPD. Siglas en inglés Flat Panel Display, Pantallas Planas.

Fotoluminiscencia. Emisión de luz producida por irradiación luminosa (en caso que la excitación sea de baja energía es un sinónimo de fluorescencia).

Fotón. Un cuanto de luz.

Fluorescencia. Emisión de luz producida por irradiación luminosa de baja energía.

Función de trabajo. La mínima energía necesaria llevar un electrón del nivel de Fermi al exterior del material.

Hidrógeno α . Hidrógeno enlazado a un carbono adyacente a un grupo carbonilo.

Hueco electrónico (π). Vacante de un electrón en la banda de valencia que sirve como portador de carga positiva.

ITO. Por sus siglas en inglés "Indium-Tin-Oxide" es un óxido mixto de indio y estaño que se obtiene sinterizando In_2O_3 en 90% y SnO_2 en 10% a una temperatura de 1500 °C, a alta presión. Actualmente es muy usado en la fabricación de pantallas de cristal líquido (LCD). Información obtenida de <http://www.destru.com> "Indium Tin Oxide Thin Film Materials"

LCD. Siglas en inglés de Liquid Crystal Display, Pantalla de Cristal Líquido.

Litografía. Es el proceso mediante el cual se transfieren las figuras geométricas que definen los componentes, de una red o patrón sobre la superficie del sustrato. En la práctica común, se aplica el proceso litográfico muchas veces a cada circuito microelectrónico, y cada vez se usa un patrón diferente para definir las diversas áreas de los elementos. Se trazan, normalmente, muchas miles de veces mayores que su tamaño final, y las figuras de los patrones pasan por una serie de reducciones antes de ser aplicadas en forma permanente a una placa libre de defectos (56).

Mezcla sulfocrómica. Mezcla compuesta por dicromato de sodio, agua y ácido sulfúrico utilizada para eliminar la materia orgánica del vidrio y producir superficies hidrófilas.

Nucléofilo. Un átomo rico en electrones.

OLED. Siglas en inglés Organic Light Emitting Diode, Diodo Orgánico Emisor de Luz.

Oligómero. Aquellas cadenas moleculares que tienen un peso molecular menor que 10000, si se tiene un P.M.>10000 se llama polímero. Un oligómero con una sola unidad básica se llama monómero, con dos unidades básicas se llama dímero, con tres trímero, con cuatro unidades se llama tetrámero etc.

PDA. Siglas en inglés de Portable Device Applications, Dispositivo de Aplicaciones Portátil.

PDP. Siglas en inglés de Plasma Display Panel, Pantalla Plana de Plasma.

PEDOT/PSS. Poli(3,4-etilendioxitiofeno/poliestirenosulfonato) al 1.3% en peso en dispersión de H_2O , grado conductivo. (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(styrenesulfonate))

PPP. Poliparafenileno, polímero luminiscente que emite en azul.

PPV. Polifenileno-vinilideno, polímero luminiscente que emite en verde.

PT. Politiofeno, polímero luminiscente que emite en rojo.

Peso molecular (M_w). Peso molecular promedio basado en la fracción en peso.

Policondensación. Reacción de condensación entre dos o más monómeros que lleva a la formación de polímeros.

Policromismo. Propiedad de una molécula de asumir diferentes colores.

Polímero conjugado. Polímero que presenta enlaces covalentes simples y dobles alternados, provocando que los electrones π del orbital p_z del doble enlace se deslocalicen en su cadena principal. También se puede alternar con enlace triple.

Potenciómetro. Dispositivo eléctrico que consta de una resistencia de alambre y un cursor que permite hacer contacto con cualquier parte de la misma, tiene tres conexiones una en cada extremo de la resistencia y una en el cursor y puede ser utilizado para ir aumentando la tensión en forma paulatina.

Radiación electromagnética. Ondas producidas por la oscilación o la aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas tienen componentes eléctricos y magnéticos.

Reacción de adición nucleófila. Reacción que incluye la adición de un nucleófilo a un reactivo.

Semiconductor. Material con conductividades intermedias entre aislantes y conductores.

Singulete. Estado electrónico excitado con electrones de espín opuesto.

Tripletos. Estado electrónico excitado con electrones de espín paralelo.

Union p-n. Dispositivo que tiene una interfase entre semiconductores de tipo p y n; un diodo rectificador.

U.V. Luz ultravioleta, es una radiación electromagnética con longitudes de onda dentro del rango 100 a 350 nm.

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. A la derecha representación artística de Benjamin Franklin experimentando con rayos, a la izquierda George Simon Ohm.	3
Figura 2. De izquierda a derecha, Nick Holonyak inventor del LED, LED inorgánicos, los tres colores primarios útiles para obtener cualquier otro color.	4
Figura 3. PPV, primer “Polymer LED”, con características de brillo amarillo, fluorescente con $\lambda_{emisión} = 551$ y 520 nm.	4
Figura 4. Prototipo pantalla de ultradelgada de Sony.	5
Figura 5. Representación gráfica de lo que un polímero conjugado necesita para ser candidato en aplicaciones electroluminiscentes.	5
Figura 6. En las imágenes se muestran los tres polímeros conjugados más usados en la fabricación de pantallas “full color”, PPP para el color azul, PPV para el verde, PT o CN-PPV para el rojo, ver glosario de términos para significado de acrónimos.	6
Figura 7. Aplicaciones de los polímeros conjugados (10) (11) (12) (13) (14).	7
Figura 8. A la derecha bandas parcialmente llenas en un material conductor y a la izquierda bandas en valencia llenas de un aislante.	8
Figura 9. Rangos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores.	9
Figura 10. Generación del par electrón-hueco en un semiconductor intrínseco y niveles de energía aportados por el dopado de impurezas en semiconductor extrínseco.	10
Figura 11. PPV como PCI.	11
Figura 12. Fotografía de baterías recargables fabricadas con polímeros conductores iónicos.	12
Figura 13. Fotografías de bioluminiscencia, a la derecha y a la izquierda “ <i>Lampyris noctiluca</i> ”- Luciérnaga hembra.	15
Figura 14. En esta estructura, la capa de ITO (bióxido de estaño-indio) funciona como un electrodo transparente que permite que la luz generada salga del dispositivo. El electrodo superior es convenientemente formado por evaporación térmica del metal. ...	16
Figura 15. Diagrama de niveles y parámetros energéticos más usuales de un dispositivo electroluminiscente.	17
Figura 16. Evolución del potencial en una voltametría cíclica.	17
Figura 17. Respuesta de la intensidad de corriente en una voltametría cíclica.	18
Figura 18. A la izquierda se observa una mezcla de PP con poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldehído] bajo luz ultravioleta (33). A la derecha se muestra una imagen de HRTEM (microscopía electrónica de alta resolución) de nanopartículas magnéticas dentro de matriz de polímero de condensación aldólica (34).	20
Figura 19. Cortes de substratos utilizados.	22
Figura 20. Esquema simplificado de la reacción de condensación aldólica para la obtención del producto de estudio.	23
Figura 21. Se muestra la celda con POTP disuelto, utilizada para equipo de espectroscopia U.V.-vis y de fluorescencia.	24
Figura 22. Equipo microscopía de tunelamiento, Nanosurf easyScan STM.	25
Figura 23. Difractómetro Bruker AXS “D8 Advance”.	25
Figura 24. Analizador Electroquímico EPSILON.	26
Figura 25. Celda electroquímica que fue fabricada para la voltametría cíclica.	27

