

Investigación

Elaboración y estudio de nanopelículas de oligómeros y polímeros conjugados. Construcción de diodos electroluminiscentes

Eduardo Arias,^{1,2*} Ivana Moggio,¹ Dámaso Navarro,¹ Jorge Romero,¹ Leticia Larios,¹ Jacques Le Moigne,² Daniel Guillon,² Thierry Maillou,² Virgilio González³ y Bernard Geffroy⁴

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo 25100, Coahuila, México.

Fax: 8-4154-804; E-mail: earias@polimex.ciq.mx

² Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504, 23 Rue du Loess BP 20 CR, 67037 Strasbourg Cedex, France

³ Fac. Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba s/n, San Nicolás de los Garza 66451, N.L., México

⁴ LETI (CEA Technologies Avancées) Groupe Composants Organiques, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Recibido el 18 de septiembre del 2001; aceptado el 21 de enero del 2002

Resumen. Se presenta la preparación de nanopelículas por las técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) y recubrimiento por centrifugación "Spin coating" (SC) de oligómeros rígidos del tipo benzoatoetilenilo (pBE) y *p*-fenileno (pPF) portadores de 3, 5 y 7 unidades repetitivas, así como de los polímeros homólogos. Todos los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X y microscopía óptica con luz polarizada. Tanto los oligómeros pBE como el polímero mostraron una elevada fotoluminiscencia con un gran despliegue de emisiones desde la región del azul hasta la del verde, mientras que los oligómeros del tipo pPF emiten principalmente en la región del azul. Se construyeron diodos emisores de luz (DEL) con películas del heptámero pBE7 por LB y por SC con una configuración de tipo sandwich ITO/pBE7/LiF-Al. El dispositivo DEL construido a partir de la película depositada por SC es el que presentó los rendimientos cuánticos más altos de fotones por electrón inyectado. Se presentan los resultados preliminares de la elaboración de películas por la técnica de autoensamblaje a partir de soluciones usando la poli(anilina) (pAni) como poli(cation) y el poli (ácido γ -glutámico) (pAG) como poli(anión). La morfología de las películas fue caracterizada por microscopía de fuerza atómica (AFM).

Palabras clave: Oligómeros conjugados, fotoluminiscencia, dispositivos electroluminiscentes.

Abstract. In this paper we focus on the preparation of thin films by Langmuir-Blodgett (LB) and Spin coating (SC) techniques of rigid rod like benzoateethynylene (pBE) and phenylene (pPF) oligomers bearing 3, 5 and 7 repeat units as well as the homologue polymers. Both series of molecules were characterized by X-ray diffraction and polarized optical microscopy. The pBE oligomers as well as the polymer showed high photoluminescence and large Stokes shifts with emissions in the blue and green regions, while the pPF oligomers emit rather towards the blue. Light emitting diodes (LED) were constructed with the sandwich configuration ITO/pBE7/LiF-Al with the pBE7 oligomer by both LB and spin coating techniques. The LED device constructed with a spin coating film showed the highest quantum yield of photons per injected electron. Preliminary results of films prepared by self assembling from solutions using poly(aniline) (pAni) as poly(cation) and poly(γ -glutamic acid) (pAG) as poly(anion) are also presented. The film morphology was characterized by AFM.

Keywords: Conjugated oligomers, photoluminescence, electroluminescent devices.

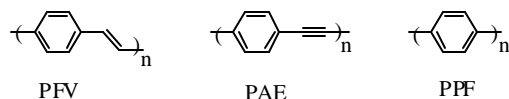
Introducción

En la década de los años 60, Pope y sus colaboradores [1] observaron por primera vez que los monocristales de antraceno emitían luz al aplicarles un campo eléctrico. Este fenómeno dio origen al estudio de la electroluminiscencia y al desarrollo de dispositivos emisores de luz [2], lo cual ha despertado un gran interés de científicos e industriales, quienes prevén una aplicación potencial en la construcción de diodos electroluminiscentes (DELs). Este interés se acentuó aún más en los últimos 10 años, cuando un grupo de investigadores de Cambridge [3] demostró a principio de los años 90 que películas nanométricas preparadas a partir de soluciones de políme-

ros conjugados del tipo poli(*p*-fenilvinilideno) (PFV) eran excelentes materiales electroluminiscentes. A diferencia de los monocristales de antraceno estos polímeros presentan la ventaja de poder ser moldeados y procesados, hecho que permite la fabricación de paneles luminosos con áreas superficiales de gran tamaño, a bajos costos y de enorme interés para la industria electrónica en la fabricación de pantallas planas de televisión, de teléfonos celulares, de computadoras y otros dispositivos electrónicos. De hecho, la asignación del premio Nobel 2000 a los investigadores —A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid y H. Shirakawa [4]— quienes se han consagrado al estudio de las propiedades semiconductoras de polímeros y oligómeros conjugados, es otra clara evidencia del fuerte im-

pacto que están teniendo estos materiales en el ámbito científico y tecnológico. Actualmente un gran número de laboratorios y de industrias han desarrollado programas de investigación para la obtención de nuevos materiales orgánicos que impartan a los dispositivos características de emisión de luz cada vez más específicas y a bajos voltajes.

Entre las moléculas conjugadas de más relevancia tanto tecnológica como científica, a parte de los PFVs, están los poli(ariletinilenos) (PAE) y los poli(*para*-fenilenos) (PPF) [5].



Hemos encontrado [6] que con los PAEs se puede cubrir toda la gama de colores del espectro electromagnético del visible al alternar los etinilenos con diferentes grupos arilos, como piridinas, carbazoles, tiofeno, antraceno, etc. Por su parte, los PPFs, son también interesantes ya que la luz que emiten se sitúa prácticamente en el azul.

Una de las limitaciones que presentan los polímeros de las tres familias es su poca solubilidad debido a la fuerte interacción π - π intramolecular, fenómeno que provoca la formación de agregados y por consecuencia una mala calidad morfológica y estructural de las películas. Este problema se ha solucionado parcialmente [7] mediante la introducción de cadenas alifáticas en el esqueleto principal o bien utilizando oligómeros de tamaño controlado. Algunas ventajas de los oligómeros con respecto a sus polímeros homólogos son: i) los oligómeros son materiales monodispersos (menor que 1.05), mientras que los polímeros presentan polidispersidades mayores a 2; esta característica los hace ser materiales más puros desde el punto de vista de sus propiedades electro-ópticas, de hecho investigadores como Tour [8] los llaman cables moleculares por sus excelentes propiedades de transporte electrónico, ii) los oligómeros presentan una amplia gama de emisión de colores e incluso la conjugación de una molécula con 7 unidades repetitivas compite con la de un polímero, iii) además, presentan buena solubilidad, sin formar agregados, lo que los hace ser materiales fáciles de moldear.

