



No. 172

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Los suscritos, Director General del Centro de Investigación en Química Aplicada y la Coordinadora del Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros del CIQA, hacen constar que en el libro de Actas No. 1 en el Folio No. 172 (ciento setenta y dos) existe un acta de Examen Final presentado por la M.C. GRISELDA CASTRUITA DE LEÓN para obtener el grado de **Doctor en Tecnología de Polímeros**.

En la Ciudad de Saltillo, Coahuila, México, a los diez días del mes de diciembre del año dos mil diez, siendo las 10:40 horas, se reunieron en la sala de juntas del edificio "G" de este Centro de Investigación los señores: Dr. Dámaso Navarro Rodríguez (Presidente), Dra. Odilia Pérez Camacho (Secretario), Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera (1er. Vocal), Dr. Vladimir García Hernández (2do. Vocal), Dra. Rosa Ángeles Vázquez García (3er. Vocal), quienes fueron designados por el Comité de Posgrado del Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros para integrar el Jurado Calificador y a fin de efectuar el examen que para obtener el grado de Doctor en Tecnología de Polímeros sustentó la M.C. GRISELDA CASTRUITA DE LEÓN. La cual comprobó haber cumplido con los requisitos académicos necesarios y presentó la tesis titulada: "Propiedades Ópticas, Estructurales y Electroluminiscentes de Cristales Líquidos Sanídicos de Tipo Colesterilbenzoatoetileno", que fue desarrollada bajo la dirección de la Dra. Ivana Moggio y el Dr. Eduardo Arias Marín.

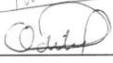
Se procedió a iniciar este examen, sometiendo a la sustentante a los interrogatorios de rigor sobre diferentes aspectos del trabajo de investigación. Una vez discutidos todos los aspectos del examen, el Jurado resolvió hacer saber a la M.C. GRISELDA CASTRUITA DE LEÓN que fue **APROBADA POR UNANIMIDAD** en su Examen de Grado.

Con lo anterior se dio por terminado el acto y en cumplimiento a lo dispuesto por los preceptos legales y reglamentos, firmaron el acta los Señores Sinodales, ante la presencia del Secretario del Jurado a los diez días del mes de diciembre del año dos mil diez.

Para los fines legales correspondientes, se extiende la presente acta, firmando los que en dicho Examen Final intervinieron.

PRESIDENTE 

VOCAL 

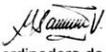
SECRETARIO 





ATENTAMENTE


Director General
Dr. Juan Méndez Nonell

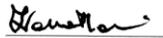

Coordinadora de Posgrado
M.C. Gladys de los Santos Villarreal

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: GRISELDA CASTRUITA DE LEÓN FIRMA 

TITULO: Propiedades ópticas, estructurales y electroluminiscentes de cristales líquidos sanídicos de tipo Colesterilbenzoatoetinileno.

ASESORES: Dra. Ivana Moggio FIRMA 

Dr. Eduardo Arias Marín FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 10 de diciembre de 2010




Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



Centro de Investigación en Química Aplicada

T E S I S

**Propiedades ópticas, estructurales y electroluminiscentes
de cristales líquidos sanídicos de tipo
colesterilbenzoatoetinileno**

Presentada por:

Griselda Castruita de León

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dra. Ivana Moggio

Dr. Eduardo Arias Marín

Saltillo, Coahuila

Diciembre del 2010

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Propiedades Ópticas, Estructurales y Electroluminiscentes de Cristales Líquidos
Sanídicos de Tipo Colesterilbenzoatoetnileno.**

Presentada por:

Griselda Castruita de León

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Ivana Moggio
Dr. Eduardo Arias Marín

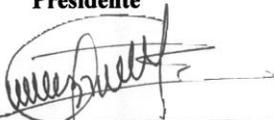
SINODALES



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Presidente



Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
1er. Vocal



Dr. Vladimir García Hernández
2do. Vocal



Dra. Rosa Ángeles Vázquez García
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2010

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el periodo que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 10 de diciembre de 2010

Grisel Castruita
GRISelda CASTRUITA DE LEÓN

Nombre y firma

Dedicada con todo mi corazón para

Fermin, mi gran amor y apoyo incondicional

y

Alejandro, mi pequeño regalito del cielo

Mi más sincero agradecimiento para:

La Dra. Ivana Moggio y el Dr. Eduardo Arias Marín por su dedicación y su valiosa asesoría para el desarrollo de esta tesis.

El Dr. Jorge Romero García por su apoyo constante.

La L.C.Q. Gabriela Padrón Gamboa y el Dr. Antonio Ledezma Pérez por el apoyo técnico brindado en el laboratorio y sobre todo por su invaluable amistad.

La L.C.Q. Diana Iris Medellín Banda, M.C. Blanca M. Huerta Martínez, L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, L.C.Q. Miriam Lozano Estrada, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, T.L.Q. Marcelina Sánchez Adame, M.C. Hortensia Maldonado Textle y el M.C. Pablo Acuña Vázquez por la asistencia técnica brindada para la caracterización fisicoquímica de los materiales.

El Dr. Arturo Ponce Pedraza y la M.C. Mónica A. Ceniceros Reyes por su apoyo para la realización de los estudios por microscopía electrónica de transmisión.

La Dra. Amelia Olivas y la M. C. Eloísa Aparicio del Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM (Ensenada, B.C.) por su apoyo para la obtención de los patrones de difracción de rayos X.

El Dr. Vladimir García Hernández por su apoyo para la realización de la simulación molecular mediante cálculos teóricos

Mis queridos compañeros Alondra Escamilla, Elisa Tierrablanca, Lizeth García, Karla Moreno y Enrique Arias por todos esos inolvidable momentos de risas y alegría, por sus consejos y porque siempre estuvieron ahí para escucharme y apoyarme. Gracias por todo, siempre van a estar en mi corazón.

El Centro de Investigación en Química Aplicada y particularmente al Área de Optoelectrónica del Departamento de Materiales Avanzados por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca doctoral 184931 y el apoyo financiero a través del proyecto de Fondos Institucionales U51504-R.

TABLA DE CONTENIDO

	<i>Página</i>
<i>Índice de figuras</i>	iv
<i>Índice de tablas</i>	xii
<i>Acrónimos</i>	xiv
<i>Símbolos</i>	xvii
RESUMEN	1
I ANTECEDENTES	3
1.1 Conductividad eléctrica en polímeros conjugados	3
1.2 El fenómeno de la fluorescencia	7
1.3 La electroluminiscencia y su aplicación	9
1.4 Los diodos electroluminiscentes orgánicos	10
1.4.1 Diodos electroluminiscentes simples	10
1.4.2 Mecanismo de operación de un diodo	11
1.4.3 Diodos electroluminiscentes multicapa	15
1.4.4 Componentes estructurales de un OLED	16
1.5 Introducción a los cristales líquidos	20
1.5.1 Mesofases de los cristales líquidos	22
1.6 La electroluminiscencia polarizada	23
1.7 Estado del arte	25
II HIPÓTESIS Y OBJETIVO	37
2.1 Hipótesis	37
2.2 Objetivo general	37
III JUSTIFICACIÓN	39

IV	DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4.1	Reactivos y disolventes	41
4.2	Síntesis de oligómeros, polímeros y copolímeros benzoatoetileno.	41
4.3	Instrumentos y métodos de caracterización	53
4.3.1	Caracterización espectroscópica y microscópica.	53
4.3.2	Caracterización fisicoquímica en el estado sólido	57
4.4	Elaboración y caracterización de películas	58
4.4.1	Tratamiento superficial de sustratos de cuarzo y de ITO	58
4.4.2	Depósito de nanopelículas por la técnica de autoensamblaje	59
4.4.3	Depósito por la técnica de centrifugado	60
4.4.4	Tratamiento superficial de sustratos de ITO previo al depósito de la capa de PEDOT	60
4.4.5	Caracterización morfológica y superficial de películas	60
4.4.6	Orientación molecular inducida por fricción	61
4.4.7	Elaboración y caracterización de películas Langmuir-Blodgett	64
4.4.8	Caracterización eléctrica de películas	65
4.4.9	Caracterización electroquímica en película	66
4.5	Elaboración y caracterización de diodos electroluminiscentes orgánicos	67
4.5.1	Diseño y tratamiento de la superficie de ITO	67
4.5.2	Depósito de la capa transportadora de huecos	68
4.5.3	Depósito de la película orgánica emisora	68
4.5.4	Depósito del cátodo metálico	69
4.5.5	Caracterización eléctrica y electroluminiscente	69
V	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	71
5.1	Introducción	71
5.2	Caracterización fisicoquímica	74

Comentado [IM1]: deposición o depositación?

5.2.1	Propiedades térmicas	74
5.2.2	Organización supramolecular en estado sólido	80
5.2.3	Propiedades ópticas en solución	96
5.3	Elaboración y caracterización de películas	113
5.3.1	Introducción	113
5.3.2	Caracterización morfológica	114
5.3.3	Autoensamblaje capa por capa	122
5.3.4	Propiedades ópticas	124
5.3.5	Propiedades ópticas en luz polarizada: orientación molecular de películas por fricción	130
5.3.6	Películas Langmuir-Blodgett y su caracterización	140
5.3.7	Propiedades eléctricas y electroquímicas	146
5.4	Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos	155
5.4.1	Introducción	155
5.4.2	Diodos electroluminiscentes orgánicos simples	156
5.4.3	Diodos electroluminiscentes orgánicos multicapa	172
5.4.4	Fenómenos involucrados en el mecanismo de electroluminiscencia de los diodos	184
VI	CONCLUSIONES	189
VII	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	193
	<i>Apéndice A:</i> Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C	203
	<i>Apéndice B:</i> Caracterización eléctrica y fotométrica de los OLED	223

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Número de figura</i>	<i>Título</i>	<i>Página</i>
1.1	Estructuras químicas de algunos polímeros π -conjugados	4
1.2	a) Deslocalización electrónica a lo largo de la cadena conjugada, b) Movimiento electrónico entre cadenas conjugadas vecinas	5
1.3	Clasificación de los materiales según la teoría de bandas	6
1.4	Intervalos de conductividad eléctrica para materiales conductores, semiconductores y aislantes	6
1.5	Representación esquemática de un excitón para el PPV	7
1.6	Configuración electrónica del estado basal y el estado excitado	8
1.7	Diagrama de Jablonski	9
1.8	Configuración de un diodo electroluminiscente simple	11
1.9	Mecanismo de electroluminiscencia en un OLED	12
1.10	Diagrama de energía que muestra las barreras energéticas para la inyección de huecos y electrones entre los electrodos y el material conjugado	13
1.11	Configuración de un diodo electroluminiscente multicapa	15
1.12	Estructuras químicas de algunos materiales orgánicos utilizados como capa transportadora de huecos y de electrones	18
1.13	Estructura química del poli(3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno)-poli(estirensulfonato) PEDOT:PSS	18
1.14	Orden molecular en un a) sólido, b) cristal líquido, c) líquido	20
1.15	Clasificación y ejemplos de los cristales líquidos de acuerdo a su forma molecular	21
1.16	Representación del orden molecular en las fases LC	22

