

Luminiscencia en polímeros semiconductores

Roberto Carlos Cabriales Gómez

Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL,
Pedro de Alba, 66451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
rocabriales@terra.com.mx

RESUMEN

La luminiscencia es una propiedad, resultado de fenómenos electro-ópticos, de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. Además, hace una década se descubrió que algunos polímeros presentan esta propiedad con características de intensidad y eficiencia suficientes como para ser usados en aplicaciones tecnológicas de vanguardia, por ahora exclusivas de materiales inorgánicos.

El objetivo de este artículo es describir los principios de la luminiscencia en sus diversas manifestaciones, orientándose a la electroluminiscencia en los polímeros conjugados y finalmente informar de algunos resultados de investigación en esta área, obtenidos en nuestros laboratorios.

PALABRAS CLAVE

Luminiscencia, polímeros conjugados, niveles de energía, electroluminiscencia, OLED.

ABSTRACT

Luminescence is a property, result of electro-optical phenomena, with high importance in the development of new technologies. One decade ago it was discovered that several polymers show this property with characteristics of sufficient intensity and efficiency to be used in advanced technological applications, so far exclusive of inorganic materials.

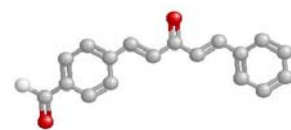
The objective of this article is to describe the principles of luminescence in its diverse manifestations, the discussion of this phenomenon is oriented to electroluminescence in conjugated polymers and finally we report some results in this area, obtained in our laboratories.

KEYWORDS

Luminescence, conjugated polymers, energy levels, electroluminescence, OLED.

LA LUMINISCENCIA

La luminiscencia se define como la des-excitación de un átomo o molécula, por emisión de fotones. Este fenómeno ocupa un rol fundamental en la vida. Procesos como la visión y logros como el secuenciamiento del genoma humano y



la tecnología de la información, serían imposibles de concebir sin la luminiscencia. La excitación del material luminiscente es un prerequisite para la emisión. De acuerdo al origen de la excitación, el proceso luminiscente puede ser designado como:

- Fotoluminiscencia. Cuando se utilizan fotones de baja energía para excitarlo (como puede ser luz visible o U.V.)
- Electroluminiscencia. Cuando se utiliza un campo eléctrico para excitarlo.
- Quimioluminiscencia. Cuando la energía se deriva de una reacción química.
- Bioluminiscencia. Si la reacción química se produce en un organismo vivo.
- Sonoluminiscencia. Cuando el material se excita por ultrasonido.
- Incandescencia. Cuando el material se excita térmicamente.
- Magnetoluminiscencia. Cuando la excitación es inducida por campos magnéticos.

El fenómeno luminiscente puede también clasificarse de acuerdo con la duración de la emisión después de la excitación. Cuando la excitación se suspende, siempre existe un decaimiento exponencial de la luz emitida. El proceso luminiscente se denomina fluorescencia cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga de su valor original a $1/e$ (donde "e" es la carga del electrón) es del orden de 10^{-3} s o menor. Cuando este tiempo es de segundos, o aún de horas, entonces el fenómeno luminiscente se denomina fosforescencia.

La emisión luminiscente involucra transiciones entre estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. Ésta puede observarse en todos los estados de la materia: sólidos, líquidos y gases (Xe, Kr), así como en materiales semicristalinos y en sólidos orgánicos (cristales moleculares y polímeros conjugados).

ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS¹

Cuando un átomo absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, resultando en una nueva configuración electrónica, figura 1.

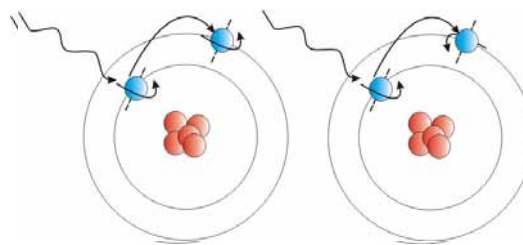


Fig. 1. a) estado excitado triplete, b) estado excitado singlete.

Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía, y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, se pueden formar diversos estados excitados.

Si los electrones toman la misma orientación del spin como en el estado fundamental, el spin resultante es cero y el estado excitado es llamado singlete. Si el spin tiene un valor total igual a uno, el estado excitado se denomina triplete, figura 2. Para cada estado singlete excitado (E1, E2, E3, etc.), existe un estado triplete correspondiente (T1, T2, T3, etc.). Por lo general los estados tripletes ocasionan fosforescencia porque tardan más en llegar a su estado fundamental, y los singletes ocasionan fluorescencia.