En este trabajo presentamos una serie de oligómeros portadores de 3, 5 y 7 unidades repetitivas, así como el polímero homólogo del tipo benzoatoetinileno (aquí nombrados pBEn) y del tipo *para*-fenileno (aquí nombrados pPFn) que fueron diseñados para elaborar nanopelículas por las técnicas de Langmuir-Blodgett y por recubrimiento por centrifugación (SC). Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X y microscopía óptica con luz polarizada con el objetivo de determinar las diferentes mesofases comúnmente presentes en este tipo de materiales. Con las moléculas rígidas pBEn se elaboraron películas Langmuir-Blodgett, las cuales se transfirieron a sustratos como placas de vidrio y electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) y se caracterizaron por reflectividad de rayos X. A todas las películas se les evaluó su propiedad de fotoluminiscencia. Se construyeron dispositivos

con el heptámero pBE7 con la configuración clásica de ITO / pBE7 / Al-Li y se discute sobre el efecto que tiene el orden molecular en las películas en las propiedades electroluminiscentes. En este trabajo también presentamos los resultados preliminares de la elaboración de nanocapas de poli(anilina), elaboradas por autoensamblaje que podrán ser utilizadas como capas inyectoras de huecos en los diodos electroluminiscentes para aumentar sus rendimientos cuánticos, los cuales serán resultados de un próximo trabajo.

Antecedentes teóricos

Para entender mejor el proceso de construcción y funcionamiento de un dispositivo electroluminiscente es necesario definir los diferentes componentes que lo integran. Un diodo electroluminiscente está constituido principalmente por cuatro partes, (Fig. 1), teniendo cada una un rol bien específico; 1) un sustrato rígido que generalmente es vidrio o un polímero flexible como el poli(carbonato) o el poli(etilen tereftalato), 2) un electrodo transparente y conductor del tipo ITO por el cual se inyectan huecos y el cual se polariza positivamente cuando el diodo se pone bajo tensión eléctrica, 3) una película nanométrica constituida del material orgánico semiconductor y finalmente 4) un electrodo que inyecta electrones, constituido normalmente por un metal (*eg.* magnesio, calcio o aluminio) que se deposita sobre la película emisora por evaporación a alto vacío.

El mecanismo de emisión es complejo, sin embargo, de una forma simple Mullen, Wegner [9] y Friend [10], lo explican de la siguiente forma: Una vez que los electrones y los huecos son inyectados en el material orgánico semiconductor, estos se recombinan formando un excitón [11]. El espín del excitón que se forma por la unión de las dos cargas electrónicas $-1/2$ puede ser; *singlete* ($S = 0$), para los espines opuestos o *tripletes* ($S = 1$), para los espines idénticos. La fotoluminiscencia tiene lugar cuando los excitones *singletes* regresan a su estado fundamental. Por su parte los *tripletes* no presentan emisión fotónica, sino más bien calorífica y en este último caso los materiales tienen bajos rendimientos de fotoluminiscencia.

La elaboración de un dispositivo electroluminiscente exige en primer lugar la formación de películas delgadas de alrededor 100 nm de espesor y con buena calidad óptica. Entre las técnicas existentes para producir estas películas se encuentran

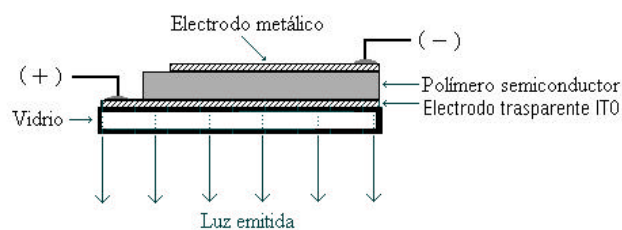


Fig. 1. Diagrama esquemático de un diodo electroluminiscente.

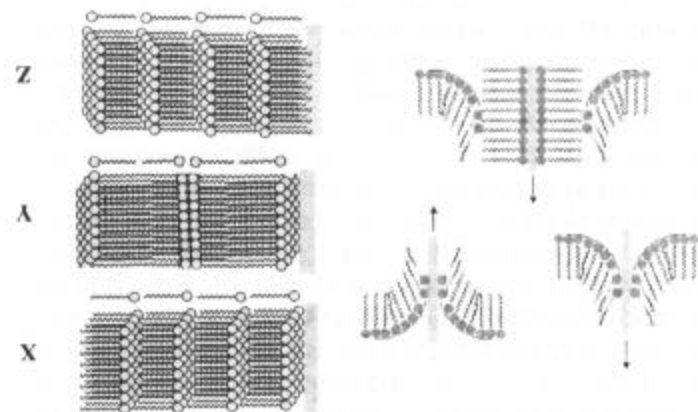


Fig. 2. Esquema de la elaboración de capas monomoleculares desde la interfase aire / agua mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. El ensamblaje de capas permite obtener películas con carácter *ferro* (tipo X y Z) o *antiferro* (tipo Y).

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) [12] es seguramente 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 aromáticos y rígidos.

La técnica de evaporación a alto vacío (presión $< 10^{-7}$ torr) [13], como su nombre lo indica, consiste en evaporar moléculas en un ambiente altamente puro y condensarlas en un sustrato. Esta es una técnica ideal para la elaboración de películas monomoleculares que requieran una excelente organización molecular.

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [14] es verdaderamente versátil ya que permite manipular las moléculas casi individualmente para formar nanopelículas capa por capa ofreciendo una gran flexibilidad de control sobre su espesor y orientación molecular. El ensamblaje supramolecular de las monocapas puede adoptar conformaciones de tipo X, Y o Z, (Fig. 2). Estas conformaciones, permiten elaborar películas LB que pueden contener a la vez capas con diferente naturaleza química como: atrapadoras de iones, donadoras o aceptadoras de electrones, capas aislantes, capas magnéticas o bien emisoras de luz en diferentes longitudes de onda, etc.