1.17	Técnica de orientación molecular por fricción	24
1.18	Ejemplo representativo del acoplamiento de Heck entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal para la síntesis de poli(arilenetinitileno)	26
1.19	Confórmers teóricos en el estado basal de PE reportados por James y col.	28
1.20	Algunos polímeros conjugados sustituidos con grupos mesogénicos	30
1.21	Algunos oligómeros y polímeros de tipo fenilnetinitileno que han mostrado propiedades de cristal líquido	32
1.22	Polímero conjugado portador de grupos electroattractores y electrodonadores: a) PPV sustituido con grupos ciano, b) PPV alternado con un grupo carbazol	33
1.23	Configuración del diodo multicapa diseñado por Tang y colaboradores	34
4.1	Diagrama que ilustra las 3 configuraciones de la esfera integradora requeridas para la medición del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia	56
4.2	Estructura química de la poliimina usada como patrón de orientación del compuesto conjugado	63
4.3	Diseño litográfico utilizado en los diodos electroluminiscentes: a) vista frontal, b) vista lateral	67
5.1	Estructuras químicas de los oligómeros colesterilbenzoatoetinitileno estudiados en esta tesis	72
5.2	Estructuras químicas de los polímeros y copolímeros colesterilbenzoatoetinitileno estudiados en esta tesis	73
5.3	Análisis termogravimétrico de los oligómeros colesterilbenzoatoetinitileno	75
5.4	Análisis termogravimétrico del homopolímero y los copolímeros	76
5.5	a) Termograma de DSC del monómero 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (11), b) Textura colestérica del tipo <i>oily streaks</i> mostrada por el monómero 11 a 165-170 °C	78
5.6	Termogramas de DSC del primer ciclo de calentamiento a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno de la serie de oligómeros, homopolímero y copolímero colesterilbenzoatoetinitileno	79

5.7	Patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura de 3BzclstE	81
5.8	Arreglo supramolecular en estado sólido propuesto para los oligómeros y el polímero homólogo a la serie y deducido del patrón de difracción de rayos X	82
5.9	Patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura de 5BzclstE	82
5.10	Patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura de 7BzclstE	83
5.11	Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de los oligómeros	83
5.12	Empaquetamiento molecular sanfídico deducido por XRD: a) Esquemmatización de la fase esméctica A de 3BzclstE y 5BzclstE, b) Esquemmatización de la fase nemática de 7BzclstE	85
5.13	a) Perfil de difracción de rayos X a temperatura ambiente de <i>n</i> BzclstE, b) Arreglo supramolecular en estado sólido propuesto para el homopolímero <i>n</i> BzclstE	86
5.14	Vista en alzado de dos moléculas colesterilbenzoatoetnileno mostrando el desplazamiento de una con respecto a otra para cumplir con el máximo espacio de volumen ocupado	87
5.15	Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de BzclstBzC9OH. La figura insertada esquematiza su carácter amorfo	87
5.16	Distancia entre colesterilos y longitud de una unidad repetitiva del copolímero FeBzclst	88
5.17	Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de FeBzclst	89
5.18	Digitación intercadenas de colesterol en el copolímero FeBzclst	89
5.19	a) Empaquetamiento supramolecular del copolímero FeBzclst, b) Distancia entre colesterilos y c) Distancia entre fenilos deducido del difractograma de rayos X en polvo	90
5.20	Conformaciones tipo peine y alternada de 3Bzclst y 5BzclstE optimizadas por el método AM1	92

5.21	Imagen de TEM de una muestra liotrópica del 5BzclstE a una magnificación de 20 y 10 nm. Figura insertada: Análisis de sección de la película a 20 nm que muestra el arreglo en bandas y el correspondiente histograma de la distribución de diámetros	93
5.22	Imágenes de HRTEM y su correspondiente patrón de difracción FFT de películas depositadas por <i>casting</i> analizadas en una proyección-y de: a) 7BzclstE y b) 3BzclstE, c) Esquema del arreglo apilado de bloques orientados al azar, d) Vista superior de la periodicidad entre fenilos conjugados (los grupos colesterilo así como el arreglo en bicapas se omitieron para mayor claridad)	94
5.23	Imágenes SAED de películas depositadas por <i>casting</i> sobre parrillas de carbono del a) 3BzclstE, b) 7BzclstE y c) nBzclstE	95
5.24	a) Patrón de difracción FFT de una película depositada por casting de 5BzclstE analizada en proyección-x; la periodicidad de 0.809 nm se ajusta bien con: b) La distancia teórica de dos fenilos superpuestos en un arreglo tipo peine	95
5.25	Posible empaquetado molecular de las cadenas colesterilbenzoatoetileno dentro de las fibrillas deducido por la periodicidad de 0.33 nm obtenida por HRTEM	96
5.26	Espectros de UV-vis en CHCl ₃ de los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y el homopolímero nBzclstE. La figura insertada muestra la longitud al pico de absorción vs 1/n, n= número de unidades monoméricas	97
5.27	Espectros de UV-vis de 5BzclstE a) en CHCl ₃ a diferentes concentraciones, b) en diferentes disolventes	99
5.28	Espectros de fluorescencia en CHCl ₃ de los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y el homopolímero nBzclstE	100
5.29	Esquema de la geometría molecular en el estado basal y en el estado excitado de los fenilnetilenos	100
5.30	Espectros de fluorescencia de 5BzclstE en CHCl ₃ registrados a diferentes longitudes de onda de excitación, de abajo hacia arriba: 310, 320, 330 y 354 nm	101
5.31	Espectros de excitación de 5BzclstE en CHCl ₃ a una concentración de 6.7×10^{-7} M registrados a: a) 405 nm y b) 425 nm. Espectro de UV-vis (—)	102

5.32	a) Espectros de absorción en CHCl_3 a una concentración de $6.7 \times 10^{-7}\text{M}$ de los copolímeros; b) Espectros de fluorescencia en solución de los copolímeros	103
5.33	Espectros de UV-vis y fluorescencia del heptámero terminado en yodo 7BzclstE y terminado en hidrógeno 7BzclstE-H	105
5.34	Isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO, HOMO-2, HOMO-3 y HOMO-4 de 3BzclstE	109
5.35	Isosuperficie de los orbitales moleculares del trímero terminado en hidrógeno	110
5.36	Espectros de absorción teóricos de 3BzclstE y 5BzclstE simulados por TDDFT	111
5.37	Análisis topográfico por LSCM de películas elaboradas por SC de 5BzclstE a partir de soluciones 10 g/L en: a) CHCl_3 :tolueno 7:3, b) CHCl_3	119
5.38	Espectros de UV-vis de película multicapa de BzclstBzC9OH elaborada por AE. Figura insertada: Dependencia lineal de la absorbancia a λ_{max} en función del número de capas depositadas	123
5.39	Espectros de absorción de películas depositadas por AE de la familia de oligómeros y homopolímero colesterilbenzoatoetnileno	125
5.40	Espectros de fluorescencia de películas depositadas por AE de la familia de oligómeros y homopolímero colesterilbenzoatoetnileno	126
5.41	Espectros de absorción de películas depositadas por AE de los copolímeros FeBzclst y BzclstBzC9OH. Figura insertada: Espectros de fluorescencia de películas depositadas por AE de los copolímeros FeBzclst y BzclstBzC9OH	127
5.42	Espectros de fotoluminiscencia en película de 5BzclstE, 7BzclstE y nBzclstE	129
5.43	Espectro de UV-vis en luz polarizada de película del copolímero BzclstBzC9OH orientada por fricción con tejido T1	133
5.44	Espectros de absorción y emisión en luz polarizada de película del copolímero BzclstBzC9OH orientada por fricción con tejido T2	134
5.45	Micrografías de películas del copolímero BzclstBzC9OH orientadas por fricción a diferentes velocidades de avance del carro: a) 2 mm/s, b) 10 mm/s	135

5.46	Espectro de absorción en luz polarizada de una película de PI6 orientada por fricción	136
5.47	Espectros de absorción y emisión en luz polarizada de una película del copolímero BzclstBzC9OH depositada por AE sobre una capa de PI6 preorientada	137
5.48	Espectro de absorción en luz polarizada de una película de 7BzclstE depositada por AE sobre una capa de PI6 preorientada obtenido después del tratamiento térmico	139
5.49	Isotermas de presión superficial <i>vs</i> área molecular del copolímero BzclstBzC9OH a diferentes temperaturas: T.A. (~23°C), 30 y 40 °C	141
5.50	Esquema propuesto del ordenamiento molecular que se lleva a cabo durante el proceso de compresión de la monocapa Langmuir	142
5.51	Espectros de UV-vis de películas LB del copolímero BzclstBzC9OH transferidas sobre un sustrato de cuarzo. Figura insertada: Dependencia de la absorbancia a λ_{\max} con respecto al número de capas transferidas	143
5.52	Imágenes por AFM de una capa LB del copolímero BzclstBzC9OH transferida sobre un sustrato de cuarzo	144
5.53	Isotermas de presión superficial <i>vs</i> área molecular del polímero nBzC9OH a diferentes temperaturas: T.A. (~23°C), 30 y 40 °C	145
5.54	Espectros de UV-vis de películas LB del polímero nBzC9OH transferidas sobre un sustrato de cuarzo	146
5.55	Tendencia de la conductividad eléctrica en película de la familia de oligómeros en relación a la longitud de la cadena conjugada y el átomo terminal	148
5.56	Voltagramas de los oligómeros depositados en película por AE sobre sustratos de ITO	150
5.57	Voltagramas de los polímeros depositados en película por AE sobre sustratos de ITO	151
5.58	Comparación de los niveles HOMO-LUMO y $E_{g_{\text{elect}}}$ entre 7BzclstE y 7BzclstE-H	154
5.59	Configuración de un diodo electroluminiscente simple de ITO/molécula colestirilbenzoatoetinileno/Al con un área activa de 0.18 cm ²	156