Figura 26. Esquema y dimensiones de celda electroquímica fabricada para caracterización por voltametría cíclica.....	27
Figura 27. Diseño de cámara de trabajo en limpio.....	29
Figura 28. Arriba vista isométrica explosionada y abajo fotografía de cámara de trabajo en limpio.	30
Figura 29. Patrón utilizado.	31
Figura 30. Mascarilla para la protección del material fotoresistente.	32
Figura 31. Esquema que muestra los pasos que se siguieron para el procedimiento de litografía.	33
Figura 32. Diseño de equipo multifuncional para fabricar películas (EMFP). Anotaciones: (A) Pared compuesta de Vidrio y PMMA de 6 mm de espesor, (B) Motor de CC de 3V y (C) Tornillo ISO 8.8 para ajustar altura.	34
Figura 33. A la izquierda fotografía del EMFP y a la derecha vista isométrica explosionada del EMFP.	35
Figura 34. Equipo EMFP introduciendo sustrato de vidrio en disolución polimérica de POTP (5g/l) para técnica de inmersión.	36
Figura 35. Esquema experimental del procedimiento de obtención de un espectro U.V.-vis de una película delgada depositada sobre un sustrato transparente.....	37
Figura 36. Espectros de absorción U.V.-vis de una película delgada de ~400 nm de espesor y del sustrato de SiO ₂ (línea de trazos). La envolvente de los máximos (T _M) y los mínimos (T _m) se representan mediante la línea de puntos.	37
Figura 37. Recubridora de alto vacío por erosión iónica.	40
Figura 38. Evaporadora metálica JEE-400.....	41
Figura 39. Esquema de recubrimiento metálico sobre sustratos con película de POTP.	42
Figura 40. Películas de POTP obtenidas por recubrimiento por centrifugado.....	43
Figura 41. Transmitancia de películas de POTP sobre sustrato de cuarzo.	43
Figura 42. Dispositivos OLED monocapa fabricados con POTP sobre sustrato de ITO recubiertos de Al por evaporación al alto vacío.....	45
Figura 43. Curva característica I-V del POTP, para los diodos 2 y3.....	45
Figura 44. Pendiente de la curva característica I-V del POTP.....	46
Figura 45. Voltamperograma registrado para el POTP.....	48
Figura 46. Fotografía de experimento de voltametría con el POTP.	48
Figura 47. Diagrama esquemático de los niveles de energía para el POTP obtenidos con la combinación de técnicas U.V.-vis y voltametría.....	50
Figura 48. Espectros IR de 3 muestras obtenidas por el procedimiento propuesto.	51
Figura 49. Análisis de Espectro IR de material de estudio obtenido el POTP.....	52
Figura 50. a) Imagen vista superior de nanopelícula de POTP, b) Imagen vista 3D de nanopelícula de POTP y c) Curva característica I-V obtenida en el STM.....	52
Figura 51. Imagen vista 3D de nanopelícula de POTP a la izquierda se muestra ruido eléctrico.	53
Figura 52. Difractograma de rayos x de POTP.	53
Figura 53. Simulación de empaquetamiento de 10 moléculas de POTP.	54
Figura 54. Comparación de difractogramas experimental y simulado para el POTP.	55
Figura 55. Diagrama de niveles de energía de OLED ITO-POTP-AL.	56
Figura 56. Diagrama de niveles de energía de OLED ITO-PPV-AL.	57
Figura 57. Diagrama de niveles de energía de OLED ITO-POTP-Ca.....	58

Figura 58. Diagrama de niveles de energía de OLED AL-POTP-Ca.	58
Figura 59. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de tunelamiento.	73
Figura 60. Red tridimensional generalizada, mostrando las definiciones de a, b, c, y los ángulos α , β y γ	81
Figura 61. Difracción de rayos X por planos de un cristal.....	82
Figura 62. Dos fuentes de onda coherentes separadas por una distancia 4λ (58).....	83
Figura 63. a) Condiciones de interferencia constructiva, b) Condiciones de interferencia destruktiva (58).....	84

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Abreviaciones de Materiales	23
Tabla 2. Funciones de Trabajo de Metales.....	40
Tabla 3. Datos obtenidos utilizando técnica de interferencias y equipo U.V.-vis.	44
Tabla 4. Parámetros electrónicos POTP.....	49
Tabla 5. Funciones de Trabajo de Metales.....	50
Tabla 6. Valor medio del cristal L.	54
Tabla 7. Clasificación de los cuartos limpios.....	74

Apéndice A Microscopía de Tunelamiento (STM)

El principio físico de este equipo es el tunelamiento de electrones a través de una barrera de potencial Figura 59. Si entre dos electrodos de metales o semiconductores M1 y M2 (punta y muestra) se aplica una diferencia de potencial V_{bias} cuando están separados por una distancia d_t , existe una corriente de tunelamiento I_t que es función de la distancia d_t , y de la densidad de estados de los materiales [26]:

$$I_t \propto e^{-2kd_t}$$

$$k^2 = \frac{2m(V_{bias} - E)}{\hbar^2}$$

Donde: V_{bias} esta en milivoltios, y E es igual a la energía de Fermi, $(V_{bias} - E)$ es un valor cercano a la función de trabajo.