La técnica de autoensamblaje se basa en: i) en aprovechar la reactividad o afinidad que presentan ciertos grupos funcionales por la composición química de los sustratos, por ejemplo la afinidad que tiene las superficies hidroxiladas del vidrio y del silicio por el alquiltriclorosilano para formar enlaces -Si-O-Si- (método de Sagiv) [15], o bien la de los alcanotioles por las superficies de oro para formar uniones Au-S. ii) Otro método de auto ensamblaje se basa en la atracción iónica de fuerzas opuestas [16]. Un sustrato sólido cuya superficie esta cargada positivamente es inmerso en una solución que con-

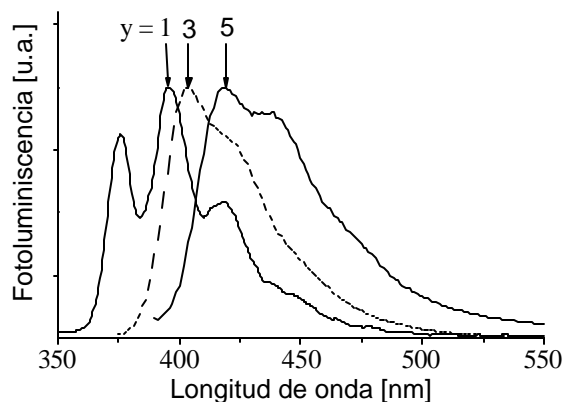


Fig. 3. Espectros de emisión de películas elaboradas por recubrimiento por centrifugación "spin coating" (SC) y correspondientes al trímero pPF3 ($y = 1$), pentámero pPF5 ($y = 3$) y heptámero pPF7 ($y = 5$).

tiene un polielectrolito aniónico. Después de lavar la superficie con agua para eliminar el exceso del polianión no adsorbido, el sustrato se sumerge en una solución conteniendo un polielectrolito catiónico donde se adsorbe otra capa, la cual restaura la superficie cargada positivamente. El repetir esta operación sucesivamente, permite elaborar películas multicapas.

Resultados y discusión

Moléculas pPF_n

Los oligómeros del tipo *p*-fenil-alkiloxi (pPF_n) con 3, 5 y 7 unidades repetitivas, aquí denominados pPF3, pPF5 y pPF7 respectivamente (véase Esquema), portan cadenas alifáticas laterales de 4 y 14 carbonos, las cuales tienen como objetivo conferir solubilidad al sistema. La Fig. 3 muestra el espectro de emisión de las películas depositadas en cuarzo. Es interesante notar que la longitud de onda de emisión máxima igual a 396, 403 y 418 nm para el trímero, pentámero y heptámero respectivamente, no presenta un efecto batocrómico significativo en función del número de fenilos en la cadena conjugada; la diferencia de longitud de onda máxima de emisión entre el trímero y el heptámero es de 22 nm; es decir, el aumento en la deslocalización electrónica por la adición de anillos aromáticos no es muy significativo para el sistema *p*-fenileno. El principal inconveniente que encontramos con los oligómeros y principalmente con el polímero pPF_n, es su poca solubilidad y la fuerte tendencia a cristalizar, dificultando la elaboración de películas y siendo únicamente posible por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugación (SC), y con algunos inconvenientes, debido a que fue necesario la dispersión de estas moléculas en una matriz de poli(vinil carbazol) (40 % en masa del oligómero), el cual es un polímero dieléctrico y altamente fotoconductor de cargas, pero únicamente en el ultra-

violeta, por lo que en principio la conducción de electrones y huecos en un diodo electroluminiscente no se ve afectada. Sin embargo, y a pesar de los esfuerzos hechos por lograr obtener monocristales, la velocidad de cristalización de todas las moléculas es tan rápida que los cristales que se forman normalmente adquieren la forma de agujas, en donde los planos cristalográficos no presentan un orden bien definido; esta característica hizo imposible la medición de sus propiedades intrínsecas de electroluminiscencia.

Ahora bien, el interés por sintetizar *p*-fenilenos radica en el hecho de que estos materiales emiten una luz azul de alta energía, la cual con ayuda de dopantes se puede transformar en otra luz con una longitud de onda diferente. Además estos materiales tienen propiedades de cristal líquido interesantes que son útiles para obtener luz polarizada, sin embargo, antes de entrar a la discusión de estas propiedades es importante dejar claro que se deben realizar estudios enfocados a encontrar una matriz polimérica más adecuada que permita una mejor dispersión de estas moléculas.

El difractograma de rayos X concerniente al trímero pPF3 se presenta en la Fig. 4. A temperaturas inferiores a 150 °C (no presentes aquí), los difractogramas mostraron un gran número de picos de difracción en la región de los pequeños y grandes ángulos de Bragg, como característica típica del estado cristalino. Mientras que a temperaturas superiores a 150 °C, Fig. 4, se encontró que el material presenta tres fases esmécticas fácilmente distinguibles unas de otras por las características de las bandas en la región de los grandes ángulos de Bragg. A 150 °C el patrón de difracción muestra dos bandas angostas e intensas a 0.47 y 0.42 nm característico de un arreglo bidimensional. La aparición de los cuatro picos en la región de los pequeños ángulos a 2θ de $\sim 2.1, 4.3, 6.4$ y 8.5° (con relación de espacios de 1:2:3:4) confirman que la mesofase es del tipo esméctico, donde las moléculas se encuentran orientadas paralelamente las unas con respecto a las otras y ordenadas en capas paralelas formando láminas, sin embargo, por microscopía óptica no fue posible determinar el tipo exacto

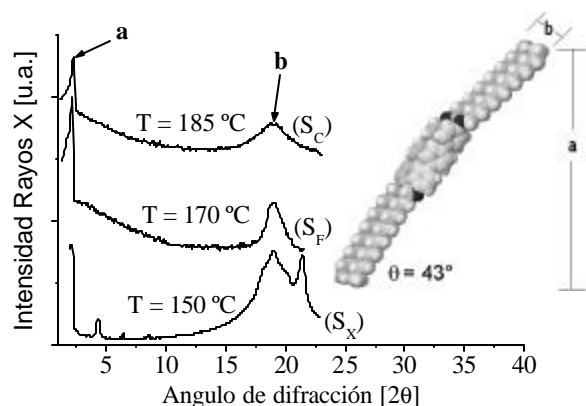
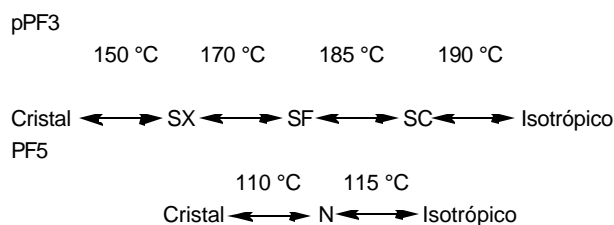


Fig. 4. Difractogramas de rayos X concernientes al trímero pPF3 y correspondientes a las tres diferentes mesofases; esméctica X (S_X), esméctica F (S_F) y esméctica C (S_C). La figura insertada representa el posible arreglo molecular en la fase esméctica C. Las letras a y b indican la relación entre los picos del difractograma y las distancias medidas en el arreglo S_C de la figura insertada.

to de mesofase, razón por la que normalmente se le denomina X. La fase esméctica F que se presenta a 170 °C y caracterizada por la presencia de una sola banda angosta de reflexión de Bragg a 0.47 nm, muestra el conocido empaquetamiento hexagonal lateral de las cadenas en las capas esmécticas. Mientras que la fase esméctica C a 185 °C se confirma por la banda difusa a 0.47 nm indicativa de la falta de orden posicional de las cadenas alquílicas. La distancia interlamelar en los pequeños ángulos de Bragg es de 3.83 nm (mientras que la longitud del trímero en su forma extendida es de aproximadamente 5.23 nm), esto representa un ángulo de inclinación de 43° con respecto a la normal y típico de una tal mesofase, véase Fig. 4 insertada. Por microscopía óptica con luz polarizada observamos una fuerte birrefringencia a 185 °C, sin embargo la textura no la pudimos relacionar con las clásicas reportadas en la literatura.