5.60	Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos simples elaborados con a) 3BzclstE, b) 5BzclstE	158
5.61	Densidad de radiación vs densidad de corriente para determinar el rendimiento cuántico de electroluminiscencia de un diodo en configuración ITO/3BzclstE/Al. Ecuación 4.14 insertada	159
5.62	Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos simples elaborados con a) nBzclstE, b) FeBzclst	160
5.63	Diagrama de energía de los diodos electroluminiscentes monocapa con sus respectivas barreras de inyección de huecos ΔE_h y electrones ΔE_e	162
5.64	Comparación entre los perfiles de los diodos monocapa elaborados con 7BzclstE y 7BzclstE-H a) corriente-voltaje, b) luminancia-voltaje	165
5.65	Imágenes tridimensionales de AFM de películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO: a) nBzclstE, b) FeBzclst, c) BzclstBzC9OH	168
5.66	Perfiles de luminancia-voltaje de diodos monocapa con película de BzclstBzC9OH de diferente espesor	170
5.67	Perfiles de corriente-voltaje de diodos monocapa con película de BzclstBzC9OH de diferente espesor	170
5.68	Configuración de un diodo electroluminiscente simple de ITO/PEDOT/molécula colestirilbenzoatoetnileno/Al con un área activa de 0.18 cm^2	173
5.69	Diagrama de energía de los diodos electroluminiscentes multicapa que representa las barreras de inyección de huecos ΔE_h y electrones ΔE_e	174
5.70	Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos multicapa elaborados con a) 3BzclstE, b) 5BzclstE	176
5.71	Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos multicapa elaborados con c) 7BzclstE, d) 7BzclstE-H	177
5.72	Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos multicapa elaborados con e) nBzclstE, f) FeBzclst	178
5.73	g) Perfil corriente-voltaje y luminancia-voltaje de un diodo multicapa elaborado con BzclstBzC9OH	179
5.74	Imágenes tridimensionales de AFM de: a) Sustrato comercial cubierto de ITO, b) Película de PEDOT depositada por AE sobre ITO	182

5.75	Imágenes tridimensionales de AFM de películas depositadas sobre PEDOT a partir de soluciones de concentración de 20 g/L en CHCl ₃ : a) 3BzclstE, b) 5BzclstE, c) 7BzclstE, d) 7BzclstE-H, e) nBzclstE, f) FeBzclst, g) BzclstBzC9OH	183
B.1	Perfil típico de corriente-voltaje de un diodo semiconductor	224

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Número de tabla</i>	<i>Título</i>	<i>Página</i>
4.1	Parámetros experimentales para la transferencia de películas LB	65
5.1	Características térmicas determinadas por TGA	77
5.2	Características térmicas de los materiales determinadas por DSC	80
5.3	Reflexiones de Bragg y distancias interplanares de los oligómeros determinadas experimentalmente por XRD en polvo a temperatura ambiente. La distancia interatómica es asignada de acuerdo al modelo molecular de la figura 5.6	84
5.4	Entalpías de formación de las estructuras tipo peine y alternada calculadas por el método de optimización semiempírico AM1	91
5.5	Propiedades ópticas en CHCl ₃ de los materiales estudiados	104
5.6	Rendimiento cuántico de fluorescencia en solución obtenido con el método de sulfato de quinina	104
5.7	Fuerza del oscilador y longitud de onda de absorción calculada por TDDFT y experimental para 3BzclstE y 5BzclstE	111
5.8	Imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de películas depositadas por AE a partir de soluciones de 20 g/L en CHCl ₃ . Características morfológicas de 3BzclstE, 5BzclstE y 7BzclstE	115
5.9	Imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de películas depositadas por AE a partir de soluciones de 20 g/L en CHCl ₃ . Características morfológicas de 7BzclstE-H y nBzclstE	116
5.10	Imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de películas depositadas por AE a partir de soluciones en CHCl ₃ . Características morfológicas de FeBzclst y BzclstBzC9OH	117
5.11	Comparación de las propiedades morfológicas de películas de 5BzclstE indicando la rugosidad obtenida según la técnica de depositación	118
5.12	Espesores de película depositadas por AE sobre sustratos de cuarzo a partir de soluciones en CHCl ₃ a diferentes concentraciones	121

5.13	Espesores de películas depositadas por AE sobre sustratos de cuarzo por AE a partir de soluciones en CHCl_3 de BzclstBzC9OH	122
5.14	Propiedades ópticas de películas depositadas por AE	127
5.15	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película determinado por el método de la esfera integradora	130
5.16	Coefficiente de dichroísmo en absorción de películas depositadas por AE y tratadas por fricción obtenido en la primera etapa	132
5.17	Parámetros óptimos para la orientación de películas por fricción	135
5.18	Resistividad y conductividad eléctrica en película	147
5.19	Propiedades electroquímicas en película de los materiales coleserilbenzoatoetinileno obtenidas por voltametría cíclica	152
5.20	Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos monocapa elaborados en una configuración ITO/molécula conjugada/Al	161
5.21	Niveles de energía y barreras de inyección de cargas de los diodos electroluminiscentes monocapa en una configuración ITO/molécula conjugada/Al	163
5.22	Espeor de películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO a partir de soluciones de 20 g/L en CHCl_3	168
5.23	Espeor de películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO de BzclstBzC9OH a diferentes concentraciones	169
5.24	Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos ITO/BzclstBzC9OH/Al en función del espesor de la capa emisora	171
5.25	Niveles de energía y barreras de inyección de cargas de los diodos electroluminiscentes multicapa en una configuración ITO/PEDOT:PSS/molécula conjugada/Al	175
5.26	Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos multicapa elaborados en una configuración ITO/PEDOT/molécula conjugada/Al	180
5.27	Propiedades morfológicas de películas depositadas por AE sobre PEDOT a una concentración de 20 g/L	184

ACRÓNIMOS

AE	Autoensamblaje
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> -Microscopía de fuerza atómica
CIQA	Centro de Investigación en Química Aplicada
CN-PPV	<i>Ciano-poly(phenylenevinylene)</i> - Poli(cianofenilenvinileno)
DCC	1,3-diciclohexilcarbodiimida
DFT	<i>Density Functional Theory</i> - Teoría del funcional de la densidad
DFT	<i>Discrete Fourier Transform</i> – Transformada discreta de Fourier
DMF	<i>N, N</i> dimetilformamida
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Calorimetría diferencial de barrido
ETL	<i>Electron transport layer</i> - Capa transportadora de electrones
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> – Transformada rápida de Fourier
HHWB	<i>Half Height Band Width</i> – Ancho de banda a media altura
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> - Orbital molecular ocupado de más alta energía
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> - Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HTL	<i>Hole transport layer</i> - Capa transportadora de huecos
IC	<i>Internal Conversion</i> - Conversión interna
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> - Cruce entre sistemas
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> - Óxido de indio y estaño
LB	Langmuir-Blodgett
LC	<i>Liquid Crystal</i> - Cristal líquido
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> – Despliegue a base de cristal líquido
LED	<i>Light Emitting Diode</i> - Diodo emisor de luz
LSCM	<i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i> - Microscopía láser confocal de barrido
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> - Orbital molecular desocupado de más baja energía
MEH-PPV	<i>Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]</i> - Poli [2-metoxi-

	5-(2'etil-hexil)1,4-fenilenvinileno]
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> - Resonancia magnética nuclear
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> - Diodo electroluminiscente orgánico
p.f.	Punto de fusión
PAE	<i>Poly(aryleneethynylene)</i> - Poli(arilnetinileno)
PANI	<i>Polyaniline</i> - Polianilina
PBD	<i>2, 4-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole</i> - 2, 4-(4-bifenil)-5-(4-t-butilfenil)-1, 3, 4-oxadiazol
PEDOT:PSS	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)</i> - Poli(3,4 etilendioxitiofeno) – poli(estirensulfonato)
PET	<i>Poly(Ethyleneterephthalate)</i> – Poli(etilentereftalato)
PFO	<i>Poly(fluorene)</i> - Poli(floureno)
PFTE	<i>Poly(tetrafluoroethylene)</i> - Poli(tetrafluoroetileno)
PIA	<i>Photoinduced Absorption</i> - Espectroscopía de absorción fotoinducida
POM	<i>Polarized Optical Microscopy</i> - Microscopía óptica en luz polarizada
PP	<i>Poly(p-phenylene)</i> - Poli(p-fenileno)
PE	<i>Phenyleneethynylene-Fenilnetinileno</i>
PPE	<i>Poly(phenyleneethynylene)</i> - Poli(fenilnetinileno)
PPV	<i>Poly(phenylenevinylene)</i> - Poli(fenilenvinileno)
PT	<i>Poly(thiophene)</i> - Poli(tiofeno)
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> – Difracción de electrones en área seleccionada
SC	<i>Spin coating</i> - Centrifugado
T.A.	Temperatura ambiente
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> - Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo
TEA	Trietilamina
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> - Microscopía electrónica de transmisión
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> - Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsilano

Acrónimos

TMSA	Trimetilsililacetileno
TOF	<i>Time of Flight</i> - Tiempos de vuelo
TPAC	<i>1,1-bis-(4-di-p-tolylaminophenyl)-cyclohexane</i> - 1,1-bis-(4-di-p-tolilamino fenil)-ciclohexano
TPD	<i>N, N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4-diamine</i> - <i>N, N'</i> -difenil- <i>N,N'</i> -bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4-diamina
TR	<i>Transfer rate</i> -Tasa de transferencia
UV-vis	Espectroscopía de ultravioleta-visible
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> - Difracción de rayos X

SÍMBOLOS

δ	Desplazamiento químico
ΔE_e	Barrera energética para la inyección de electrones
ΔE_h	Barrera energética para la inyección de huecos
ΔH	Entalpía de transición
ε	Coefficiente de extinción molar
ε_{pel}	Coefficiente de extinción molar en estado sólido
Φ_{est}	Rendimiento cuántico de fluorescencia del estándar
Φ_F	Rendimiento cuántico de fluorescencia
ϕ_R	Flujo radiante
η_{EL}	Rendimiento cuántico externo de electroluminiscencia
η_{est}	Índice de refracción del disolvente estándar
η_M	Índice de refracción del disolvente de la muestra
η_P	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia
φ	Función de trabajo
λ	Longitud de onda
λ_{ab}	Longitud de onda de absorción
λ_{em}	Longitud de onda de emisión
λ_{max}	Longitud de onda máxima
θ	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
ρ	Resistividad eléctrica
σ	Conductividad eléctrica
A	Absorbancia
A	Coefficiente de absorción de la muestra determinado con la esfera integradora
$A_{//}$	Absorbancia en paralelo
A_{\perp}	Absorbancia en perpendicular

Símbolos

A_{est}	Absorbancia del estándar
A_M	Absorbancia de la muestra
c	Velocidad de la luz en el vacío
d	Espesor de la película
e	Energía de un electrón
e^-	Electrón
E_g	Banda gap
$E_{g_{elect}}$	Banda gap electroquímica
$E_{g_{op}}$	Banda gap óptica
E_{ox}	Potencial de oxidación
E_{red}	Potencial de reducción
F_{est}	Área integrada bajo el espectro de emisión del estándar
F_M	Área integrada bajo el espectro de emisión de la muestra
h	Constante de Planck
h^+	Hueco
I	Corriente
$I//$	Intensidad de fluorescencia en paralelo
$I\perp$	Intensidad de fluorescencia en perpendicular
L	Luminancia
L_a	Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia del láser en posición a
L_b	Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia del láser en posición b
L_c	Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia del láser en posición c
L_{max}	Luminancia máxima
m	Pendiente del gráfico de densidad de radiación contra densidad de corriente
P_b	Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia de la muestra en posición b
P_c	Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia de la muestra en posición c
R	Resistencia eléctrica
R_d	Coefficiente de dicroísmo
$R_{d_{ab}}$	Coefficiente de dicroísmo en absorción
$R_{d_{em}}$	Coefficiente de dicroísmo en emisión
R_q	Rugosidad cuadrática media

s	Área de emisión del diodo
T1	Tela de poliéster de textura áspera y de fibras largas y gruesas
T2	Tela de poliéster de textura suave con fibras cortas y finas
V	Voltaje
V_λ	Factor de sensibilidad fotópica relativa a 555 nm equivalente a 0.99985
V_L	Voltaje de encendido
V_{sat}	Voltaje de saturación
V_u	Voltaje de umbral
w	Ángulo sólido