Durante las transiciones electrónicas de los sistemas luminescentes, se crean pares de electrón-hueco, que constituyen excitaciones elementales denominadas excitones, asociadas a los estados singletes y tripletes. Dependiendo del grado de deslocalización, los excitones son clasificados en dos tipos: excitones de Frenkel y excitones de Wannier-Mott.²

Los excitones de Frenkel corresponden a un par electrón-hueco localizado sobre una molécula orgánica simple y su radio es comparable al tamaño de la molécula, típicamente inferior a 5 Å.

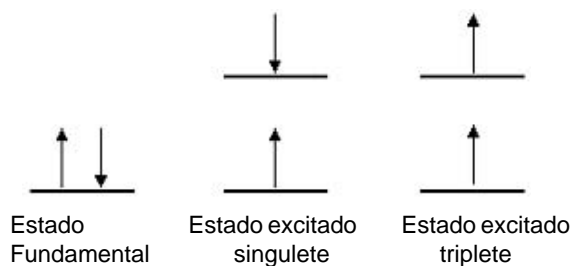


Fig. 2. Representación con flechas de la orientación de los spines de los electrones.

El excitón de Frenkel es considerado como una partícula neutra que puede difundir desde un sitio a otro, con capacidad de polarizar la red que lo rodea con su campo eléctrico local y generar cuasipartículas de tipo polarón (Shen y Forrest, 1997).

Los excitones de Wannier-Mott son típicos en semiconductores inorgánicos, en donde la energía de ligadura coulúmbica es más fuerte, comparada a los excitones de Frenkel y el radio excitónico oscila entre 40–100 Å, dependiendo del tamaño de la red cristalina.

En sólidos orgánicos con enlazamientos de Van der Waals, el acoplamiento intermolecular es débil y como consecuencia, las transiciones excitónicas son típicamente del orden de los 100 meV solamente.²

SÓLIDOS INORGÁNICOS^{3,4}

En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, lantánidos y actínidos, cristales iónicos, semiconductores y tierras raras.

Cuando se lleva a cabo la combinación de dos semiconductores, uno tipo “p” y otro tipo “n” (unión pn), figura 3, y el sistema se conecta a una fuente de voltaje (la terminal positiva al semiconductor tipo “p” y la terminal negativa al tipo “n”), los electrones de los átomos dopantes son atraídos al potencial positivo mientras que los huecos fluyen en sentido contrario dirigiéndose al potencial negativo. Este tipo de conexión se denomina diodo semiconductor.

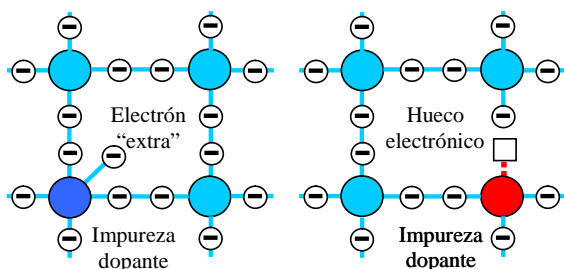


Fig. 3. Semiconductor tipo “n” (a), donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón “extra”, y un semiconductor tipo “p” (b), donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.

Un efecto de esta unión es que al encontrarse los electrones del material “n” con los huecos del material “p” estos se recombinan (el electrón cae en el hueco) y producen radiación electromagnética (luz).

La recombinación es la reacción que produce un par electrón-hueco, como se muestra en la siguiente reacción:

$$E \rightarrow n + p,$$

donde E es la energía, n el electrón de conducción y p el hueco en la banda de valencia.

Ya que todos los materiales son más estables cuando reducen su energía, los pares electrón-hueco se recombinarán tarde o temprano:

$$n + p \rightarrow E.$$

Entonces el excitón es convertido en un cuanto de luz ($h\nu$),

LOS POLÍMEROS CONJUGADOS^{5,6}

La estructura electrónica del carbono permite que éste presente dos tipos diferentes de “hibridación” ó formas del átomo. Una de estas formas es la hibridación sp^3 que se muestra en la figura 4.

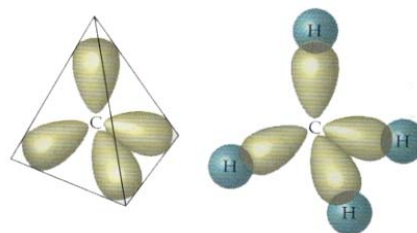


Fig. 4. La hibridación sp^3 del átomo de carbono tiene la forma de una pirámide tetragonal.

Cuando se combinan dos átomos de carbono con hibridación sp^3 se tiene un enlaces σ como se muestra en la figura 5.