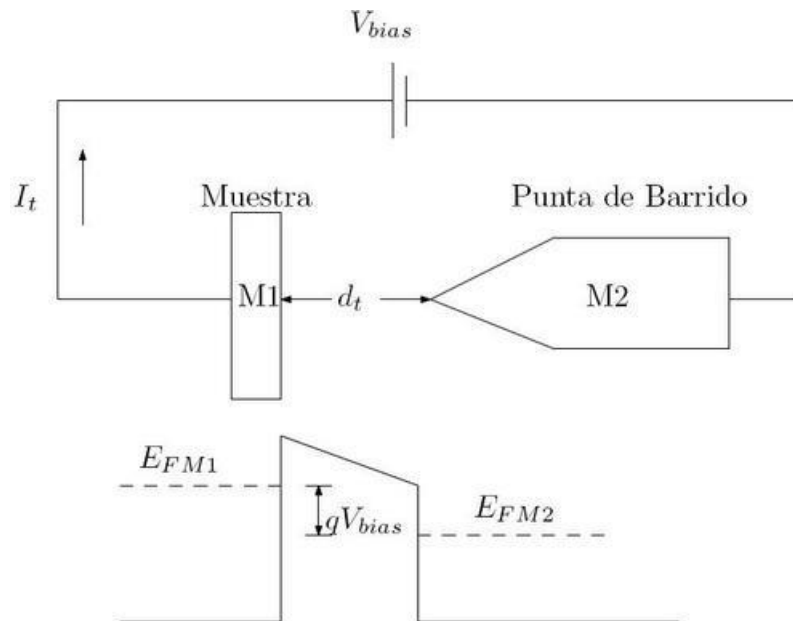


Figura 59. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de tunelamiento.

Apéndice B Cuartos limpios

El cuarto limpio es una sección especial en una fábrica o laboratorio en la cual se controla de manera eficiente la cantidad de partículas suspendidas en el aire, así como contaminantes líquidos y sólidos.

Un cuarto limpio es deseable para la fabricación de material quirúrgico plástico, pero en el caso de aleaciones equiatómicas, semiconductores orgánicos e inorgánicos es muchas veces necesario ya que del control que se tenga en este material dependen todas las propiedades deseadas en su funcionamiento.

Los fabricantes de microprocesadores también requieren de un área especial y un ambiente controlado dado que los microprocesadores, por el tamaño y el contenido de millones de transistores microscópicos, el más mínimo rastro de polvo puede arruinar millares de transistores en cuestión de segundos. Un cuarto limpio se divide en clases dependiendo del número de partículas que se encuentran en el aire de un metro cúbico.

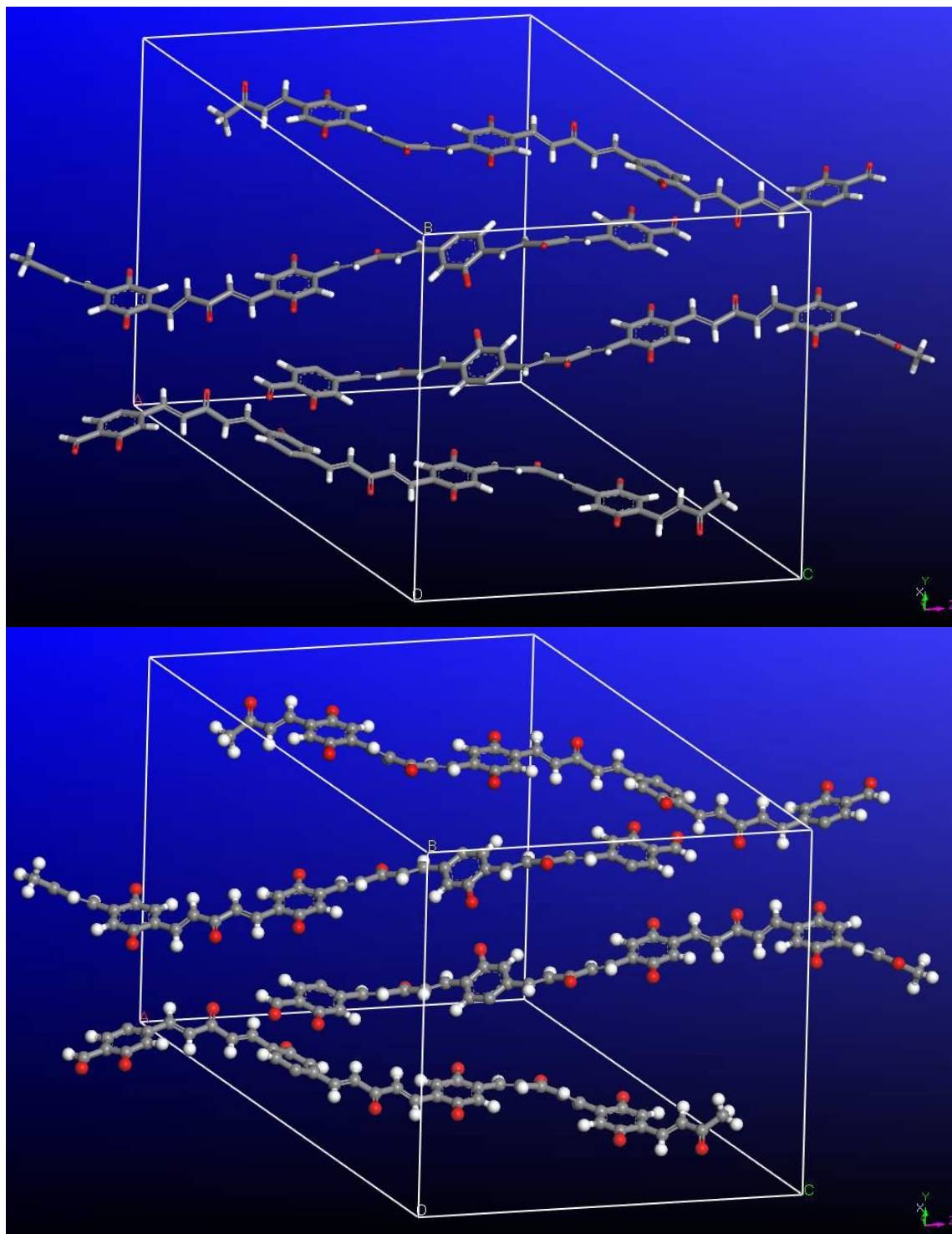
Tabla 7. Clasificación de los cuartos limpios.

