

ESTUDIO MORFOLÓGICO Y OPTOELECTRÓNICO DE PELÍCULAS DELGADAS ELABORADAS A PARTIR DE MEZCLAS DE PENTÁMEROS ALCOXI-ETINILENO

H. Barrientos*, D. I. Medellín, I. Moggio, E. Arias, J. Romero

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 25253, México. hbarrientos@ciqa.mx

Resumen - En este trabajo se analizan películas nanométricas de mezclas de dos pentámeros feniletinilénicos, sustituidos con cadenas laterales butoxi (5PEOC4) y dodecanoxi (5PEOC12) respectivamente. La preparación de las películas se realizó por *spin-coating*, a partir de disoluciones en cloroformo para obtener siete relaciones de 5PEOC4/5PEOC12. El efecto de la mezcla en las propiedades de las películas se estudió mediante espectroscopias UV-Vis y de fluorescencia, microscopia óptica y microscopia confocal, así mismo, se determinaron los perfiles corriente-voltaje, de conductividad y de electroluminiscencia en diodos (OLEDs) con una configuración ITO/mezcla/Al. Las películas presentan diferentes morfologías dependiendo de la proporción de la mezcla, lo cual influye en sus características optoelectrónicas. El resultado más interesante lo muestra la película con una relación 65/35, la cual presenta estructuras semejantes a “coronas” que originan un patrón particular de emisión electroluminiscente.

Introducción

Actualmente, los polímeros y oligómeros del tipo fenilenetinitileno son tema de investigación en diversas áreas de la optoelectrónica, esto debido a sus propiedades de conducción eléctrica y de luminiscencia; no obstante, su procesamiento en películas de alta calidad a partir de disoluciones es difícil, puesto que estos materiales tienden a formar agregados moleculares, resultado de la fuerte interacción π - π entre cadenas conjugadas. Este problema ha sido parcialmente solucionado insertando cadenas laterales alifáticas al esqueleto conjugado como las del tipo alcoxi, no obstante, la solubilidad y procesabilidad dependen de la longitud de estos sustituyentes. La incorporación de estas cadenas laterales y el empleo de oligómeros, son alternativas que se han aplicado con relativo éxito^[2], sin embargo, los cambios en la estructura molecular resultan en la modificación de las propiedades ópticas y electrónicas. El control sobre la morfología de películas delgadas hechas a partir tanto de polímeros como de oligómeros conjugados, es uno de los factores determinantes para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos tales como celdas fotovoltaicas, biosensores y diodos electroluminiscentes^[1], ya que fenómenos como la inyección y el transporte de cargas dependen en gran medida del acomodo molecular del material en película. Otra alternativa para modificar las propiedades morfológicas es mediante la mezcla de moléculas con diferente estructura química (*blending*), método que ha mostrado atractivos resultados en películas orgánicas y, en el caso de diodos electroluminiscentes (OLEDs), se han observado efectos favorables como: incremento en la eficiencia de electroluminiscencia, emisión modulada y cambios en el color de emisión. No obstante, existe la posibilidad de que la mezcla de materiales con estructura diferente resulte en un sistema inmiscible, en perjuicio de las propiedades optoelectrónicas. Al respecto, la miscibilidad del sistema depende de los componentes de la mezcla, así como de la proporción de mezcla y las condiciones de procesamiento^[3].

En este trabajo se estudian películas hechas a partir de la mezcla de dos pentámeros 2,5-alcoxi-fenilenetinitilenos con cadenas laterales butoxi (5PEOC4) y dodecanoxi (5PEOC12), respectivamente. Aunque con una estructura química similar, tales moléculas presentan

diferentes características morfológicas y eléctricas, debido a la diferente longitud de las cadenas alcoxi, por lo tanto se espera obtener mezclas miscibles con diferentes propiedades en película de acuerdo con la composición. La finalidad es obtener morfologías aprovechables en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos.

Sección experimental

MATERIALES Y MEZCLA – La síntesis de los dos pentámeros se describe en la literatura^[4]. Se prepararon siete proporciones de mezcla 5PEOC4/5PEOC12, tomando en cuenta el peso molecular de la cadena feniletinilénica; de esta forma las proporciones consideran en el número de moléculas de cada material en la mezcla.