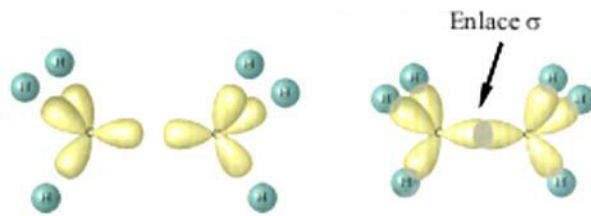


Fig. 5. Enlace σ obtenido por la combinación de dos átomos de carbono con hibridación sp^3 .

La otra forma del carbono es la hibridación sp^2 , en donde el átomo tiene una forma trivalente plana.

Cuando el orbital p de la hibridación sp^2 está suficientemente cerca de otro orbital p de otro átomo de carbono, estos se traslapan, los electrones se aparean y forman un enlace covalente adicional que se denomina enlace π . Un enlace π y uno σ al mismo tiempo es un enlace doble, figura 6.

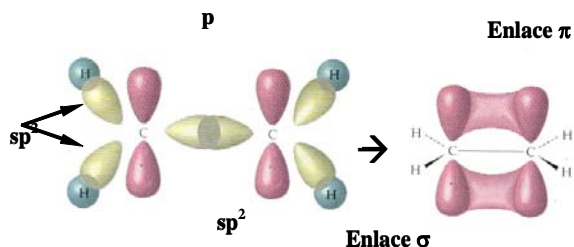


Fig. 6. Eteno a partir de dos átomos de carbono sp^2 , debido a que sus orbitales "p" están cerca, se traslapan formando un enlace π , el eteno ($CH_2=CH_2$) forma un doble enlace formado por un enlace " σ " y un enlace π .

Los polímeros conjugados son largas cadenas de carbono que presentan enlaces simples y dobles alternados a lo largo de su columna vertebral.

El polímero conjugado más simple es el poli-acetileno, cuya estructura se muestra en la figura 7.



Fig. 7. Estructura conjugada del poli-acetileno.

Una característica muy importante de los polímeros conjugados, es que son semiconductores eléctricos si estos se dopan químicamente. El descubrimiento de estas propiedades les valió el premio Nobel de Química del año 2000 a los investigadores Hegger y Shirakawa.

En la figura 8 se muestra la posición en que se encuentran los polímeros conjugados en una escala que va desde los aislantes hasta los conductores. La unidad de la conductancia es el Siemens $S=\Omega^{-1}$. La unidad de la conductividad es $S\cdot m^{-1}$.

Además se ha comprobado⁷ que películas nanométricas preparadas con polímeros conjugados son excelentes materiales electroluminiscentes, lo que las hace de interés para la industria electrónica.

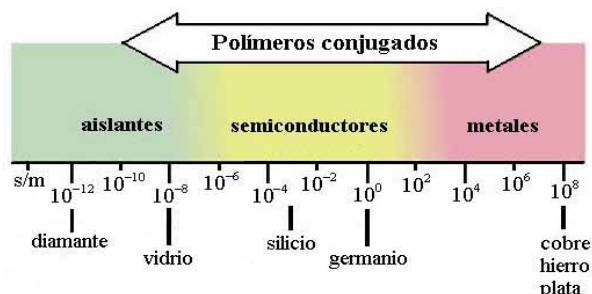


Fig. 8. Espectro de conductividad que abarcan los polímeros conjugados en S/m.

¿Pero qué hace que un polímero conjugado sea conductor y además tenga la posibilidad de ser luminiscente?

La respuesta es que las propiedades eléctricas de un material son determinadas por su estructura electrónica. Al igual que en los metales, los orbitales de los átomos se sobrepone con los orbitales equivalentes de sus átomos vecinos formando orbitales moleculares. A diferencia de los metales en los que los orbitales se sobrepone en todas direcciones, en los polímeros conjugados los orbitales se sobrepone de acuerdo a la estructura molecular de polímero, esto hace que en la mayoría de los casos sean semiconductores solo en la dirección de la cadena.

Los polímeros conjugados son semiconductores debido a que sus electrones- π se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, esta nube se presenta por el traslape de orbitales p_z , figura 9.

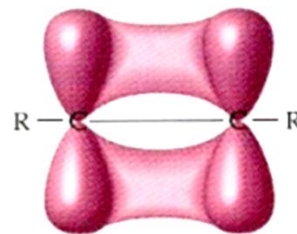


Fig. 9. El traslape de orbitales p_z produce deslocalización de electrones- π , se conocen así porque resultan de enlaces π .