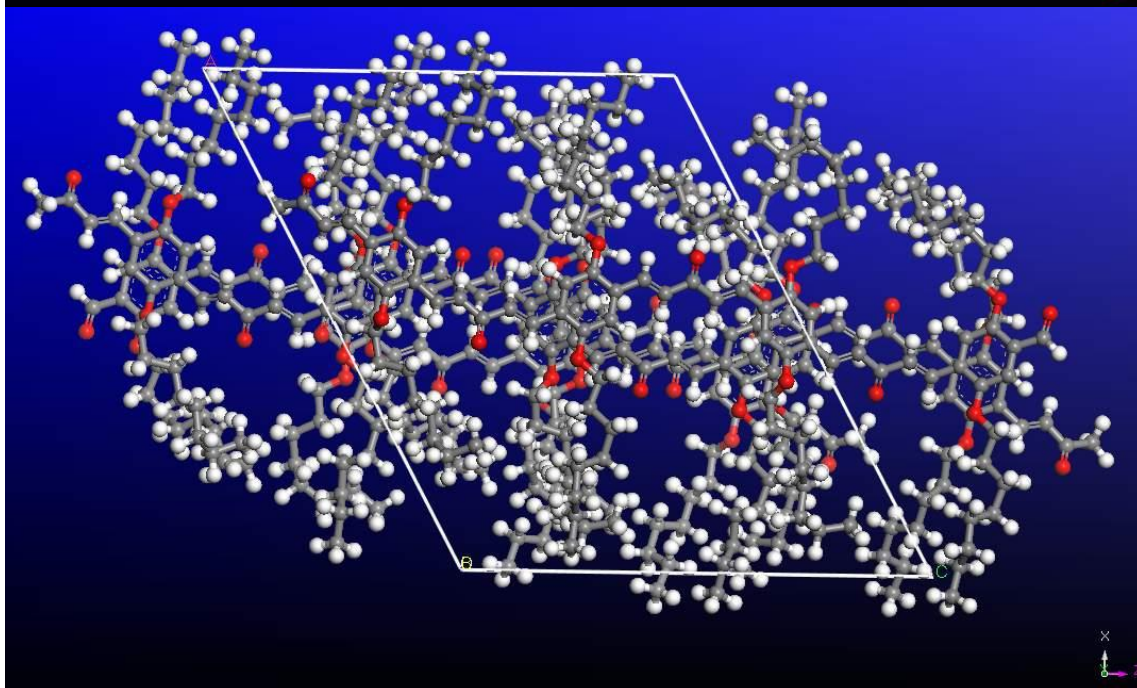
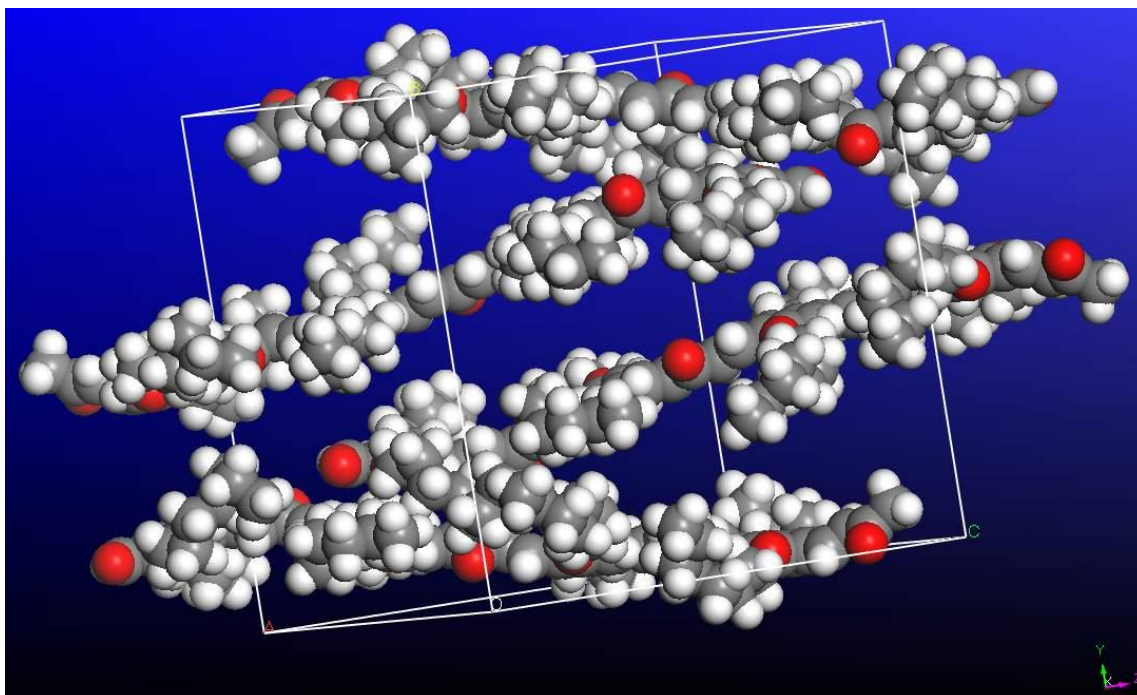
Clases	Número de partículas por metro cúbico (0.5 μm)	Clasificación ISO
Clase 1	35	Clase 3
Clase 10	352	Clase 4
Clase 100	3,520	Clase 5
Clase 1,000	35,200	Clase 6
Clase 10,000	352,000	Clase 7
Clase 100,000	3,520,000	Clase 8