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis doctoral se estudió una familia de oligómeros de tipo colesterilbenzoatoetinileno con 3, 5 y 7 unidades repetitivas (3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE) así como el homopolímero homólogo a la serie (n BzclstE), además se sintetizaron dos copolímeros alternando el 2, 5-dibromobenzoato de colesterilo con el 2, 5-dietinilbenzoato de 9-nonanol para obtener el BzclstBzC9OH así como con el 1, 4-dietinilbenceno para obtener el FeBzclst mediante la reacción de acoplamiento de Sonogashira-Heck. Las propiedades térmicas estudiadas por DSC, TGA, POM y difracción de rayos X en polvo en función de la temperatura mostraron que los oligómeros son estables hasta 240 °C, después se presenta su degradación o entrecruzamiento evitando que se alcance el estado isotrópico. Los patrones de difracción de rayos X realizados en polvo revelaron un orden lamelar con una distancia interna de 43 Å, es decir, dos veces la distancia calculada de una molécula en su conformación más extendida que es de 21.5 Å. El modelo de organización más probable corresponde a un ensamblaje supramolecular en bicapas, donde los grupos colesterilo están orientados en sentidos opuestos “tipo peine”, lo cual concuerda con la optimización semiempírica AM1 y con los cálculos teóricos realizados con la teoría del funcional de la densidad (DFT). En cuanto a la mesofase, se encontró que el empaquetamiento molecular dentro del orden lamelar depende fuertemente de la longitud del esqueleto conjugado; mientras que el trímero y pentámero exhiben una mesofase de tipo esméctico A, para el heptámero y el polímero la mesofase es más bien de tipo nemático. Todas las mesofases se presentaron desde temperatura ambiente y son estables hasta su descomposición. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) demostró que los materiales se ordenan en bloques orientados al azar; la periodicidad determinada del orden de 0.335 ± 0.006 nm corresponde al espacio entre fenilos de diferentes cadenas conjugadas, lo que significa que en película los fenilos están ordenados en paralelo al sustrato, mientras que los grupos colesterilo se encuentran perpendicularmente. Debido a la forma molecular y su empaquetamiento semejando “bloques”, estos materiales colesterilbenzoatoetinileno pueden ser nombrados como cristales

líquidos sanídicos como un término general para clasificar su comportamiento mesomórfico. Las propiedades ópticas de los materiales se discuten en términos de la longitud de la conjugación así como del efecto del grupo terminal yodo o (en un caso) hidrógeno. Se encontró que las propiedades ópticas dentro de la serie se pueden modular incrementando la longitud del oligómero conjugado. Si bien, la longitud de absorción-emisión de los copolímeros muestra un efecto hipsocrómico con respecto al homopolímero, éste es casi insignificante de sólo 2-8 nm. El tipo de grupo terminal de los oligómeros tuvo un fuerte efecto en el rendimiento cuántico en solución y en película, siguiendo el orden de H>I, sin embargo, los valores fueron bajos con respecto a otros benzoatoetilenos, sugiriendo que también el colesterilo favorece los procesos de decaimiento tales como el *intersystem crossing*, no obstante, es necesario hacer estudios de fotofísica y fosforescencia para fundamentar estos resultados. En general, los resultados confirmaron que las moléculas en su estado fundamental son más aromáticas presentando rotamerismo debido al enlace sencillo aril-alquil (determinado al calcular la HHBW y el desplazamiento de Stokes), mientras que en el estado excitado la forma quinoidea genera una planarización de la conformación. Los materiales emiten en la región azul-verde del espectro electromagnético y la banda gap tanto óptica como electroquímica permitieron clasificar a estos materiales como semiconductores. Con todas las moléculas se elaboraron nanopelículas por la técnica de autoensamblaje (AE) y por centrifugado con una morfología columnar pero de baja rugosidad como se observó por microscopía de fuerza atómica (AFM). Se elaboraron diodos electroluminiscentes en configuración ITO/película emisora/Al depositando la capa activa por AE. Todos los materiales presentaron electroluminiscencia intrínseca a bajos voltajes de encendido de entre 5–6 V, una eficiencia del orden de 10^{-7} % de fotones emitidos por electrón inyectado y una luminancia del orden de 10^{-2} - 10^{-3} cd/m². También se encontró que la nanopelícula de PEDOT:PSS depositada sobre el ánodo no aumentó la eficiencia de los dispositivos, lo que sugiere que no tuvo un efecto como modulador de huecos y que posiblemente sólo prolongue el tiempo de vida media de la película emisora. En base a los valores de HOMO y LUMO determinados por electroquímica, las funciones de trabajo de los electrodos y las barreras de inyección de huecos y de electrones fue posible plantear un diagrama de energía que permitió comprender el desempeño de los diodos en relación a la estructura de la molécula.

I

ANTECEDENTES

1.1.- Conductividad eléctrica en polímeros conjugados

Los polímeros son considerados de forma generalizada como materiales aislantes, sin embargo, un selecto grupo presenta propiedades de conducción eléctrica muy semejantes a las observadas en ciertos materiales inorgánicos pero con las propiedades mecánicas, térmicas y de procesamiento que los caracteriza. Este grupo polimérico está conformado por moléculas que portan en su estructura química la alternancia entre enlaces simples (σ) y múltiples (π) y se denominan polímeros conjugados.

El descubrimiento de las propiedades conductoras en polímeros conjugados se debió a un evento fortuito ocurrido en los años sesenta cuando por un error experimental durante la síntesis del poli(acetileno) se agregó un elevado exceso de catalizador obteniéndose una película de aspecto metálico en vez del típico polvo de color oscuro. Esto despertó el interés del Dr. H. Shirakawa que con la colaboración del Dr. Alan J. Heeger y el Dr. Alan G. MacDiarmid coordinaron una exhaustiva investigación de dicho material tan peculiar encontrando sorpresivamente que poseía propiedades de conducción eléctrica, convirtiéndose en el punto de partida para el desarrollo del trabajo titulado “Descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores” por el que fueron galardonados con el Premio Nóbel de Química del año 2000.¹ Este suceso desencadenó una euforia científica que despertó el interés por la síntesis de diversos polímeros conjugados y su aplicación potencial en áreas como la electrónica, fotónica, optoelectrónica y de óptica no lineal. El poli(acetileno) es el polímero conjugado más sencillo conformado por enlaces dobles y simples, no obstante, la química

moderna ha permitido sintetizar una gran variedad de polímeros conjugados introduciendo diversos grupos arilo como fenilos, antracenos, piridinas, carbazoles, tiofenos, etc. alternados con enlaces dobles y/o triples obteniéndose estructuras moleculares rígidas tales como el poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV), poli(*p*-fenileneñinileno) (PPE), poli(*p*-fenileno) (PP), poli(tiofeno) (PT), poli(floureno) (PFO), poli(3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS) y poli(anilina) (PANI) entre otros (figura 1.1).

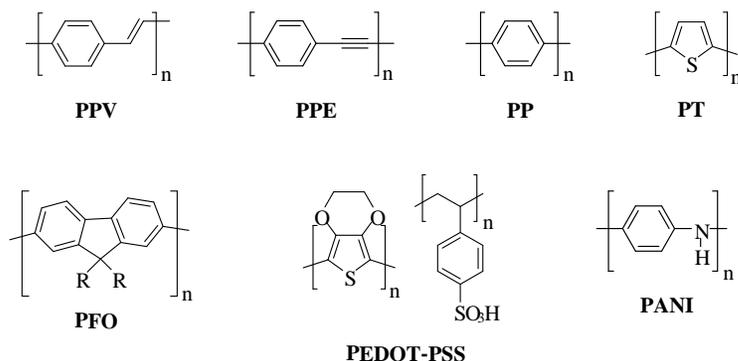


Figura 1.1 Estructuras químicas de algunos polímeros π -conjugados

En dichos polímeros conjugados, el solapamiento de los orbitales moleculares π (resultado del traslape de orbitales atómicos p) genera una nube electrónica que permite la deslocalización de la densidad electrónica y por ende el movimiento de electrones a lo largo del esqueleto principal confiriéndole propiedades de semiconducción intrínsecas. No obstante, en estos materiales la conductividad no sólo se debe a la deslocalización electrónica dentro de una sola cadena sino también depende de la movilidad de cargas entre cadenas poliméricas vecinas a través del proceso por “saltos de electrones” denominado *hopping* (figura 1.2). Las propiedades de conducción de un material están íntimamente ligadas a su estructura electrónica y pueden explicarse mediante la teoría de bandas comúnmente utilizada por los físicos para materiales inorgánicos (figura 1.3).



Figura 1.2 a) Deslocalización electrónica a lo largo de la cadena conjugada,
b) Movimiento electrónico entre cadenas conjugadas vecinas

La teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales atómicos de un átomo se traslapan con los del átomo vecino produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Cada orbital molecular se divide en uno de enlace y uno de antienlace existiendo entre ellos una diferencia de energía. El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares que al estar tan cercanos entre sí forman una banda. La última banda de orbitales moleculares que esté ocupada con electrones se denomina banda de valencia y la primera banda que contenga subniveles de energía vacíos se le denomina banda de conducción. La diferencia energética entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción se denomina banda gap. De esta manera, los electrones de la banda de valencia pueden “saltar” la banda gap hacia la banda de conducción haciendo que el material sea conductor. Aquellas bandas internas que tienen su cuota exacta de electrones no colaboran con el transporte de carga pues están imposibilitadas para excitar un electrón a otro nivel vacío adyacente. Bajo este contexto, un material aislante presenta una banda de valencia llena y una de conducción vacía, sin embargo, la brecha energética entre ellas es demasiado grande; por el contrario, en un material conductor dichas bandas se encuentran traslapadas por lo que los electrones viajan libremente entre ellas conduciendo la electricidad. En un semiconductor, la banda de valencia y conducción están separadas por una banda gap relativamente estrecha, por lo que un aporte adicional de energía, como por ejemplo un potencial eléctrico externo, permitirá que algunos electrones ubicados en la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción transportando así la corriente eléctrica ya sea por los electrones en la banda de conducción (material tipo *n*) o por los huecos dejados en la banda de valencia (material tipo *p*). Por lo general, los polímeros conjugados se ubican dentro de esta clasificación exhibiendo una conductividad en el rango del silicio y del germanio (figura 1.4) y con una banda gap o brecha energética de 1.5-4 eV².