Por su parte, el difractograma de rayos X concerniente al pentámero pPF5 se presenta en la Fig. 5. Notemos cómo el pentámero conserva el carácter cristalino hasta los 100 °C. Posteriormente pasa por una transición mesomorfa alrededor de los 110 °C, la cual con la ayuda del microscopio óptico con luz polarizada fue identificada de acuerdo a su textura (Fig. 5, derecha) como del tipo nemático (N). Esta mesofase (N) tiene como característica principal que no es lamelar sino que las moléculas están más bien orientadas en una sola dirección vectorial (n) sin poseer un orden posicional (Fig. 5, centro). Al continuar calentando el material, éste pasa directamente al estado isotrópico. Por otra parte, el heptámero pPF7 presenta principalmente un carácter cristalino. En resumen, las observaciones experimentales de rayos X y de microscopía de luz polarizada del pPF3 y del pPF5 se describen en el siguiente diagrama polimórfico;



Moléculas pBEn

La Fig. 6 muestra los espectros de emisión del trímero pBE3, del pentámero pBE5 y del polímero pBEn. Se puede ver claramente el incremento de la emisión hacia la región del rojo en función de la longitud de la cadena por efecto de la conjugación. El trímero que es el oligómero menos conjugado con una longitud de onda de emisión máxima de 424 nm, se sitúa en la región del azul, mientras que el pentámero, el heptámero y el polímero $\lambda_{\max} = 504, 517$ y 539 nm respectivamente, emiten más bien en la región del verde. Notemos también que la diferencia en la emisión máxima entre el pBE5 y el pBEn es de apenas 35 nm y de 22 nm entre el pBE7 y el pBEn, lo que significa que la saturación de la conjugación para esta familia, se presenta alrededor de un oligómero conteniendo entre 8 y 9 unidades repetitivas.

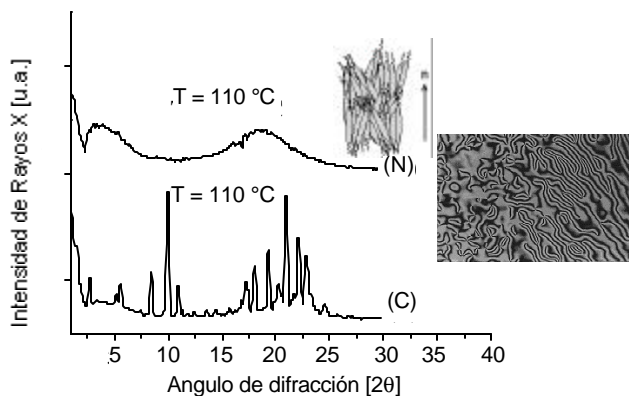


Fig. 5. A la izquierda, difractograma de rayos X concerniente al pentámero pPF5 en polvo. La figura insertada en el centro, representa la posible alineación molecular en la dirección vectorial (n). La figura a la derecha, corresponde a la textura de la fase (N) identificada por microscopía óptica con luz polarizada.

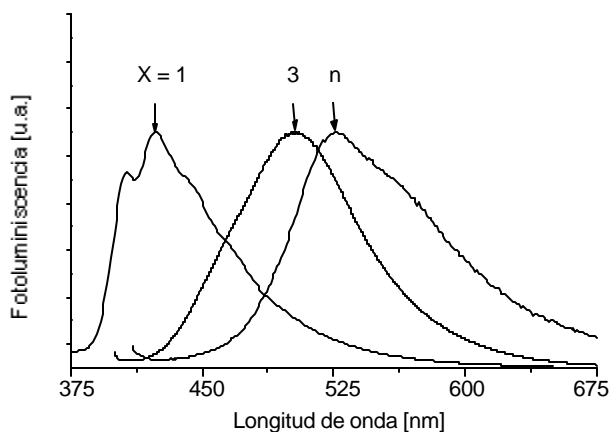


Fig. 6. Espectros de fotoluminiscencia de películas LB correspondientes al trímero pBE3 ($X = 1$), al pentámero pBE5 ($X = 3$) y el polímero pBEn ($X = n$).

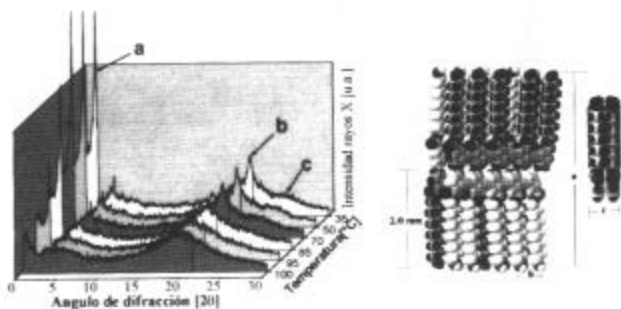


Fig. 7. A la izquierda, difractograma de rayos X del pentámero pBE5 en función de la temperatura. A la derecha, modelo molecular que representa el arreglo en bicapas en la fase esméctica. Las letras a, b y c relacionan los picos del difractograma con las distancias medidas en el modelo molecular de la derecha.

El análisis termotrópico realizado al trímero pBE3 (datos no presentados aquí), reveló un comportamiento principalmente cristalino, mientras que el pentámero pBE5 y el heptámero pBE7 presentan un comportamiento mesomorfo (de cristal líquido). Por su parte, el polímero pBEn presenta también un carácter mesomorfo, pero con la aparición de picos de difracción muy finos en la región de los medios y grandes ángulos de Bragg. La aparición de estos picos se debe muy probablemente a la coexistencia de agregados moleculares insolubles, fenómeno muy común en este tipo de materiales y los cuales estamos actualmente estudiando [6]. Las observaciones hechas por microscopía óptica en luz polarizada revelaron que estos materiales mesomorfos presentan una fuerte birrefringencia, sin embargo, no fue posible relacionar la textura con las clásicas reportadas en la literatura.