Si en una cadena conjugada se presentan elementos aromáticos la deslocalización continúa a través de ellos, debido a que también presenta una deslocalización llamada resonancia, como se muestra en la figura 10.

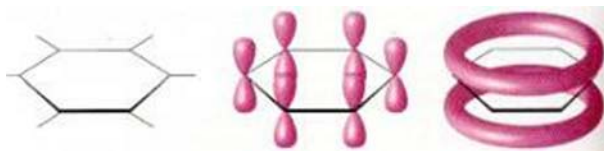


Fig. 10. Traslapo de orbitales p_z en compuestos aromáticos.

Los electrones- π restringen los grados de libertad de la molécula, de igual manera que lo haría un enlace π entre dos átomos de carbono con hibridación sp^2 (este tipo de enlace restringe la rotación), a consecuencia de esta restricción los sistemas conjugados p resultan ser moléculas planas, figura 11.

En cuanto al fenómeno de la luminiscencia en los polímeros conjugados, en ellos, debido a la

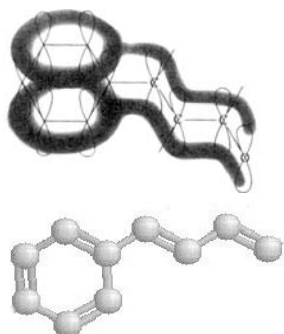


Fig. 11. Deslocalización de electrones a través de una molécula compuesta por un elemento aromático y una pequeña conjugación de enlaces dobles y simples.

deslocalización, se tienen orbitales moleculares de menor energía que están completamente ocupados por electrones apareados. Al recibir radiación (por ejemplo luz ultravioleta), ésta promueve un electrón del orbital HOMO que es el orbital más alto ocupado al orbital LUMO que es el orbital más bajo no-ocupado. Después de la excitación el electrón vuelve a su estado fundamental y emite luz, figura 12.

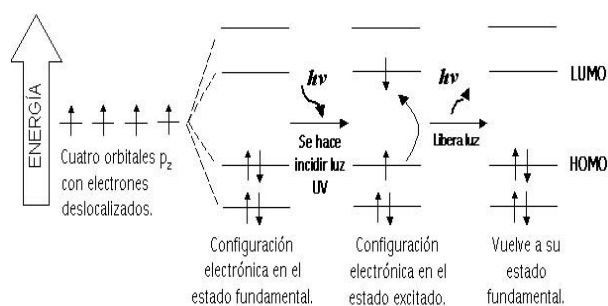


Fig. 12. Fenómeno responsable de la fotoluminiscencia.

COMENTARIOS FINALES

En este trabajo hemos discutido brevemente el fenómeno de luminiscencia en materiales, particularmente en polímeros. Se ha descrito también que los polímeros conjugados son buenos materiales electroluminiscentes con potencial de aplicación en películas delgadas para la industria electrónica. Actualmente trabajamos en la síntesis de estos polímeros, figura 13, vía condensación aldólica^{8,9} y en un trabajo futuro se discutirán estos avances.

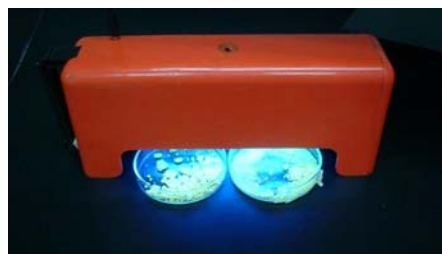


Fig. 13. Muestras del polímero conjugado obtenido vía condensación aldólica bajo luz UV.

REFERENCIAS

1. Gilbert W. Castellan, Fisicoquímica, 2a. ed. Addison Wesley Longman, 1998.
2. Schweitzer B. y H. Bässler, 2000, Excitons in conjugated polymers, Synt. Met. 109:1-6
3. J.P. McKelvey, Física del estado sólido y semiconductores, Limusa, México, 1980.
4. Lawrence H. Van Vlack, Materiales para ingeniería, Cecsca, México, 1993.
5. Conjugated polymers, J. L. Bredas, R. Silbey eds., Kluwer Academic Publishers.
6. Paula Yurkanis Bruice, Organic Chemistry, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall., 1995.
7. J. C. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature 347 (1990), 539 y referencias incluidas..
8. R. Cabriaes, V. González I. Moggio y E. Arias, "Aldol condensation as a new rute to syntetise novel luminiscent polymers", XII International Materials Research Congress s19-p1, Cancún, México. 2003.
9. R. Cabriaes, "Nuevos materiales orgánicos luminiscentes vía condensación aldólica", Tésis de Maestría, FIME-UANL, México. 2003.