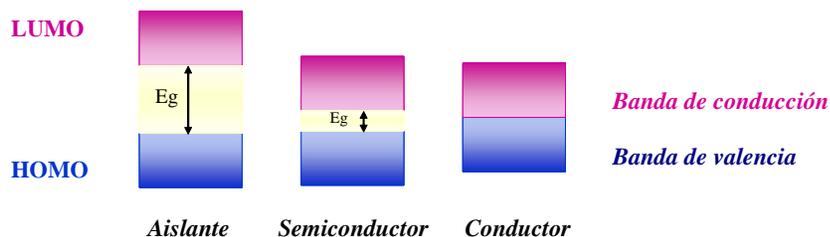


Figura 1.3 Clasificación de los materiales según la teoría de bandas

Las bandas de valencia y de conducción son conceptualmente similares a los niveles energéticos HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado). Si a una molécula se le proporciona la energía suficiente, un electrón puede ser removido del nivel HOMO dejando a la molécula cargada positivamente como un catión y teniendo en términos de conductividad un hueco. Desde el punto de vista químico esto equivale a un proceso de oxidación. Ahora bien, si un electrón es añadido al nivel LUMO (proceso químico de reducción), la molécula estará cargada negativamente como un anión teniendo en términos de conductividad un electrón.

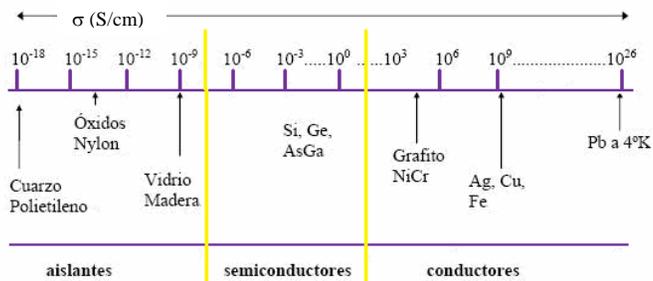


Figura 1.4 Intervalos de conductividad eléctrica para algunos materiales conductores, semiconductores y aislantes

En algunos polímeros conjugados tales como el poli(*p*-fenilenedinileno), el poli(*p*-fenilenvinileno) y el poli(*p*-fenileno) y cuando se depositan o preparan con un alto grado de orden molecular (como por ejemplo en monocristales, películas delgadas homogéneas) el

hueco y el electrón están localizados en la misma molécula por lo que pueden recombinarse formando especies neutras excitadas llamadas excitones que son responsables de la emisión de luz cuando regresan a su estado basal (figura 1.5). La perfecta combinación entre las propiedades semiconductoras y la emisión de luz ha sido aprovechada para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos tales como los diodos electroluminiscentes de los cuales se hablará en detalle más adelante.

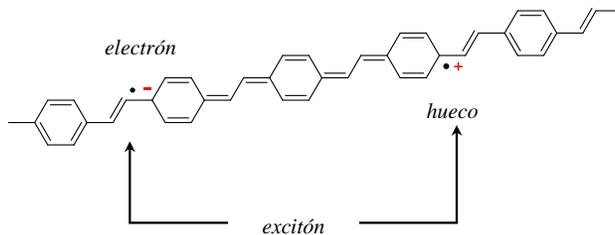


Figura 1.5 Representación esquemática de un excitón para el PPV

1.2.- El fenómeno de la fluorescencia

La luminiscencia consiste en la emisión de luz que ocurre a partir de un estado electrónico excitado y se le denomina fluorescencia y fosforescencia dependiendo de la naturaleza de dicho estado excitado. Cuando un átomo absorbe energía ocurren transiciones electrónicas desde un estado basal (HOMO) a un estado excitado (LUMO). Durante la transición de los electrones a los orbitales moleculares desocupados pueden formarse diversos estados excitados de acuerdo a la configuración electrónica que presenten que determinará el tipo de emisión observada. Si los electrones toman la misma orientación del espín existente en el estado basal, es decir, si se encuentran apareados, el excitón que se forma es llamado singulete, si por el contrario los espines son de igual signo se forma el estado excitado triplete (figura 1.6). La fluorescencia en polímeros conjugados es el resultado del regreso hacia el estado basal de excitones de tipo singulete, mientras que la fosforescencia, producto del decaimiento de los estados excitados triplete, representa más bien un proceso de competencia e inhibición de la fluorescencia.

Comentado [IM2]: No es que el electrón este en el LUMO y el hueco en el HOMO, el excitón se forma en estado excitado el cual esta en la banda gap, entre HOMO y LUMO. TODAS LAS ESPECIES FOTOEXCITADAS COMO EXCITON, POLARON, BIPOLARON ESTAN EN NIVELES ENERGETICOS ENTRE EL HOMO Y EL LUMO, POR ESTO SE LLAMAN ESTADOS INTRAGAP. Revisa estos conceptos

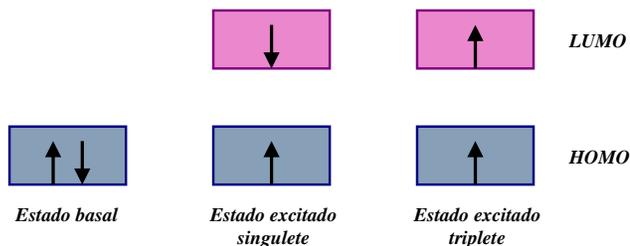


Figura 1.6 Configuración electrónica en el estado basal y en el estado excitado

Los procesos que ocurren entre la absorción y emisión de la luz son descritos mediante el diagrama de Jablonski (figura 1.7) en el cual se encuentran representados el estado electrónico basal (S_0) así como el primer y segundo estado excitado (S_1 y S_2). En cada uno de estos niveles electrónicos el fluoróforo puede existir en un determinado número de niveles de energía vibracional denotados por los números 0, 1, 2, etc. Durante el proceso de absorción, un fotón de cierta energía promueve un electrón hacia algún nivel vibracional de más alta energía de S_1 ó S_2 el cual relaja rápidamente al nivel vibracional más bajo de S_1 , proceso llamado conversión interna (IC) que generalmente se completa antes de la fluorescencia. La relajación hacia el estado basal S_0 a partir del estado excitado vibracional de menor energía S_1 culmina con la emisión de luz a una frecuencia menor (mayor longitud de onda) que la frecuencia de absorción, siempre y cuando quede satisfecha la orientación opuesta del espín de los electrones involucrados tal y como se describió anteriormente. Sin embargo, en el estado S_1 se puede experimentar la conversión del espín al estado tripleto T_1 que se le conoce como *intersystem crossing* (ISC). La transición de T_1 al estado basal deriva en la emisión por fosforescencia que generalmente es desplazada a mayor longitud de onda en relación a la fluorescencia. Estos mecanismos de decaimiento compiten fuertemente con la fluorescencia y frecuentemente son catalogados como uno de los principales responsables de la reducción del rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) que se define como la cantidad de fotones emitidos en relación al número de fotones absorbidos. Esta propiedad óptica intrínseca de cada molécula aporta información muy valiosa que permite hacer inferencias acerca del comportamiento fotoluminiscente que mostrará el material en estado sólido y que repercutirá

al momento de su aplicación en un dispositivo de naturaleza optoelectrónica como lo es un diodo electroluminiscente orgánico (OLED).

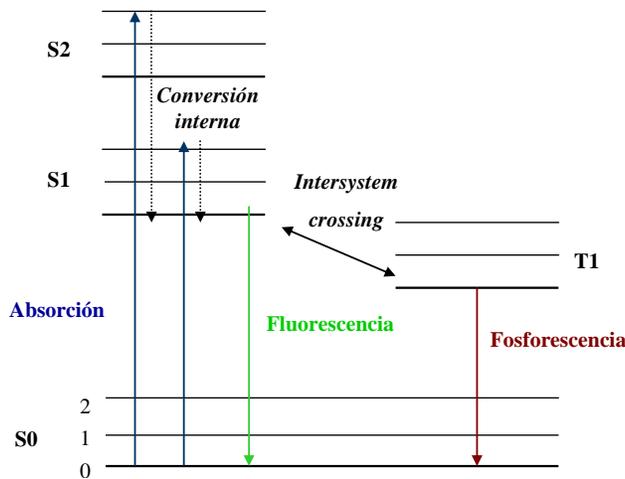


Figura 1.7 Diagrama de Jablonski

1.3.- La electroluminiscencia y su aplicación

La electroluminiscencia a partir de materiales orgánicos consiste en la emisión de luz en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico. En este fenómeno el mecanismo de emisión está regido por los mismos principios que fundamentan la fluorescencia los cuales se describieron en la sección anterior, variándose únicamente la fuente de excitación utilizada.

Primeramente, la electroluminiscencia se estudió en compuestos inorgánicos semiconductores tales como AsGa, GaAsP, CdS y fue explotada en forma de diodos electroluminiscentes (LED) para lámparas indicadoras y pantallas numéricas, sin embargo, la elaboración de dispositivos más complejos resultaba impráctica y muy costosa. El descubrimiento de la electroluminiscencia en materiales orgánicos se remonta a la década de los sesenta cuando Pope y col.³ fabricaron el primer dispositivo a base de un monocristal de antraceno y electrodos de grafito con el que se observó la emisión de una luz azul brillante, no obstante, el gran espesor del monocristal hizo necesaria la aplicación de un alto potencial que derivó en la

rápida degradación del dispositivo. El uso de moléculas orgánicas de bajo peso molecular como la tris(8-hidroxiquinolina) de aluminio (Alq_3)⁴ demostró que era posible elaborar películas mucho más delgadas mediante evaporación térmica a fin de construir diodos electroluminiscentes de mayor eficiencia y con bajos voltajes de operación. El enorme potencial de los OLED usando materiales orgánicos fue indudable debido a la perfecta combinación de sus propiedades físicoquímicas, fácil procesamiento en dispositivos de casi cualquier tamaño y la flexibilidad para modular sus propiedades ópticas mediante el diseño y la síntesis química. Poco tiempo después, el uso de moléculas pequeñas abrió el paso hacia el dominio de las arquitecturas poliméricas. Las propiedades conductoras del poli(acetileno) revolucionaron el área de los polímeros, motivando a que se desarrollaran numerosas investigaciones enfocadas a la generación de moléculas con propiedades similares. En 1990, un grupo de investigadores de Cambridge⁵ reportó las excelentes propiedades electroluminiscentes del poli(*p*-fenilvinileno) al ser depositado en forma de nanopelícula entre dos electrodos haciendo uso de bajos voltajes para su operación. Desde entonces, una gran variedad de polímeros conjugados han sido sintetizados y sus propiedades de conductividad eléctrica, transporte de carga, foto y electroluminiscencia y respuesta óptica no lineal han sido estudiadas. Particularmente a aquellos polímeros conjugados con propiedades de emisión de luz se les pronostica un futuro brillante pues son bastante atractivos para la industria electrónica debido a su potencial aplicación en la construcción de diodos electroluminiscentes orgánicos para ser usados en dispositivos de despliegue visual tales como pantallas de televisores, así como en aquellos de tipo portátil como cámaras digitales, teléfonos celulares, computadoras, etc.