La Fig. 7 muestra el perfil de difracción de rayos X correspondiente al pentámero en función de la temperatura. Los picos que aparecen en la región de los pequeños ángulos de Bragg, con relación de espacios de 1:2 y la presencia de las dos bandas difusas a $2\theta = 20.42$ y 25.02° en la región de los grandes ángulos de Bragg, son característicos de los materiales que presentan mesofases del tipo esméctico, donde las moléculas se orientan paralelamente unas con respecto a otras y se acomodan en capas paralelas formando láminas. Particularmente, este difractograma muestra que el pentámero presenta un cierto orden local de las cadenas alquílicas entre las temperaturas de 25 y 70 °C, que se caracteriza por la coexistencia de un pico fino con la banda difusa a $2\theta = 20.5^\circ$, hecho que le da el carácter de mesofase del tipo hexático. En resumen, la fase esméctica del pentámero, del heptámero y del polímero se caracteriza por tener: 1) espacios interlamelares del orden de 4.2 nm (dos veces la altura de las moléculas en conformación estirada), 2) un orden local en los grandes ángulos de Bragg correspondientes a la distancia entre cadenas alquílicas de 0.44 nm y 3) una fuerte interacción π - π de 0.37 nm. Sobre la base de estos datos experimentales y ayudados por la modelización molecular (energías mínimas), elucidamos que la estructura tridimensional de estos materiales corresponde a la de dos peines superpuestos en los cuales las cadenas de cada bastón rígido están orientadas en sentidos opuestos y en donde los peines están ligeramente desplazados cumpliendo así con el requisito de máximo llenado del espacio en el estado condensado, el modelo propuesto se plantea también en la Fig. 7.

Diodos electroluminiscentes

Todas las moléculas del tipo pBEn demostraron ser suficientemente amfífilas para formar películas de Langmuir en la interfase aire / agua y todas pudieron ser transferidas sobre diferentes sustratos con un tratamiento previo de la superficie hidrófila. La organización y estructura interna de las películas LB depositadas sobre electrodos de ITO, placas de vidrio y de silicio fueron caracterizadas por reflectividad de rayos X. En la Fig. 8, se presentan tres reflectogramas correspondientes a 1, 22 y 6 capas del pBE5, pBE7 y pBEn, respectivamente.

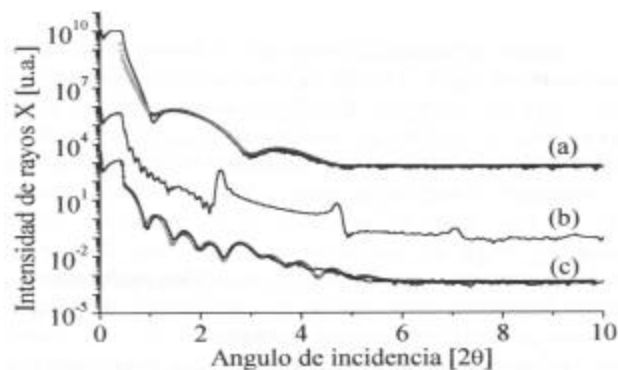


Fig. 8. Reflectograma de rayos X de películas Langmuir-Blodgett concernientes a; (a) una monocapa del pentámero pBE5 depositada sobre una lámina de vidrio, (b) 22 capas del heptámero pBE7 depositadas sobre un electrodo de ITO y (c) 6 capas del polímero pBE depositadas sobre un electrodo de ITO. Los círculos pequeños corresponden a los patrones de reflectividad de rayos X obtenidos por simulación (GIXA V2.1).

Tanto el espesor de las películas como su rugosidad fueron calculados por medio de un programa de simulación de patrones de reflectividad (GIXA V2.1). Los modelos obtenidos (pequeños círculos) se presentan en la Fig. 8, de los cuales se puede ver claramente que se ajustan bien a los datos experimentales (líneas continuas).

Las películas LB elaboradas con las diferentes moléculas pBE en que fueron ensambladas capa por capa presentaron una excelente organización lamelar que fue demostrada por la aparición en los reflectogramas tanto por las reflexiones de Kiessig, como por los picos de Bragg. El espesor de una sola capa de cualquiera de estas moléculas (ej. pBE5, Fig. 8a) fue del orden de 4.0 ± 0.3 nm, mientras que el pico de Bragg en las películas multicapas demostró tener una periodicidad de 3.7 ± 0.2 nm (ej. pBE7, Fig. 8b). Recientemente publicamos [17] que durante la transferencia de las películas de la interfase aire/agua al sustrato e incluso durante el proceso de secado de cada monocapa transferida, ocurría un fenómeno de autoensamblaje en el seno de las películas, dando lugar a la formación de bicapas. La altura de una molécula en conformación estirada es del orden de 2.0 nm y después del ensamblado esta altura es del doble, según lo encontrado por el pico de Bragg. Este autoensamblaje, que da lugar a que las monocapas tomen una conformación que de acuerdo a la Fig. 2, se clasifica como del tipo Y. Es la misma que ya se había observado en la fase mesomorfa de los materiales por difracción de rayos X, donde se planteó que el modelo molecular semejaba a dos peines superpuestos, donde las cadenas de cada molécula se orientan en sentido contrario. La Fig. 7 se ajusta entonces también al arreglo interno que toman las moléculas en las películas LB.

Se construyeron dos diodos electroluminiscentes a partir de películas depositadas por LB y por recubrimiento por centrifugación (SC) del heptámero pBE7, con el fin de estudiar el

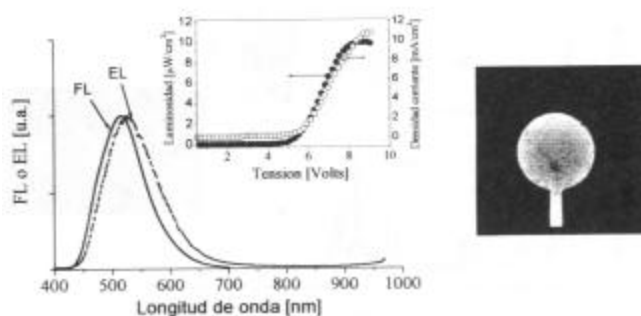


Fig. 9. A la izquierda, espectro de fotoluminiscencia (FL) y de electroluminiscencia (EL) de una película preparada por centrifugación "Spin coating" del heptámero pBE7. En el centro, la figura insertada muestra las curvas características de luminosidad-voltaje y densidad de corriente-voltaje del dispositivo con configuración ITO / pBE7 / LiF-Al. A la derecha, el dispositivo preparado con 22 capas Langmuir-Blodgett, el área activa del diodo es de 0.33 cm^2 . La fotografía fue tomada después de haber realizado diferentes medidas, por lo que los puntos negros muestran la degradación del electrodo Al-LiF.

efecto del orden molecular sobre las propiedades de electroluminiscencia. En las películas depositadas por LB, la parte rígida de las moléculas se encuentra orientada paralelamente con respecto a los electrodos. Incluso se observó que estas películas presentaban un ligero dicroísmo en luz polarizada ($A_{\parallel} / A_{\perp} = 1.4$, donde A_{\parallel} y A_{\perp} son las absorbancias en paralelo y en perpendicular con respecto a la dirección de transferencia de la película del agua al sustrato), por el contrario las películas depositadas por recubrimiento por centrifugación (SC) mostraron ser completamente isotrópicas.