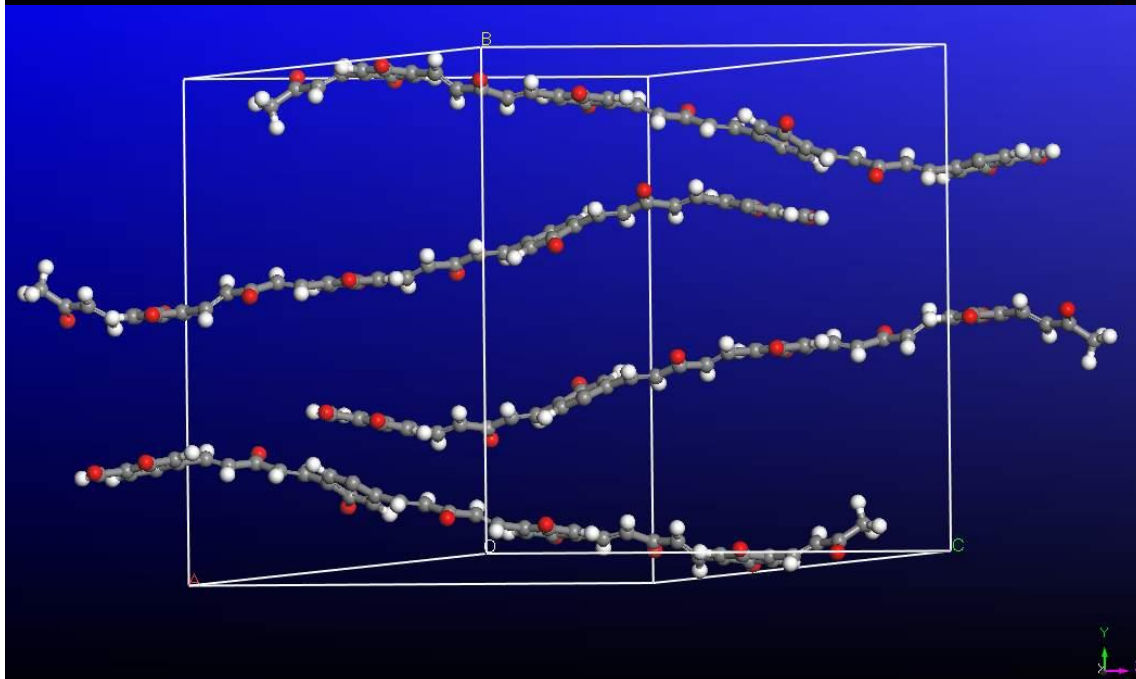
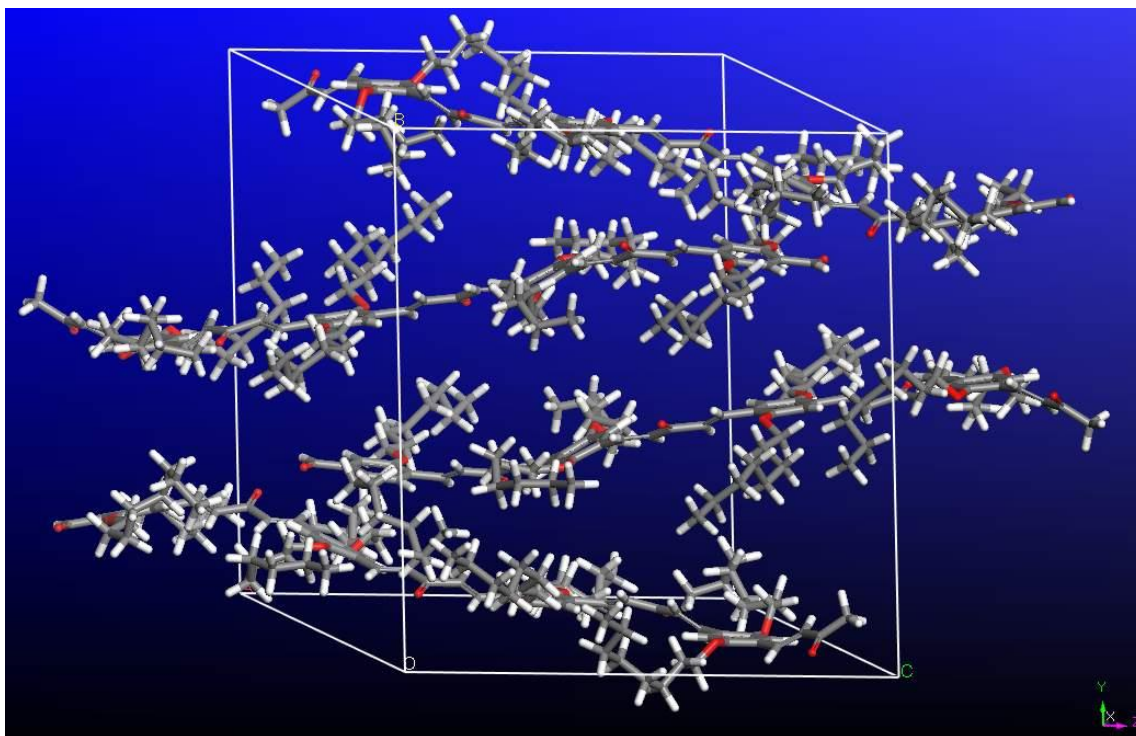
La clase 1 es la más limpia de todas, pues solo tiene una pisco de polvo por metro cúbico, mientras que la clase 1000,000 es la que permite un rango más amplio de partículas en el ambiente, sin embargo, hay que hacer notar que un cuarto limpio es 10,000 veces más limpio que una sala de operación de cualquier hospital, pues se requiere de una terrible cantidad de tecnología para mantener la calidad de limpieza, como los sistemas de filtración de aire que permiten cambiar completamente el aire de los cuartos limpios hasta 10 veces por minuto. Para mantener el ambiente limpio se necesita que la gente que trabaja en esos