1.4.- Los diodos electroluminiscentes orgánicos

1.4.1.- Diodos electroluminiscentes simples

Un diodo electroluminiscente simple es un dispositivo tipo sándwich cuya estructura básica está conformada por cuatro partes que desempeñan una función específica (figura 1.8):

- 1) **Un sustrato transparente:** Sirve como soporte del dispositivo, está compuesto generalmente de vidrio o en casos especiales se utilizan sustratos flexibles hechos a base de poli(etilentereftalato) (PET).
- 2) **El ánodo:** Es un electrodo transparente y conductor compuesto de óxido de indio y estaño (ITO) depositado sobre el sustrato, durante la operación del dispositivo se polariza positivamente desempeñándose como medio para la inyección de huecos.
- 3) **Una película orgánica emisora:** Está compuesta por un material conjugado semiconductor y electroluminiscente que se deposita sobre el ánodo procurando un espesor nanométrico.
- 4) **El cátodo:** Es un electrodo metálico que se polariza negativamente y permite la inyección de electrones. Se deposita sobre la película emisora mediante evaporación a alto vacío.

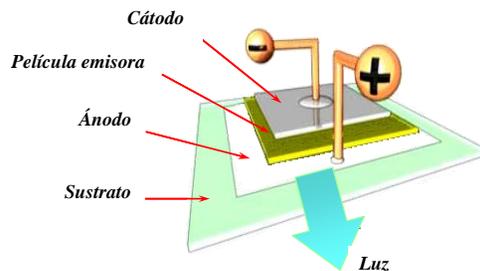


Figura 1.8 Configuración de un diodo electroluminiscente simple

1.4.2.- Mecanismo de operación de un diodo

Bajo la aplicación de una diferencia de potencial, en el interior del diodo se desarrollan cuatro procesos bastante complejos que describen el mecanismo de emisión electroluminiscente que para fines prácticos han sido simplificados en los siguientes puntos y que se ilustran en la figura 1.9:

- 1) **Inyección de cargas:** Los huecos (h^+) y los electrones (e^-) son inyectados a través del ánodo y cátodo, respectivamente, hacia la película orgánica.
- 2) **Transporte de cargas:** Los huecos y los electrones se desplazan a través de las cadenas conjugadas bajo la influencia del campo eléctrico aplicado.

- 3) **Formación de excitones:** La recombinación electrón/hueco genera especies neutras excitadas llamadas excitones.
- 4) **Desactivación radiativa:** Los excitones de tipo singlete regresan a su estado basal emitiendo energía en forma de luz visible, dando lugar al fenómeno de electroluminiscencia.

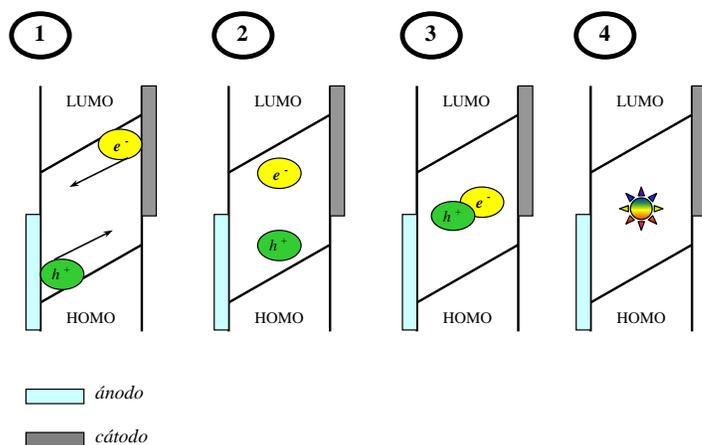


Figura 1.9 Mecanismo de electroluminiscencia en un OLED

El comportamiento eléctrico de un diodo típico está representado por un gráfico de corriente contra voltaje (I-V) que es característico para cada dispositivo en particular (ver apéndice B). La eficiencia en la inyección de huecos y electrones es dependiente de la naturaleza de los electrodos y de que tan cercanas son sus funciones de trabajo (ϕ)^[1] con respecto a los niveles HOMO y LUMO del material luminiscente, rigiéndose por estos valores las barreras de inyección de huecos (ΔE_h) y electrones (ΔE_e) características de cada dispositivo, no obstante, existe cierta flexibilidad durante el diseño del diodo que permite elegir el ánodo y cátodo más adecuados. Las barreras energéticas que deben ser superadas en la interfase ánodo/molécula conjugada/cátodo para el flujo de cargas hacia el material semiconductor se visualizan con la ayuda de un diagrama de energía como el de la figura 1.10 que ilustra de manera general los parámetros antes mencionados. Entre más grandes sean las barreras energéticas, mayores

^[1] Energía mínima requerida para extraer un electrón del átomo.

requerimientos energéticos serán necesarios para la operación del dispositivo. Es preferible que la operación del dispositivo se desarrolle a bajos voltajes a fin de obtener un dispositivo eficiente con bajo consumo de energía, aspectos que también se verán reflejados en un mayor tiempo de vida al disminuirse los procesos de degradación asociados al calentamiento ohmico^[2].

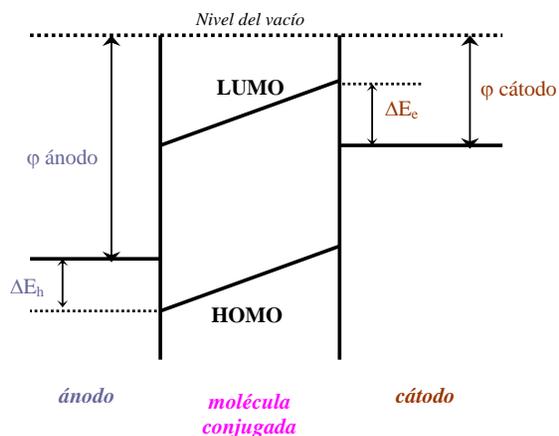


Figura 1.10 Diagrama de energía que muestra las barreras energéticas para la inyección de huecos y electrones entre los electrodos y el material conjugado en un OLED

Si bien, los principios básicos de funcionamiento del OLED están bien establecidos, los factores que determinan las características corriente-luminancia-voltaje continúan en intenso debate. El transporte de portadores de carga (huecos y electrones) y su recombinación es crucial para el desempeño del dispositivo por lo que una eficiente inyección de cargas determinará en gran medida las características eléctricas del mismo. Las propiedades de transporte y en consecuencia la densidad de corriente usualmente son descritas por la movilidad de cargas positivas y negativas a través del material definidas por el grado de conductividad del material, por su parte, la emisión de fotones del dispositivo depende de la eficiencia del proceso de recombinación de dichas cargas que a su vez está relacionado con la densidad de h^+ y e^- , no obstante estos procesos son difíciles de evaluar a nivel fundamental por

^[2] Se produce cuando una corriente eléctrica pasa a través de un material, provocando la elevación de la temperatura en su interior como resultado de la resistencia que ofrece al paso de la corriente eléctrica.

lo que aún permanecen pobremente entendidos. Según estudios estadísticos, los excitones generados por la recombinación de cargas en el interior de un diodo electroluminiscente son de tres estados triplete por cada estado singulete lo que conlleva a una severa disminución de la eficiencia externa de electroluminiscencia del dispositivo (η_{EL})^[3], no obstante, otros estudios realizados recientemente sugieren que la eficiencia de luminiscencia del estado excitado singulete de polímeros conjugados puede ser superior al 25 %⁶, más sin embargo, el *intersystem crossing* sigue siendo fundamental dentro de los procesos que inhiben la foto y electroluminiscencia. Otros posibles mecanismos no radiativos en el estado sólido incluyen la formación de excímeros^[4] asociado con las fuertes interacciones intercadena del esqueleto conjugado y la inhibición de los excitones por defectos conformacionales.

A partir de la discusión anterior es evidente que el voltaje de operación, la densidad de corriente, las propiedades fotométricas tales como el rendimiento cuántico de electroluminiscencia y la luminancia^[5], la eficiencia en el consumo de energía y el tiempo de vida de un OLED dependen de las propiedades intrínsecas de los oligómeros o polímeros conjugados que se utilicen como material activo tales como la longitud de onda de emisión, el rendimiento cuántico de fluorescencia, los niveles de energía HOMO y LUMO, las barreras energéticas para la inyección de cargas y su transporte a través del material y la eficiencia para la formación de estados excitados de tipo singulete. Estas propiedades pueden ser moduladas durante la síntesis de las moléculas orgánicas conjugadas así como por el diseño y construcción del dispositivo en donde a su vez se involucran el espesor y los aspectos morfológicos de la película emisora, la compatibilidad entre las funciones de trabajo de los electrodos y los valores HOMO y LUMO del material en cuestión. Un OLED brillante con bajo voltaje de operación (bajo consumo de energía) y con alta eficiencia luminosa^[6] es ideal para su aplicación en dispositivos operados con baterías.

^[3] Relación entre el número de fotones emitidos por el dispositivo y los electrones inyectados.

^[4] Dímero formado por la interacción de una molécula en el estado basal y otra en el estado excitado.

^[5] Es la intensidad luminosa por unidad de superficie expresada en cd/m^2 , coloquialmente designada como brillo y precisada como un atributo de la sensación visual por la que un área aparenta emitir más o menos cantidad de luz.

^[6] Cantidad de energía que consume un dispositivo para ofrecer un determinado flujo luminoso expresada en lm/W .

1.4.3.- Diodos electroluminiscentes multicapa

Diversos estudios realizados por varios investigadores han reportado que la construcción de OLED multicapa otorga beneficios que se ven reflejados en el desempeño del dispositivo, reduciéndose considerablemente el voltaje de operación y el consumo de energía mientras que al mismo tiempo se incrementa la eficiencia luminosa. En estos dispositivos, una capa inyectora de huecos (HTL) y/o una capa inyectora de electrones (ETL) se añaden entre el ánodo y el material luminiscente así como entre el cátodo y el material luminiscente como se muestra en la figura 1.11. En esta configuración, la energía necesaria para la inyección de las cargas está determinada por la función de trabajo de la HTL en vez de la del ánodo determinándose así la ΔE_h con respecto al nivel HOMO del material conjugado emisor, por su parte, la ΔE_e está definida por la función de trabajo de la ETL y el nivel LUMO del material conjugado emisor, lo que permite una más balanceada inyección de huecos y electrones y su confinamiento dentro de la película emisora⁷.