El espesor de las películas depositadas por LB y por SC fue de 81 y 100 nm, respectivamente. El área activa electroluminiscente en los diodos fue de 0.33 cm^2 (Fig. 9, derecha). Se encontró que los dos dispositivos emiten una luz electrolu-

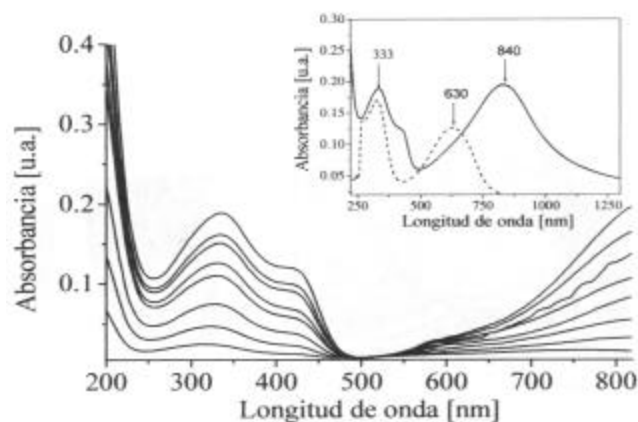
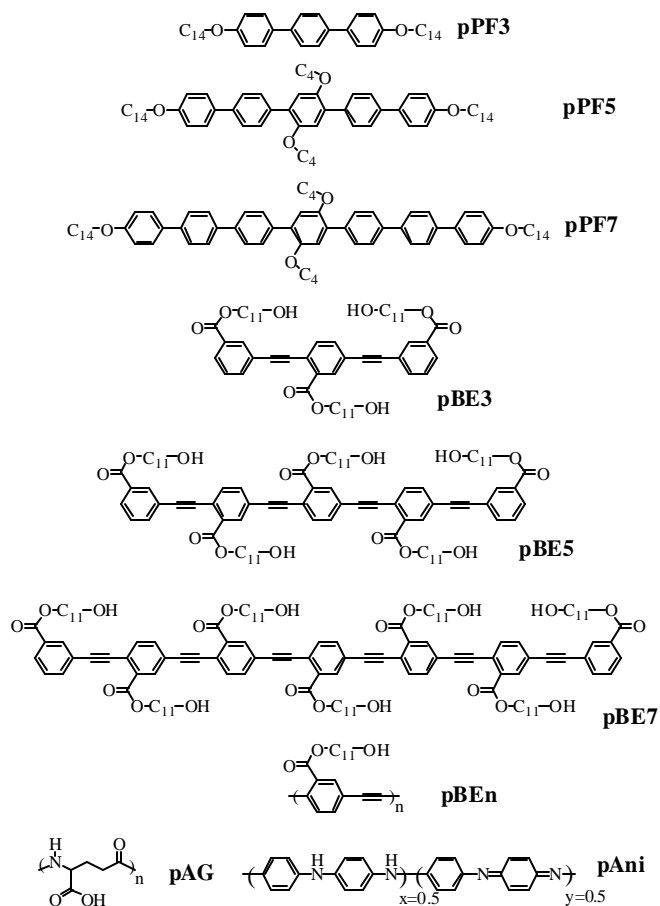


Fig. 10. Espectros de UV-Vis de una película multicapa de pAG / pAni (8 depositaciones de pAni por los dos lados de una lámina de cuarzo). La figura insertada, muestra el espectro de la película con 8 capas ampliado hasta una longitud de onda de 1300 nm (línea continua) y el espectro correspondiente a la pAni en N-metilpirrolidona en su forma de emeraldina (línea segmentada).



Esquema. Estructuras moleculares de los oligómeros y polímeros utilizados en este trabajo.

miniscente (EL) que se centra a 526 nm, ligeramente desplazada con respecto a la fotoluminiscencia (PL) 515 nm, figura 9. Este desplazamiento de 11 nm se adjudicó a la recombinación de cargas que se producen comúnmente cerca de uno de los electrodos [18]. Sin embargo, lo que es interesante de esta figura es la similitud de los dos espectros, lo que demuestra que ambos fenómenos; la EL y la FL tienen el mismo origen; la emisión de fotones después de la desexcitación de los electrones de su estado *singulete*. En la Fig. 9 insertada, se presentan las curvas características de luminosidad-tensión y de densidad de corriente-tensión del DEL construido a partir de la película SC. Los dos dispositivos preparados por LB y SC presentaron iluminación a *bajos voltajes*, los cuales se situaron entre 4 y 5 volts. Sin embargo, la diferencia en los dos dispositivos se centra en la capacidad de saturación de luz y en el rendimiento cuántico, valores que dependieron fuertemente de la técnica de elaboración de las películas. Así por ejemplo, el diodo LB presentó una saturación de luz a $6 \mu W / cm^2$ con un rendimiento de $\eta = 10^{-3}$ fotones por electrón inyectado, valores que se encuentran entre los reportados para estructuras moleculares de otro tipo [19]. Mientras que para el diodo elaborado por SC estos valores fueron de $10 \mu W / cm^2$ y $\eta = 1.5 \cdot 10^{-2}$ fotones por electrón inyectado, respectivamente. Es claro

que el arreglo molecular en las películas juega un papel bastante importante en la eficiencia del diodo. De hecho, la relativa baja eficiencia del diodo LB puede deberse a que la conformación paralela de la parte conjugada de las moléculas con respecto a los electrodos, no es la más conveniente para el buen transporte y combinación de electrones y huecos. Además, es probable que los grupos alquilo jueguen un papel aislante, ya que de acuerdo a la periodicidad de Bragg determinada por reflectividad de rayos X en las películas multicapas, la distancia entre dos partes conjugadas es de al menos 2.4 nm. A pesar de que cuando el recubrimiento se hizo por centrifugación (SC), se obtuvieron mejores resultados, nosotros insistimos en trabajar con la técnica de Langmuir-Blodgett por las siguientes razones: i) la calidad de las películas SC es incomparable con respecto a las películas preparadas por LB, ii) las películas LB presentan dicroísmo, que podría ser útil en la obtención de luz polarizada, además, iii) como se mencionó en los antecedentes, por esta técnica se pueden ensamblar moléculas con diferente configuración en las monocapas, por ejemplo, estamos estableciendo las condiciones para que la parte rígida de estas moléculas se oriente en dirección perpendicular a los electrodos y no en paralelo. De igual forma estamos sintetizando este mismo tipo de moléculas pero hemos disminuido la longitud de los grupos alquilo; en lugar de 11 carbonos estas serán de 4 e incluso pretendemos alternar grupos conjugados entre las cadenas flexibles, que favorezcan el transporte y recombinación de electrones y huecos en dos direcciones, sin embargo, estos resultados serán presentados en un próximo trabajo.