PELÍCULAS Y DIODOS – Las películas se obtuvieron por *spin-coating* a partir de soluciones en cloroformo de 5 g/L, usando sustratos de vidrio para la caracterización óptica y morfológica, y sustratos de óxido de indio-estaño (ITO) para la caracterización optoelectrónica. Los sustratos fueron sometidos previamente a un tratamiento para obtener superficies hidrofílicas. El procesamiento consistió primero en el esparcimiento de la solución sobre el sustrato a 500 rpm por 5 s, para finalmente centrifugar a 1500 rpm por 20 s, obteniéndose películas con espesores entre 110-115 nm. Los diodos se elaboraron depositando la película orgánica sobre ITO (ánodo) y evaporando posteriormente una capa de aluminio de 100 nm de espesor (cátodo). El área activa de los diodos se diseñó con una geometría circular de 6 mm de diámetro.

CARACTERIZACIÓN – La caracterización óptica se realizó por espectroscopias UV-Vis y de fluorescencia, usando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 y un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B, respectivamente. La morfología se estudió mediante microscopia láser confocal (LSCM) empleando un equipo Carl-Zeiss Pascal 5 y por microscopia óptica en luz polarizada (POM) mediante un equipo Olympus. Los espesores y la rugosidad (R_q) de las películas fueron obtenidos mediante un perfilómetro Dektak 6M. Los perfiles corriente-voltaje, espectros de electroluminiscencia y curvas de iluminación-voltaje, se obtuvieron con un electrómetro Keithley acoplado a un espectrómetro y un potenciómetro óptico Newport. Toda la etapa de caracterización de los diodos se realizó en una cámara de vacío y las mediciones para el cálculo de conductividad se llevaron a cabo según la norma ASTM-D4496.

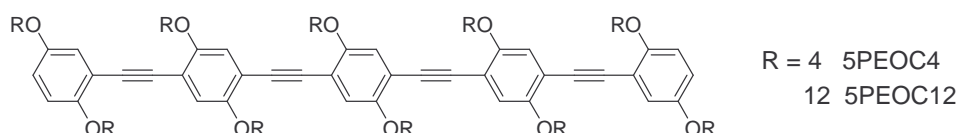


Figura 1: Estructura química de los oligómeros de estudio.

Resultados y discusión

PROPIEDADES ÓPTICAS – Para todas las películas los espectros de absorción (Fig. 2, izquierda) son de tipo excitónico (con máximo a 460 nm), indicando un buen orden molecular, no obstante, se observa un incremento en la pendiente de la línea base al aumentar la proporción de 5PEOC4, con un ensanchamiento de la banda principal y la inversión de los picos de absorción. Este efecto se asocia con un incremento en la irregularidad topográfica de las películas, lo cual es soportado más adelante mediante la caracterización por LSCM. Por su parte, los espectros de fluorescencia muestran para todos los casos un pico a 488 nm, indicando que el máximo de emisión no es afectado por la morfología, sin embargo, el área de los espectros disminuye ligeramente al aumentar la proporción de 5PEOC4 (Fig. 2, derecha),

sugiriendo un incremento en el nivel de agregación molecular, lo cual reduce el rendimiento cuántico de emisión en estado sólido^[5]. Lo anterior a diferencia del comportamiento en solución, donde el rendimiento cuántico de todas las mezclas es el mismo: 0.39%.

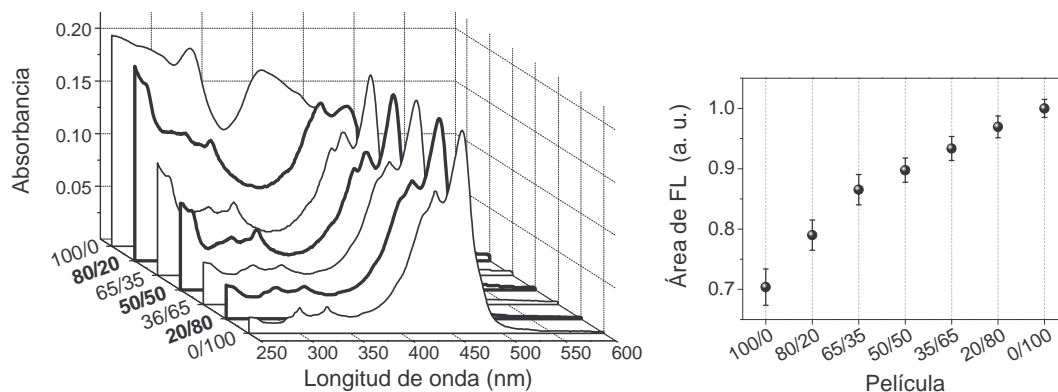


Figura 2: Evolución de los espectros de absorción (izquierda) y variación de intensidad de emisión en base a las áreas de fluorescencia (derecha), según la proporción de mezcla 5PEOC4/5PEOC12.