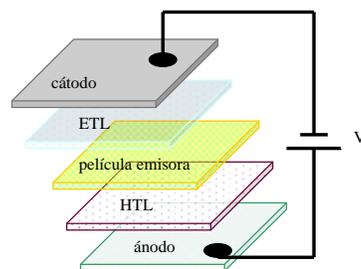


Figura 1.11 Configuración de un diodo electroluminiscente multicapa

El mérito de la incorporación de estas capas radica en la disminución de las barreras energéticas para la inyección de cargas que se manifiesta en un ahorro de energía debido a la disminución del voltaje de operación del diodo⁸. Otro aspecto atribuido a esta configuración es que estas capas impiden el contacto directo entre la capa luminiscente y los electrodos **permitiendo que la electroluminiscencia tome lugar en la capa central del material conjugado donde los huecos y electrones se recombinan alejados de los sitios de inhibición (*quenching*) próximos al ánodo y cátodo.**

Comentado [IM3]: Esta parte es muy larga y revuelta en el estilo, a que te refieres con efecto retardante? Explica mejor, eventualmente con un dibujo

1.4.4.- Componentes estructurales de un OLED

A continuación se describen a detalle los diversos materiales que típicamente son utilizados para conformar cada componente del diodo (cátodo, ánodo, capas transportadoras de huecos y electrones y la película emisora) así como las principales propiedades que deben ser consideradas al momento de su elección.

1.4.4.1- El ánodo

El óxido de indio y estaño (ITO) es por excelencia el material que típicamente ha sido empleado como ánodo en los diodos electroluminiscentes orgánicos. Está compuesto por una mezcla no estequiométrica de In, In₂O, InO, In₂O₃, Sn, SnO y SnO₂ que exhibe una combinación muy atractiva entre alta transparencia óptica, buena conductividad eléctrica y excelente estabilidad a las condiciones ambientales. Su función de trabajo es aproximadamente de 5 eV que se encuentra en un rango cercano a los niveles HOMO de los polímeros conjugados lo que asegura una buena inyección de huecos. La facilidad para ser moldeado usando técnicas litográficas permite crear una amplia variedad de diseños, así mismo, la disponibilidad comercial de sustratos de vidrio y PET recubiertos de ITO contribuyen a que difícilmente sea reemplazado por otro material ya que a pesar de que se han probado otra clase de compuestos metálicos (por ejemplo, Pt y ZnO) y poliméricos (PANI, PEDOT), en la gran mayoría de la literatura se reporta el uso del ITO como ánodo.

1.4.4.2- El cátodo

El cátodo está constituido por un metal o aleación de baja función de trabajo que se deposita sobre la película orgánica emisora mediante evaporación a alto vacío. Entre los metales que más comúnmente se utilizan se encuentra el magnesio ($\phi=3.7$ eV) en forma de aleación con plata, el calcio ($\phi=2.9$ eV) y el aluminio ($\phi=4.3$ eV), sin embargo, los dos primeros son muy reactivos y se degradan fácilmente ante el oxígeno y humedad, por lo que deben ser depositados y probados en ambientes controlados bajo rigurosas condiciones de alto vacío. Para una adecuada selección del cátodo se debe considerar que la función de trabajo del

metal sea lo más cercana al nivel LUMO del material conjugado a fin de disminuir la barrera de inyección de electrones en la interfase que representa el potencial requerido para que las cargas fluyan hacia el material orgánico y de esta manera asegurar la inyección y reducir el voltaje de operación del dispositivo⁹. El depósito de una delgada capa de LiF ó CsF entre la película emisora y el cátodo de Al ó Ca ha sido implementada por algunos autores¹⁰ para reducir el valor de la función de trabajo observándose una mejora significativa de la eficiencia del dispositivo.

1.4.4.3.- Capas transportadoras de electrones y huecos

Para una eficiente inyección de electrones del cátodo a la ETL, la afinidad electrónica^[7] de esta capa debe ser cercana a la función de trabajo del cátodo. Entre las moléculas que han dado mejores resultados en cuanto a las propiedades de transporte y confinamiento excitónico se encuentra el tris-(8-hidroxiquinolina de aluminio) (Alq3)⁴ y los oxadiazoles como el PBD¹¹ y sus derivados. Por otra parte, se requiere que el potencial de ionización^[8] de la HTL sea similar a la función de trabajo del ánodo para una eficiente inyección de huecos. Una amplia variedad de aminas aromáticas han sido probadas con este fin como la *N, N*-difenil-*N,N*-bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4-diamina (TPD)¹², mientras que Tang y col.¹³ demostraron el uso de las ftalocianinas (CuPc), sin embargo, estos materiales presentan una gran absorción en la región del visible que puede interferir con la emisión del polímero luminiscente. En épocas más recientes se ha reportado la incursión de varios polímeros conductores como son las poli(anilinas) (PANI)¹⁴ y poli(tiofenos) (PT)¹⁵ con excelentes resultados. Para una mejor visualización de los materiales antes mencionados en la figura 1.12 se presentan las estructuras químicas correspondientes a cada uno de ellos. De particular interés para el desarrollo de este trabajo de tesis fue el uso de una capa transportadora de huecos. Uno de los materiales más promisorios en el campo de la investigación y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos es el poli(3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno) (PEDOT). Por sí solo, el PEDOT como muchos otros polímeros conductores es insoluble e infusible lo que dificulta su procesamiento y limita severamente su aplicación.

^[7] Energía involucrada cuando un átomo neutro en su estado fundamental captura un electrón y forma un ion negativo.

^[8] Energía necesaria para arrancar un electrón más externo de un átomo.

Este problema queda resuelto al formar una dispersión coloidal en agua de PEDOT dopado con poli(estirensulfonato) (PSS) la cual se encuentra disponible de forma comercial.

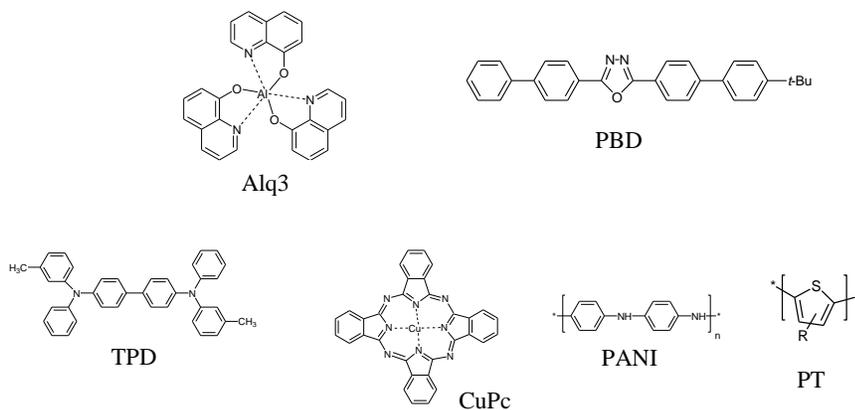


Figura 1.12 Estructuras químicas de algunos materiales orgánicos utilizados como capa transportadora de huecos y de electrones

En esta mezcla polimérica de ionómeros, parte de los grupos sulfonilo del PSS están desprotonados portando una carga negativa, por su parte, dentro del esqueleto conjugado del PEDOT se generan algunas cargas positivas que al interaccionar forman una sal macromolecular (figura 1.13).

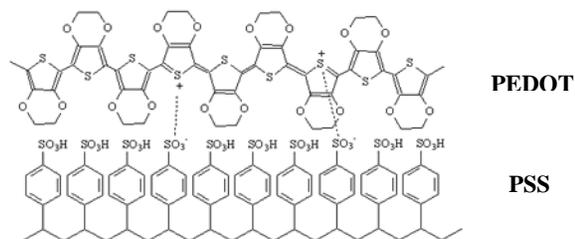


Figura 1.13 Estructura química del poli(3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno)-poli(estirensulfonato) PEDOT:PSS

Esta dispersión se introdujo en los años 90's y fue ampliamente utilizada como recubrimiento antiestático en películas fotográficas, sin embargo, gracias a las ventajas que ofrece sobre otros polímeros conductores tales como su fácil procesamiento, buenas propiedades de resistencia mecánica y de formación de película, su alta transparencia óptica en la región del visible así como su excelente estabilidad a las condiciones medio ambientales e incluso a altas temperaturas cercanas a los 100 °C¹⁶ lo han catalogado como uno de los materiales de mayor impacto en la elaboración de OLED sirviendo como capa inyectora de huecos¹⁷. Se tienen reportes de que cuando se deposita una película de PEDOT:PSS sobre el electrodo de ITO se modifican sustancialmente los parámetros que describen el desempeño del dispositivo: se incrementa el tiempo de vida del diodo al actuar como un recubrimiento que refina la capa de ITO eliminando los pequeños defectos presentes y formando una interfase más regular y reproducible que disminuye la degradación del dispositivo, además de que reduce la ΔE_h al tener una función de trabajo ($\phi=5.2$ eV) más cercana al nivel HOMO de la mayoría de los polímeros emisores lo que disminuye el voltaje de operación y mejora increíblemente la luminancia del dispositivo¹⁸.

1.4.4.4.- La película orgánica emisora

El desempeño exitoso de un diodo electroluminiscente dependerá en gran medida de las características que posea la película emisora, las cuales se exponen a continuación:

- 1) En primer lugar, el material conjugado que la conforma debe mostrar propiedades de semiconducción eléctrica y fotoluminiscencia y debe ser completamente soluble en algún disolvente orgánico.
- 2) El material debe formar películas mediante alguna de las técnicas de depositación conocidas como centrifugado, autoensamblaje o Langmuir-Blodgett; con una morfología homogénea y de baja rugosidad, libre de defectos cristalinos que interfieran con la movilidad de las cargas y dispersen la luz generada por el dispositivo.
- 3) La técnica de depositación debe asegurar un espesor nanométrico adecuado, preferentemente entre 50 y 150 nm. Películas más delgadas predisponen a la aparición prematura de cortos circuitos, mientras que espesores superiores requieren de la

aplicación de altos potenciales para la operación del dispositivo además de que pueden favorecer la presencia de los fenómenos de reabsorción de fotones.

- 4) La películas deben ser estables a las condiciones de evaporación del cátodo metálico y durante los periodos de caracterización de los OLED, es decir, deben conservar sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas.

1.5.- Introducción a los cristales líquidos

En años recientes, el término cristal líquido ha sido nombrado con mucha frecuencia cuando se habla de artículos electrónicos como pantallas de televisores y computadoras, cámaras digitales y teléfonos celulares (LCD). El cristal líquido (LC) es considerado como un estado de la materia parcialmente ordenado, intermedio entre un líquido isotrópico y un sólido cristalino (figura 1.14) y conformado por estructuras que se autoensamblan en organizaciones específicas resultado de las interacciones moleculares que promueven un cierto grado de orden orientacional y algunas veces posicional. Este grado de orden es ciertamente muy pequeño comparado con el de un cristal, por lo que dicho orden se refiere específicamente a que las moléculas tienden a alinearse con respecto a una dirección preferencial conocida como director.