Por otro lado, la recombinación de electrones y huecos en la matriz de la película emisora también se puede optimizar por la adición de capas transportadoras de electrones por el lado del cátodo y por la adición de capas transportadoras de huecos por el lado del ánodo. De hecho, muchos de los materiales que han demostrado ser excelentes transportadores de huecos, fueron originalmente desarrollados en serigrafía como materiales transportadores de cargas, principalmente las arilaminas como el TPD [20], la ftalocianina de cobre, las poli(anilinas), etc, mientras que los transportadores de electrones, los derivados del oxadiazol, como el PBD [20], son los más eficientes. La elaboración de capas de éstos materiales en los diodos electroluminiscentes exige una calidad morfológica excelente con espesores inferiores a los 5 nm, además las películas deben ser lo más transparente posible para evitar la absorción de la luz generada por la matriz activa del diodo y sobre todo estas moléculas no deben cristalizar ni presentar temperaturas de fusión bajas. A este respecto, diversos grupos de investigación han propuesto a las poli(anilinas) [21] como excelentes materiales transportadores de huecos, sin mencionar su relativa facilidad de a) síntesis vía química y enzimática, b) de elaboración de película por autoensamblaje, c) de control del grado de dopaje que permite a su vez modular la inyección de huecos y d) gracias a su capacidad para oxidarse y reducirse, las películas de poli(anilina) minimizan la degradación de la película emisora debido a las reacciones fotoquímicas que se crean por estar en contacto directo con los electrodos.

Autoensamblaje de películas

Una forma práctica de formar películas de poli(anilinas) es mediante la adsorción de ésta en forma polielectrolítica sobre un sustrato. Normalmente se parte de una solución de ácido poli(acrílico) o poli(*p*-toluen sulfónico) como electrolito poli-aniónico y de una solución de poli(anilina) como el electrolito policationico. A pesar de que se han reportado excelentes resultados de depositación sobre sustratos alternando los dos polielectrolitos [22], en la mayoría de los trabajos no se presentan estudios morfológicos detallados de las películas. En este trabajo, nosotros presentamos los resultados preliminares de autoensamblaje de capas de poli(anilina) (pAni) —sintetizada vía enzimática— y alternadas con poli(ácido γ -glutámico) (pAG) sintetizado vía microbiana. Es conveniente mencionar que el pAG es un polímero inerte a los efectos fotoelectrónicos, por lo que su presencia en los diodos no tiene ningún efecto.

La Fig. 10, muestra el espectro UV de una película portando 8 capas de pAni y depositada sobre una lámina de cuarzo con capas alternadas de pAG / pAni. La figura 10 insertada corresponde al espectro de la pAni en *N*-metilpirrolidona (línea segmentada) y al de la película con las 8 capas (línea continua) ampliada hasta 1300 nm de longitud de onda, con el propósito de ver completa la banda polarónica que se centra a 840 nm. La pAni en *N*-metilpirrolidona presenta una absorción de longitud de onda máxima (λ_{\max}) a 333 nm con un coeficiente de absorción electrónico (ϵ) de 66.2 L g⁻¹cm⁻¹ correspondiente a los anillos aromáticos. La segunda banda que aparece en el mismo espectro a 630 nm es debido a los anillos quinoidales. La relación de absorbancias A₃₃₃/A₆₃₀ es de 1.4 y es característico de la pAni en su forma oxidada de emeraldina; es decir, la proporción de anillos quinoidales en la estructura molecular es equivalente a $y = 0.5$, véase esquema.

La formación de multicapas estables ocurre gracias a las fuertes interacciones electrostáticas que se generan entre el poli(ácido γ -glutámico) y la poli(anilina) parcialmente dopada (sal de la emeraldina, cargada positivamente). La adsorción de una segunda capa de pAG, encapsula la pAni formando un sandwich —pAG/pAni/PAG— y le asegura un dopaje total. Este dopaje a su vez da lugar a la formación de polarones [23], los cuales provocan que la banda a 630 nm de los anillos quinoidales desaparezca dando lugar a la formación de las dos bandas polarónicas a 430 y 840 nm. Utilizando la ley de Lambert-Beer, se puede comprobar la adsorción de materia en cada ensamblaje de pAni a través del incremento gradual de la densidad óptica.

La morfología de las películas pAG/pAni analizadas mediante AFM muestra ser muy uniforme y lisa, la figura 11 es una imagen topográfica de una película con ocho capas, (pAG / pAni)₈, se puede apreciar la gran uniformidad con que están distribuidas las pequeñas protuberancias cuyos diámetros son de aproximadamente de 0.015 nm, la máxima diferencia de alturas encontrada fue de 62.8 nm y la rugosidad promedio (Rrms), calculada como la desviación estándar de las alturas, fue de 4.9 nm. Esta rugosidad comparada con la del sustrato,

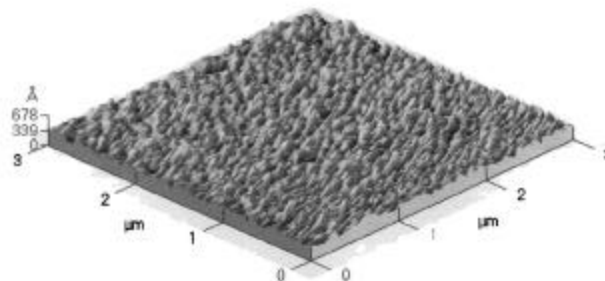


Fig. 11. Imagen AFM de una película con 8 capas, (pAG / pAni)₈, depositadas por autoensamblaje sobre una lámina de vidrio.

que es de $R_{\text{rms}} = 3.5$ nm, indica que las capas sucesivamente depositadas cubren eficientemente la superficie del sustrato hasta niveles de escala nanométrica.