PROPIEDADES MORFOLÓGICAS – Las imágenes por LSCM (Fig. 3) revelan diferentes características topográficas dependiendo de la proporción de la mezcla, las cuales van desde una película con una superficie irregular y un alto valor de rugosidad (película 100/0), hasta una película relativamente plana y homogénea (película 0/100). Lo anterior indica que la calidad morfológica depende directamente de la longitud de las cadenas laterales, tal y como se esperaba, considerando que la causa de la agregación molecular es la atracción entre cadenas fenilenetinitilénicas^[2]. El análisis de fase por AFM no reveló pistas sobre la presencia de fases inmiscibles, no obstante, es difícil asumir la completa miscibilidad de las mezclas debido a la similitud de las moléculas empleadas.

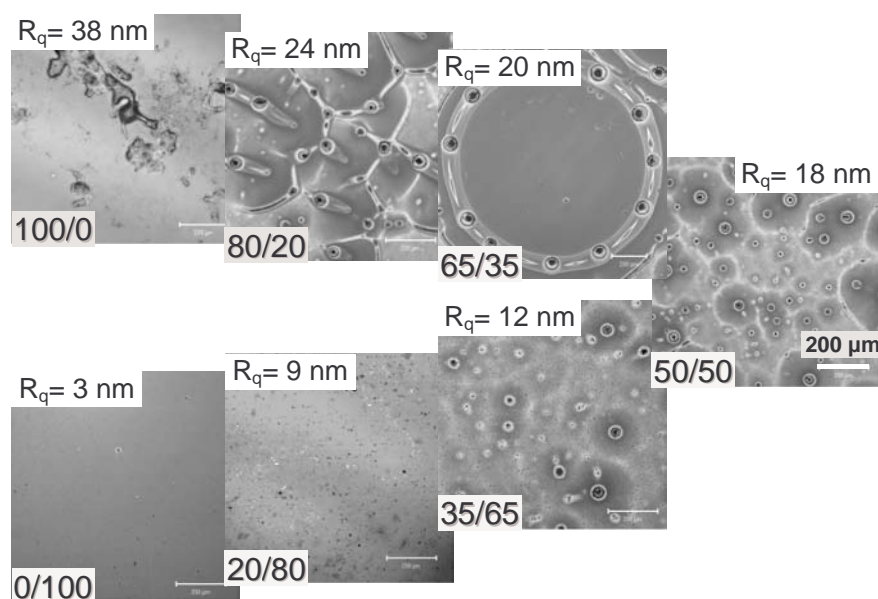


Figura 3: Evolución topográfica de las películas hechas a partir de las mezclas 5PEOC4/5PEOC12.

Por su parte, llama la atención la presencia de estructuras similares a dendritas en la mezcla 80/20, las cuales evolucionan en estructuras parecidas a “coronas” en 65/35 con un diámetro de 1250 μm y distribuidas sobre toda la superficie, disipándose en la mezcla 50/50. El análisis por POM para 65/35 (Fig. 4) revela una morfología policristalina, con una ligera variación entre las tres zonas principales (corona, zona interna limitada por la corona y zona externa respecto a la corona) en relación a la forma, densidad y distribución de granos cristalinos.

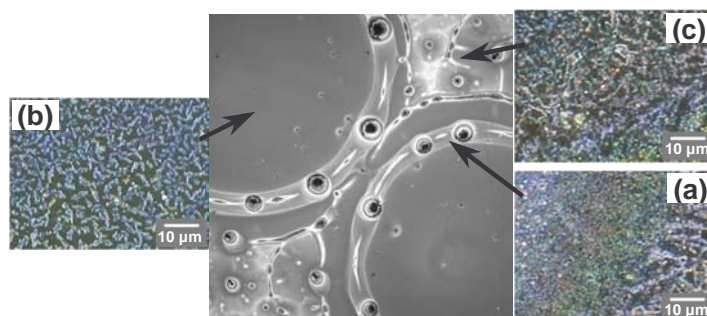


Figura 4: Imágenes por POM de una película 65/35 mostrando las texturas de las tres zonas principales: a) corona, b) zona interna, c) zona externa.

PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROLUMINISCENTES – Como se esperaba, al aumentar la proporción de 5PEOC12 en la mezcla, los valores de conductividad disminuyen (de 8.5 a 7.4×10^{-8} S/cm), confirmando la suposición de que las cadenas alcoxi presentan un efecto aislante. Las gráficas corriente-voltaje (Fig. 5, izquierda) muestran para todos los casos el clásico perfil de un diodo semiconductor, con ligeros desplazamientos respecto al voltaje en función de la conductividad de las películas. Por su parte, sólo 0/100, 20/80 y 65/35 mostraron propiedades electroluminiscentes, con un pico de emisión a 496 nm (región azul-verde del espectro electromagnético). En el caso de las otras películas, la ausencia de propiedades de emisión es atribuida a la mala calidad morfológica de éstas^[6]. En el caso particular de 65/35, se aprecian dos etapas de emisión (Fig. 5, derecha): primero a 3.6 V con un grupo de puntos luminosos de 1.2 mm de diámetro, los cuales corresponden en tamaño a las “coronas” descritas previamente, y luego a 4.3 V con la iluminación de casi toda la superficie del diodo. Al respecto, el llamativo patrón de emisión de 65/35 es atribuido a la presencia de zonas con diferente organización molecular, como se observó en la caracterización morfológica.