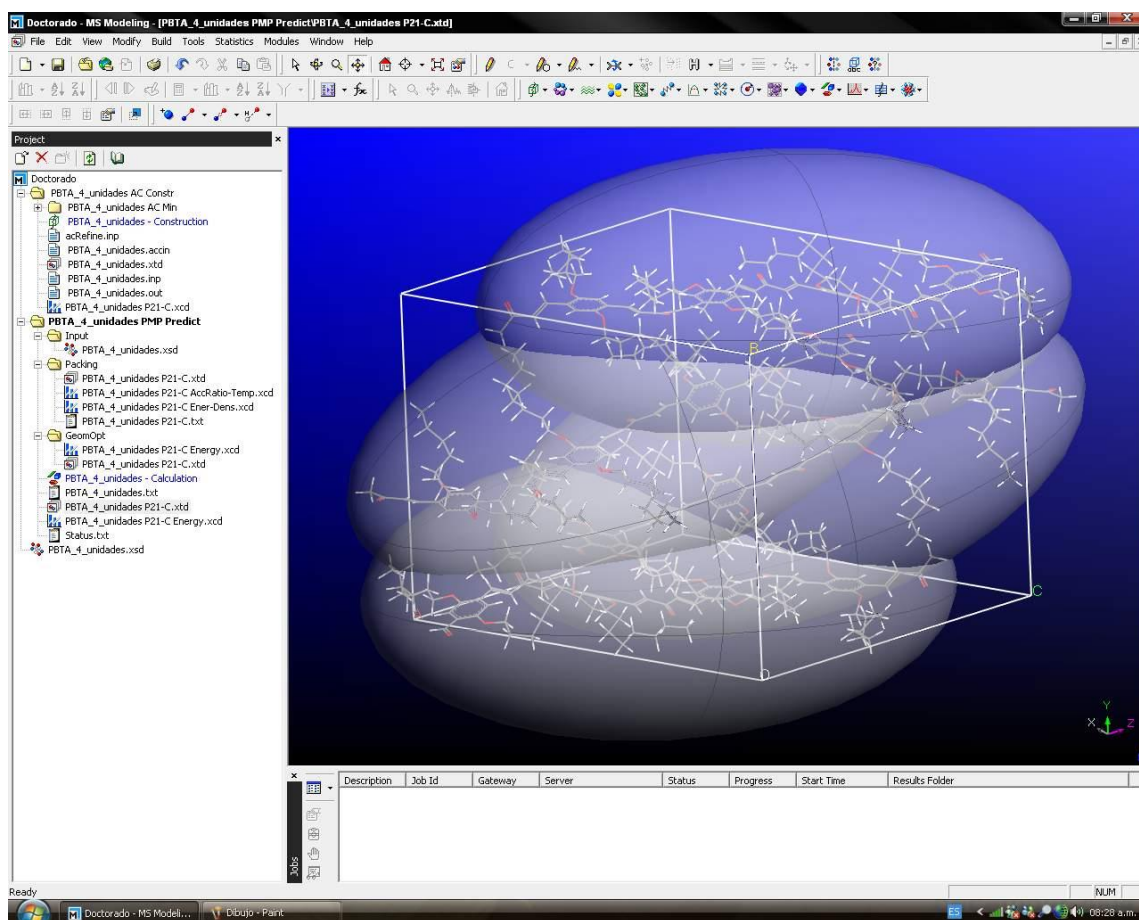
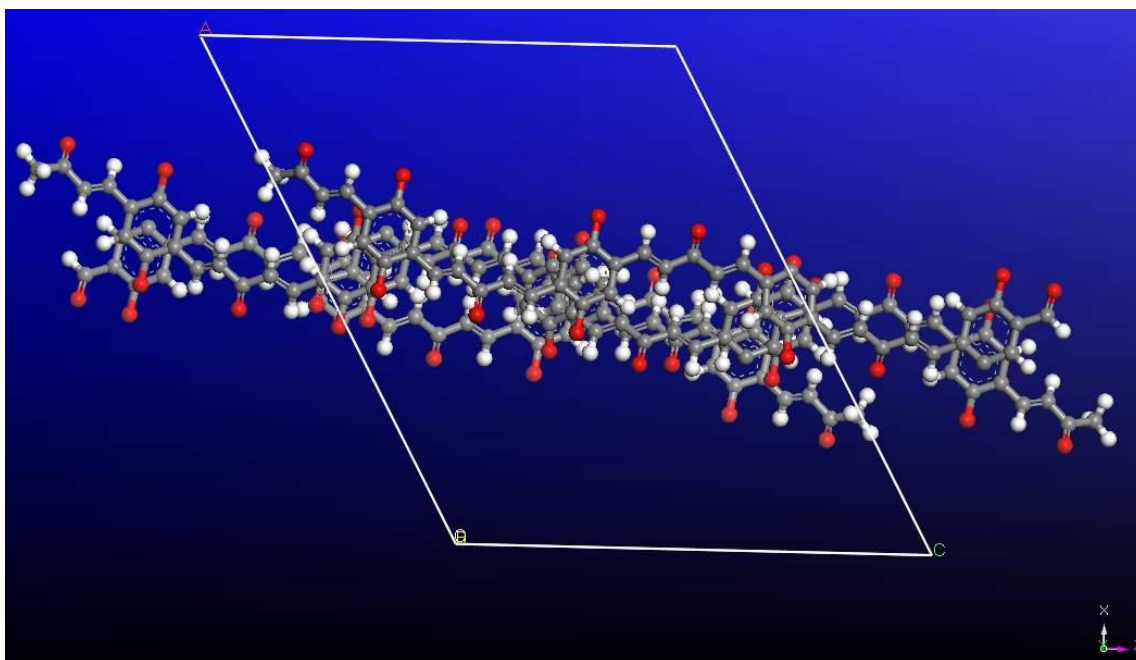
espacios debe usar uniformes especiales para evitar cualquier contacto humano con el producto que se fabrica, pero el uso del uniforme es solo parte del proceso, pues la manera de colocarlo y quitarlo tiene un proceso específico.

Apéndice C POTP 10 unidades









Apéndice D Técnica de difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de una longitud de onda muy pequeña; los rayos X usados en estudio de polímeros tienen longitudes de onda alrededor de 0.1 - 0.2 nm. Cuando ondas electromagnéticas son dispersadas de las estructuras con las cuales ellas interactúan, los ángulos de dispersión serán grandes si las dimensiones internas de la estructura son comparables con la longitud de onda y estos ángulos serán pequeños si las dimensiones internas son grandes comparadas con la longitud de onda. Se usan dos tipos de equipos de rayos X en el estudio de polímeros que son, la difracción de rayos X de ángulos ancho (*wide-angle X-ray scattering*) o WAXS y la difracción de rayos X de ángulos pequeños (*small-angle X-ray scattering*) o SAXS, dependiendo de la escala y las características estudiadas. (57)

Si se cuenta con estructuras regulares como los cristales la dispersión tomara lugar en ángulos definidos, y solo si las estructuras son periódicas. Esta es la razón por la cual esta técnica es ampliamente usada en la investigación de cristales.

Si partimos de una red cubica simple formada por planos ortogonales e imaginamos que los tres conjuntos de planos que la forman están inclinados entre sí en ángulos diferentes de 90° y que el espaciamiento es diferente entre los tres planos, mientras que cada conjunto sigue siendo igualmente espaciados, lo que antes es un cubo ahora será un paralelepípedo con aristas a , b , c y con ángulos α , β y γ Figura 60. Las dirección en la arista de longitud a puede llamarse eje a de forma similar podemos tener un eje b y un eje c . Así mismo podemos observar que el ángulo γ es el ángulo formado entre el eje a y el eje b , el ángulo β esta entre el eje c y el eje a , el ángulo α esta entre el eje b y el eje c . Variando estas 6 cantidades es posible obtener cualquier red posible, y si \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son escogidos como vectores paralelos a los ejes a , b y c respectivamente, con longitudes a , b y c , el vector de la red que une cualquier punto de la red con el origen O puede ser escrito como $l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$, donde l , m y n son enteros.

Si los ángulos α , β y γ son todos diferentes de 90° se dice que es triclinico, con diferentes valores es posible encontrar otros tipos de red que conforman la simetría de una estructura. Un ejemplo particular sería la estructura cubica centrada en las caras FCC (*face-centred cubic*) en la cual se exhibe la simetría de un cubo de lado a .