Parte experimental

La síntesis de los oligómeros pPFn, pBEn y de los polímeros pAni y pAG, cuyas estructuras se muestran en el esquema, se llevaron a cabo según reportes previos [24], [17], [25]. Las películas LB fueron preparadas en un equipo Langmuir KSV 5000 de KSV Instruments Inc., Finland y por recubrimiento por centrifugación “spin coating” (SC) a partir de soluciones de cloroformo. Los espectros de UV se tomaron en un Espectrofotómetro UV-Vis “Hewlett-Packard 8452A”. La textura de las mesofases se identificaron en un microscopio óptico con luz polarizada “Olympus” con platina de calentamiento “Mettler FP82”. Los patrones de difracción de rayos X en polvo se llevaron a cabo en una cámara del tipo Debye-Scherrer con una circunferencia de 900 mm equipada con un horno porta-muestras “Mettler FP82”. El generador de ánodo giratorio es del tipo Marconi Avionics. Las medidas de reflectividad de rayos X de las películas LB se efectuaron en un aparato X’PERT-MPD de Philips. Los espectros de fotoluminiscencia se tomaron en un Espectrofotómetro Luminescente LS 50B “Perkin Elmer”. Los diodos electroluminiscentes se prepararon en láminas de vidrio recubiertas de ITO (ánodo) con una resistividad de aproximadamente 15 Ω . Los diodos se estudiaron al aire y la electroluminiscencia se registró en un espectrofotómetro broad-band Jobin-Yvon acoplado a un amplificador Hamamatsu-CCD con detector de multicanal. La intensidad de la luz se midió con un fotodiodo de silicon Hamamatsu con una área calibrada de 1 cm². El análisis topográfico de las películas por AFM, se llevó a cabo usando un nanoscopio AutoProbe CP de Park Scientific, utilizando un actuador de 10 μ m y una punta de nitruro de silicio. Las condiciones instrumentales fueron: Modo de contacto, fuerza constante de aproximadamente 10 nN, barridos de entre 3 y 10 μ m y a una velocidad de 1 Hz.

Conclusiones

Los oligómeros rígidos del tipo benzoatoetnileno (pBEn) mostraron ser materiales con una alta conjugación en función de la longitud de la cadena y con despliegues de emisiones de fotones desde el azul para el trímero pBE3, hasta el verde para el heptámero pBE7 y el polímero pBEn. Por su parte los oligómeros del tipo *p*-fenileno (pPFn) son materiales que emiten una luz de alta energía ya que ésta se sitúa prácticamente en la región del azul.

Ambas familias de oligómeros presentan mesofases en el estado condensado, característica importante que permite la orientación molecular espontánea y que puede ser aprovechada en las películas para obtener luz electroluminiscente polarizada.

Los oligómeros rígidos pBEn son suficientemente amfifílicos para formar películas LB, las cuales mostraron tener una estructura interna lamelar con espacios periódicos determinados por reflectividad de rayos X del orden de 3.7 ± 0.2 nm. Los diodos electroluminiscentes construidos a partir de películas LB y por recubrimiento por centrifugación (SC) del heptámero como película emisora y con una configuración de ITO / pBE7 / LiF-Al, revelaron que el orden molecular en el seno de las películas juega un papel importante en los rendimientos cuánticos y en las propiedades de emisión de los diodos.

Además, en este trabajo demostramos que el autoensamblaje de la poli(anilina) sintetizada vía enzimática y empleando poli(ácido γ -glutámico) como dopante, permite elaborar nanopelículas estables con espesor controlado y morfología muy plana. Estas películas pueden emplearse como capas inyectoras de huecos que permitirían aumentar la eficiencia y la vida media de los dispositivos electroluminiscentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero a través del proyecto 35163-U y de la beca de doctorado 68941 otorgada a L. L. Al CNRS de Francia por el financiamiento al proyecto GDR1181 "Matériaux pour l'Optique non-linéaire".

Referencias y notas

1. Pope, M.; Kallmann, H.P.; Magnate, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.

3. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
4. Kungl. Vetenskapsakademien, *The Nobel Prize in Chemistry*, **2000**, *Conductive Polymers*, The Royal Swedish Academy of Science, Stockholm, Sweden, web site: www.kva.se.
5. Lemmer, U.; Vacar, D.; Moses, D.; Heeger, A.J.; Ohnishi, T.; Noguchi, T. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3007-3009.
6. Arias-Marin, E.; Guillon, D.; Moggio, I.; Le Moigne, J. *Macromolecules*. En preparación.
7. Vahlenkamp, T.; Wegner, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1933-1952.
8. Pearson, D.L.; Schumm, J.S.; Tour, J.M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2348-2350.
9. Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: the Oligomer Approach*. Wiley-VCH, Weinheim, FRG, **1998**.
10. Friend, R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B.; Burroughes, J.H.; Marks, R.N.; Taliani, C.; Bradley, D.D.C.; Santos, D.A.D.; Brédas, J.L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W.R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
11. Los excitones formados por la combinación de electrones y huecos por interacciones Coulómbicas son especies neutras excitadas. Para más información ver referencia 20, página 371.
12. Brodie, I.; Muray, J.J. *The Physics of Micro / Nano-Fabrication*. Plenum Press, New York, **1992**.
13. Le Moigne, J.; Kajzar, F.; Thierry, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2622-2628.
14. Roberts, G.G. *Langmuir-Blodgett*. Plenum Press, New York. **1990**.
15. Netzer, L.; Sagiv, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 674-676.
16. Lvov, Y.; Decher, G.; Sukhorukov, G. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5396-5399.
17. Arias-Marin, E.; Arnault, J.C.; Guillon, D.; Maillou, T.; Le Moigne, J.; Geffroy, B.; Nunzi, J.M. *Langmuir* **2000**, *16*, 4309-4318.
18. Arias-Marin, E.; Arnault, J.C.; Maillou, T.; Guillon, D.; Le Moigne, J.; Geffroy, B.; Lorin, A.; Nunzi, J.M.; Rosilio, A. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *598*, 1-7.
19. Braun, D.; Heeger, A.J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982-1984.
20. Richardson, T.H. *Functional Organic and Polymeric Materials*. John Wiley & Sons, LTD. England, GB, **2000**. TPD ; (N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidina). PBD ; (2-(4-Difenilil)-5-(4-ter-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol).
21. Yang, Y.; Weesterwhele, E.; Zhang, C.; Smith, P.; Heeger, A.J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 694-698.
22. Li, D.; Jiang, Y.; Li, C.; Wu, Z.; Chen, X.; Li, Y. *Polymer* **1999**, *40*, 7065-7070.
23. Un polarón es un radical catión o anión que se forma por la sustracción o adición de un electrón en la banda de valencia de un polímero semiconductor como la poli(anilina). El rol de los dopantes es exactamente el de añadir o sustraer electrones a los polímeros. Para más información véase referencia 4.
24. Larios, L. PhD Thesis, Centro de Investigación en Química Aplicada, **2002**.
25. Cruz Silva, R. PhD Thesis, Centro de Investigación en Química Aplicada, **2002**.