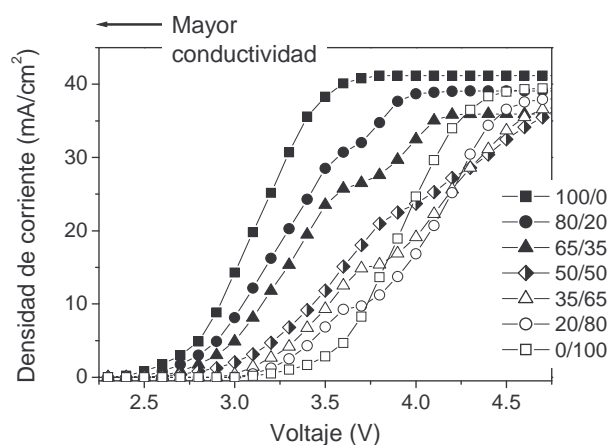


Figura 5: Perfiles corriente-voltaje correspondientes a los diodos ITO/(5PEOC4/5PEOC12)/Al.

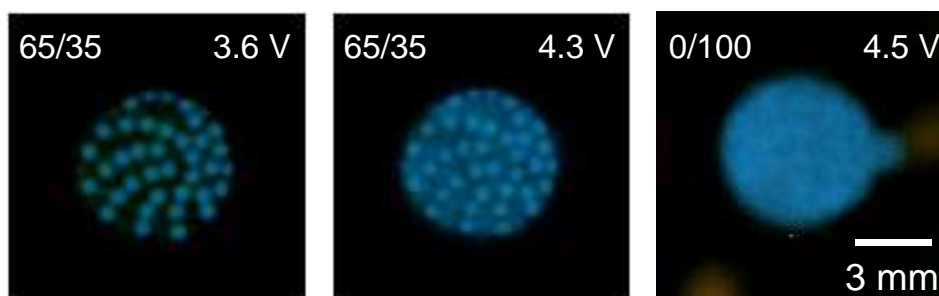


Figura 6: Imágenes mostrando las etapas de emisión para un OLED de 65/35 (izquierda y centro), así como de un OLED de 5PEOC12 (derecha) el cual presenta características similares al diodo de 80/20.

Conclusiones

La variación en la proporción de mezcla de los oligómeros 5PEOC4/5PEOC12 origina cambios en la morfología, repercutiendo también en las propiedades eléctricas y electroluminiscentes, no obstante las propiedades ópticas no se alteran en cuanto a máximos de absorción y emisión. Las mejores morfologías se observaron en la película elaborada con 5PEOC12, mientras que las mejores propiedades eléctricas se observaron para 5PEOC4, confirmando el hecho de que la longitud de las cadenas alcoxi tienen una influencia directa en las propiedades en película. Se observa que las propiedades electroluminiscentes dependen en mayor medida de la calidad morfológica, en comparación con la conductividad eléctrica. Aunque se espera que la técnica de *spin-coating* proporcione películas con un acomodo molecular desordenado, las estructuras obtenidas en 65/35 se atribuyen principalmente a la combinación de dos factores: la fuerte interacción intermolecular π - π y las fuerzas centrífugas actuando sobre las moléculas durante el procesamiento por *spin-coating*^[7].

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto 43166-R y del apoyo 050051 para la estancia posdoctoral de Héctor Barrientos, así como al proyecto interno del CIQA F706-23.

Referencias

1. F. Cacialli, *Phil. Trans. Royal Soc. London Series A - Mathematical Phys. & Engineering Sci.*, 2000, 358, 173.
2. R. Giesa, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1996, C36, 631.
3. E. Moons, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002, 14, 12235.
4. N. González, Tesis doctoral, CIQA, México, 2005.
5. R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 2394.
6. Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, en "Organic Light Emitting Devices: A Survey", J. Shinar, Ed.; Springer/AIP Press, 2004; 155-185.
7. M. C. Petty, en "Functional Organic and Polymeric Materials", T. H. Richardson, Ed.; Wiley, 1999; 7-30.