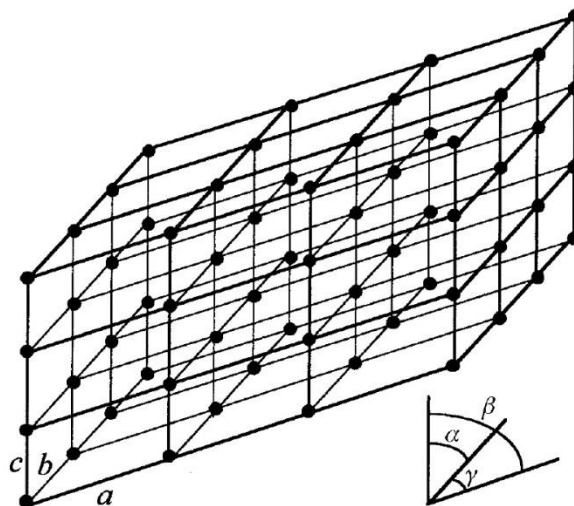


Figura 60. Red tridimensional generalizada, mostrando las definiciones de a , b , c , y los ángulos α , β y γ .

Cuando rayos X monocromáticos de una sola longitud de onda inciden sobre un cristal, grupos de átomos o una molécula se dispersan exactamente de la misma manera, es decir, con la misma intensidad en alguna dirección dada, pero con diferentes intensidades en diferentes direcciones, debido a que la mayor parte de las ondas dispersadas por el cristal interfieren destructivamente, cancelándose la resultante de mayor o menor proporción (véase apéndice E). Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, las ondas dispersadas están en fase, interfiriendo de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad. Si suponemos que en una dirección en particular tenemos una fuerte dispersión esto se deberá a la diferencia entre dos ondas que se mueven en los trayectos a , b , c y deberán tener tres números enteros que produzca la interferencia constructiva estos tres números enteros se denominan h , k y l que son llamados índices de difracción o índices de Miller.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

Aplicable a las sustancias donde existan planos paralelos y equidistantes entre sí, con índices de Miller (hkl) y espaciados d_{hkl} .

En esta ecuación λ es la longitud de onda de rayos X monocromática incidente, d_{hkl} es el espaciado de la familia de planos (hkl), n es un número entero y θ es el ángulo de difracción.

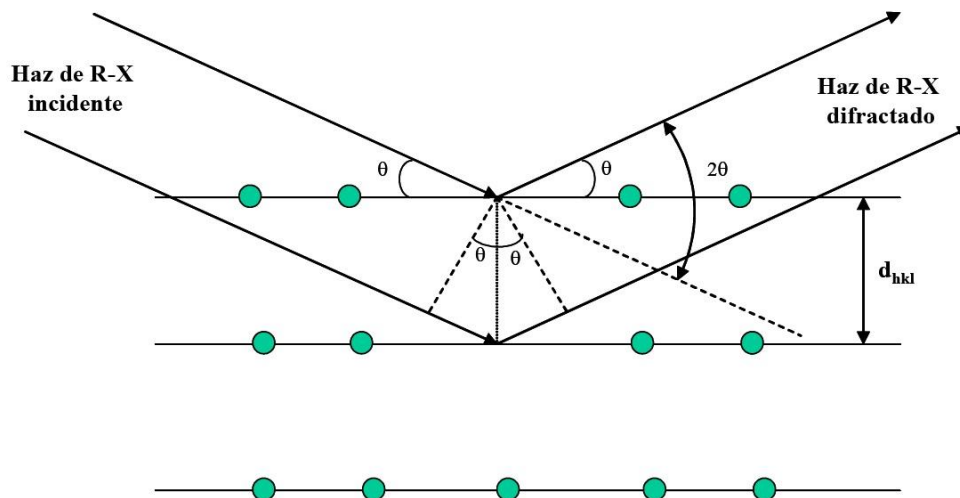


Figura 61. Difracción de rayos X por planos de un cristal.

Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unidad, su conocimiento permite distinguir unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos sus espaciados iguales.

Apéndice E Interferencia constructiva y destructiva

Los fenómenos de interferencia que ocurren cuando se combinan dos ondas. El estudio de estos fenómenos es importante en aplicaciones prácticas de la óptica física, como las rejillas de difracción, la difracción de rayos x y la holografía (58).

El término interferencia se refiere a cualquier situación en la que dos o más ondas se traslapan en el espacio. Cuando esto ocurre, la onda total en cualquier punto y en cualquier instante está gobernada por el principio de superposición.

Para explicar esto supongamos que colocamos las dos fuentes de igual a amplitud, igual longitud de onda y la misma polarización a lo largo del eje y y equidistantes con respecto al origen Figura 62. Considere un punto a en el eje x . Por simetría, las dos distancias de S_1 a a y de S_2 a a son iguales, de manera que las ondas procedentes de las dos fuentes requieren tiempos iguales para viajar a a . Así, las ondas que salen en fase de S_1 y S_2 llegan en fase a a . Las dos ondas se suman y la amplitud total en a es el doble de la amplitud de cada onda individual. Esto se cumple para cualquier punto que se localice sobre el eje x .

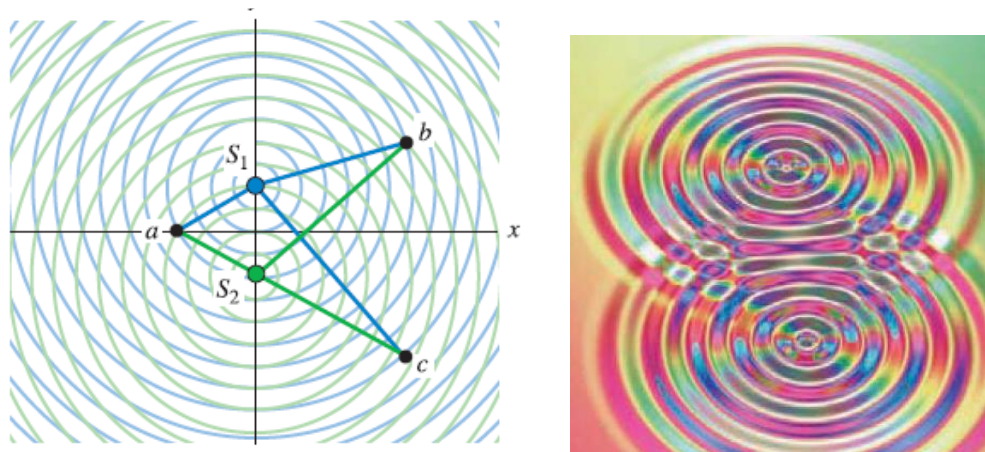


Figura 62. Dos fuentes de onda coherentes separadas por una distancia 4λ (58).

De manera similar, la distancia de S_2 al punto b es exactamente dos longitudes de onda mayor que la distancia de S_1 a b . Una cresta de onda de S_1 llega a b exactamente dos ciclos antes que una cresta emitida al mismo tiempo en S_2 , y de nuevo las dos ondas arriban en fase. Igual que en el punto a , la amplitud total es la suma de las amplitudes de las ondas de S_1 y S_2 . Esto se llama interferencia constructiva Figura 63a. Sea r_1 la distancia que hay entre S_1 y cualquier punto P ,

y r_2 la distancia que hay entre S_2 y P. Para que en P ocurra la interferencia constructiva, la diferencia de las trayectorias $r_2 - r_1$ para las dos fuentes debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda λ :

$$r_2 - r_1 = m\lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad \text{interferencia constructiva}$$

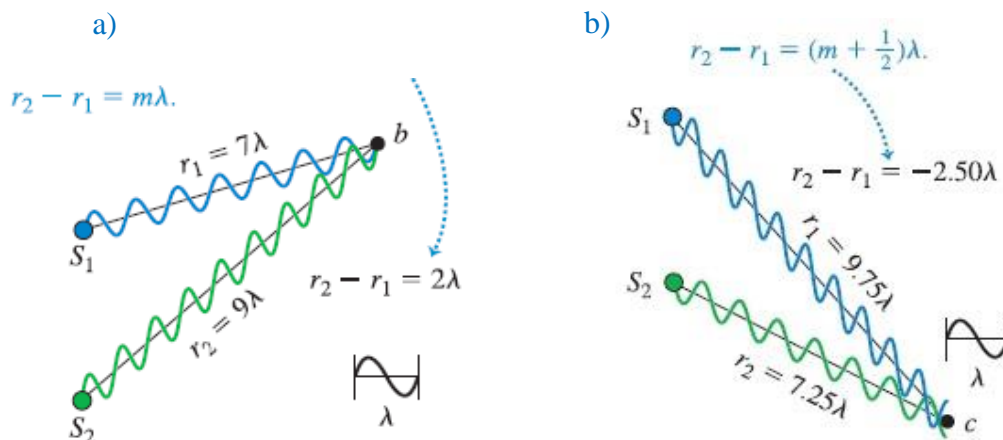


Figura 63. a) Condiciones de interferencia constructiva, b) Condiciones de interferencia destructiva (58).

Algo diferente ocurre en el punto c en la Figura 63b, donde la diferencia de trayectorias $r_2 - r_1 = -2.50\lambda$, es la mitad de un número entero de longitudes de onda. Las ondas provenientes de las dos fuentes llegan al punto c exactamente medio ciclo fuera de fase. La cresta de una onda arriba al mismo tiempo que la cresta de una onda en sentido opuesto (un “valle”) de la otra onda. La amplitud resultante es la diferencia entre las dos amplitudes individuales. Si éstas son iguales, entonces la amplitud total ¡es igual a cero! Esta cancelación o anulación parcial de las ondas individuales recibe el nombre de interferencia destructiva. La condición para que haya interferencia destructiva será:

$$r_2 - r_1 = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad \text{interferencia destructiva}$$

En el caso de interferencia en películas delgadas tenemos que:

$$2nd = m\lambda$$

ÍNDICE ALFABÉTICO

2

2,5-bis(octylloxy)tereftaldehído.....22

A

acetona.....22
 afinidad electrónica.....16, 49
 aislantes.....3
 alcohol etílico.....22
 alconox.....28

B

band
 gap.....8, 10, 14, 24
 banda
 de conducción.....9, 10
 de valencia.....9, 13, 14
 Bipolarón.....14
 brecha energética.....*Véase* band gap

C

cloroformo.....22
 CN-PPV.....6
 condensación aldólica.....23, 51
 conducción.....12, 13, 14
 conductividad.....9, 13, 14
 conductores.....3

D

densidad de corriente.....13, 47
 Destriau.....3
 difracción de rayos X.....80
 difracción de rayos X.....25, 53
 Dip-coating.....*Véase* técnica de inmersión

E

electrodo.....17
 electroluminiscencia.....3, 15, 16, 57
 electrones.....5, 6
 electroquímica.....17
 EMFP.....*Véase* equipo multifuncional para
 fabricar películas
 energía de Fermi.....10, 73
 energía de ionización.....49
 equipo multifuncional para fabricar
 películas.....33, 34, 35, 44
 espectrofotómetro UV.....24
 excitón.....57

F

fluorescencia.....5
 fosforescente.....3
 fotoluminiscencia.....5, 15
 Franklin.....3
 funciones de trabajo.....40, 57

G

gap.....*Véase* band gap

H

hidróxido de sodio.....22
 HOMO.....16, 49, 56
 huecos.....5, 6

I

infrarrojo.....24, 50, 51
 ITO.....31

J

J.....*Véase* densidad de corriente

L

LED.....4
litografía.....31
Luminiscencia.....15
LUMO.....16

M

microscopía de tunelamiento.....25, 52, 73
microscopía de tunelamiento (STM).....73

N

Nick Holonyak.....4

O

Ohm.....3
OLED.....4, 29
oxidación.....17

P

Pantallas.....5
Planck.....3
PLED.....4
PMMA.....29
Polarón.....14
Poliacetileno.....IV, 11, 13, 14
Polímeros conjugados.....7
Polipirrol.....11, 14
POTP.....23, 27, 36, 45, 48, 49, 50, 52, 53, 54,
55, 56, 57, 58
PPP.....6

PPV.....4, 6, 11, 16
PT.....6

R

radiación electromagnética.....15
recubrimiento por centrifugado.....25, 32,
33, 34, 43, 45
reflectancia espectral.....44
resistividad.....9

S

semiconductor.....9, 10, 11, 14, 52, 73
semiconductores inorgánicos.....3
Spin-coating.....*Véase* recubrimiento por
centrifugado

T

Tales de Mileto.....3
técnica de inmersión.....33, 35, 36
Teoría de Bandas.....14
tereftaldehído.....22
tetrahidrofurano.....22
transmitancia.....37, 38, 43

U

U.V.-vis.....24, 36, 37, 43, 50

V

voltametría cíclica.....17, 18, 26, 48

X

X-ray scattering.....*Véase* difracción de
rayos X