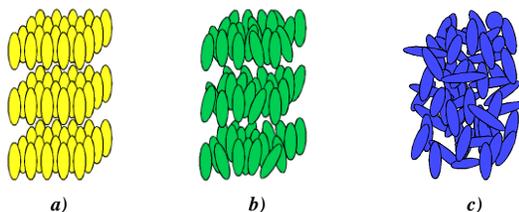


Figura 1.14 Orden molecular en un **a)** sólido, **b)** cristal líquido, **c)** líquido

Durante el proceso que conlleva a la fusión de los cristales líquidos se presentan procesos multifase que involucran la fusión del sólido a un estado intermedio llamado mesofase (del griego *meso*=entre) hasta finalmente convertirse en un líquido isotrópico. El estado mesomórfico se divide en dos categorías: *i)* termotrópico, donde la fase es observada durante un cambio de temperatura y *ii)* liotrópico, que se forma en presencia de un disolvente, siendo

la concentración de la solución una variable importante, no obstante, algunas moléculas exhiben ambas fases y son conocidos como materiales amfotrópicos.

Generalmente, los cristales líquidos termotrópicos son clasificados de acuerdo a la forma molecular del mesógeno como se muestra en la figura 1.15, sin embargo, todos ellos deben contar con anisotropía estructural impuesta por una parte rígida. El tipo más común tiene forma de rodillo y se les conoce como cristales líquidos calamíticos, los cuales están conformados por moléculas con un centro rígido terminado en cadenas flexibles. Los mesógenos discóticos, como su nombre lo indica, exhiben la forma de un disco dictada por el centro rígido rodeado de cadenas alifáticas. Finalmente, un grupo menos común pero no por eso menos importante está compuesto por los cristales líquidos sanídicos cuya estructura molecular parece un bloque o ladrillo.

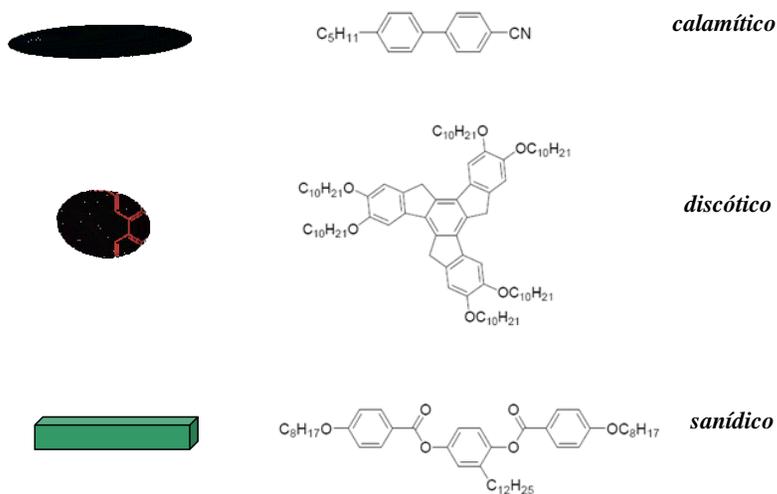


Figura 1.15 Clasificación y ejemplos de los cristales líquidos de acuerdo a su forma molecular

Si bien, esta clasificación se hizo en base a moléculas relativamente pequeñas, en las últimas décadas se ha encontrado que algunos oligómeros y polímeros exhiben propiedades

mesomórficas, en donde también es indispensable que ciertas zonas del polímero sean rígidas. En los casos donde las unidades rígidas forman parte del esqueleto del polímero se les conoce como cristales líquidos poliméricos de cadena principal; si la unidad mesogénica está sustituida sobre la cadena polimérica se clasifican como cristales líquidos poliméricos de cadena lateral.

1.5.1.- Mesofases de los cristales líquidos

Como se mencionó anteriormente, los cristales líquidos presentan una o varias fases antes de pasar al estado isotrópico, las cuales se caracterizan por el grado de orden entre las moléculas. De esta manera, se puede observar orden orientacional en donde las moléculas se encuentran ubicadas con respecto a una dirección preferencial y orden posicional que indica la existencia de un arreglo molecular en capas, al mismo tiempo, cada una de estas fases se caracteriza por la presencia de una textura típica que puede ser observada por microscopía óptica en luz polarizada. Bajo este contexto, las fases de los cristales líquidos se clasifican en nemática, esméctica y colestérica (figura 1.16).



Figura 1.16 Representación del orden molecular en las fases LC

La más simple de todas es la mesofase nemática en la cual las moléculas se mantienen orientadas con respecto al director, sin embargo, no muestran orden posicional. Por su parte, la fase esméctica además de contar con orden orientacional también muestra orden posicional en donde los centros de masa adoptan una estructura en capas. Dependiendo de la posición del director con respecto a las capas se pueden identificar varios tipos de fases esmécticas.

Finalmente, la fase colestérica es una fase nemática formada por moléculas quirales, en la cual el director rota en espiral denotando una hélice.

1.6.- La electroluminiscencia polarizada

En las últimas dos décadas, el estudio de los polímeros conjugados ha constituido un campo de investigación muy activo debido a la exploración de las propiedades conductoras, electroluminiscentes y de óptica no lineal ideales para aplicaciones electrónicas y fotónicas que se han visto materializadas en el diseño y la elaboración de diversos dispositivos muy innovadores como los diodos electroluminiscentes y celdas solares orgánicas, biosensores, transistores, etc¹⁹.

La emisión de luz que exhiben algunos polímeros conjugados ha impactado fuertemente en el área optoelectrónica debido a su potencial incursión en la elaboración de diodos electroluminiscentes los cuales muestran características excepcionales como son bajos voltajes de operación y consumo de energía, amplios ángulos de visión y alto brillo que los hace fuertes candidatos para ser utilizados en artículos electrónicos de pantalla plana. Si bien, esta área de la electrónica está actualmente dominada por la tecnología de los cristales líquidos no emisores, la implementación de polímeros conjugados con propiedades líquido cristalinas así como polímeros portadores de grupos mesogénicos capaces de orientarse anisotrópicamente de forma inducida o espontánea permitiría la generación de electroluminiscencia polarizada con lo cual se simplificaría significativamente la manufactura de dichos artículos electrónicos al eliminarse los polarizadores que son requeridos en las pantallas LCD dando como resultado un dispositivo mucho más delgado, liviano y de mayor resolución y brillo.

Las propiedades líquido cristalinas de algunos poli(fenilenoetilinos)²⁰ han abierto la posibilidad de manipular el ordenamiento a nivel molecular por medios externos a fin de obtener altos grados de orientación molecular anisotrópica y consecuentemente la emisión de luz polarizada. Diversas técnicas han mostrado su eficiencia al inducir la orientación unidireccional de las moléculas entre las que destacan la epitaxia (*epitaxy*) y la fricción (*rubbing*). El crecimiento epitaxial se desarrolla por el depósito del material a alinear sobre un

Comentado [IM4]: Estas propiedades no se entiende que tengan a que ver con la combinación de luz polarizada/emisión a menos que expliques la cuestión de la eliminación de los polarizadores que escribes hasta después, tienes que redactar nuevamente esta parte

Comentado [IM5]: Revisa bien todo el documento, porque a veces pones poli() y otras poli...ejemplo aquí poli(fenilenoetilinos) mas adelante polidiacetilinos

sustrato que previamente fue orientado. Esta técnica ha sido probada exitosamente para la obtención de películas orientadas a base de poli(diacetilenos) y materiales de tipo fenilentinileno sobre teflón (PFTE) preorientado²¹. Otros materiales como las poli(imidas), PEDOT y el poli(vinilalcohol) también han sido objeto de estudio para la promoción de la alineación de moléculas conjugadas luminiscentes y cristales líquidos²². Por su parte, la fricción o *rubbing* constituye una de las técnicas más frecuentemente aplicadas para la alineación uniaxial de cristales líquidos nemáticos usados en la fabricación de pantallas planas, sin embargo, también ha sido aprovechada para promover la orientación de polímeros conjugados. En esta técnica, la orientación molecular es inducida por la fricción que ejerce un tejido sintético al ser deslizado sobre la superficie de la película del material que se desea alinear (figura 1.17).

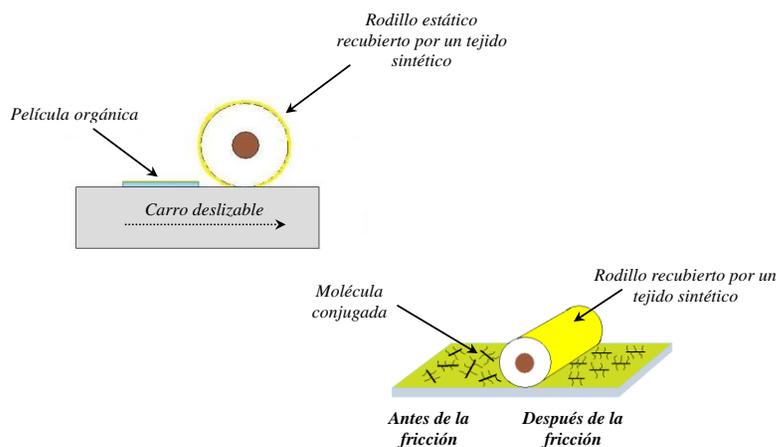


Figura 1.17 Esquema de la técnica de orientación molecular por fricción

El mecanismo de alineamiento en un ángulo preestablecido ha sido activamente discutido, sin embargo, aún no está plenamente entendido. Al respecto se han propuesto dos puntos de vista principales: primeramente se considera que los microsurcos periódicos generados por la fricción del tejido fuerzan a las moléculas a alinearse sobre la superficie de forma paralela a la dirección de la fricción debido a las restricciones geométricas entre la superficie y la molécula de estudio. El segundo punto supone que las interacciones físicas de Van der Waals creadas

en la superficie juegan un rol predominante en el proceso de orientación.²³ Con el *rubbing* se han obtenido importantes resultados en la obtención de foto y electroluminiscencia polarizada de familias de PPV²⁴ así como con derivados de PPE con los que se han observado espectros de electroluminiscencia polarizada con un alto grado de dicroísmo.²⁵ En base a estos ensayos y otros realizados previamente con materiales de tipo fenilnetileno se ha establecido que con el alineamiento inducido por fricción es posible obtener altos grados de orientación molecular que conlleven a la generación de emisión de luz polarizada²¹.

1.7.- Estado del arte

El descubrimiento de las propiedades de conducción eléctrica de los polímeros conjugados a partir de los estudios con el poli(acetileno) realizados por Shirakawa y col.²⁶ se difundió rápidamente entre el gremio científico propiciando el desarrollo de una amplia gama de polímeros conductores con aplicación potencial en el área de la electrónica y fotónica. Sin embargo, la electroluminiscencia es una de las propiedades que ha despertado mayor interés a partir de la publicación realizada en 1990⁵ donde aparece el poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) como el protagonista de una nueva generación de materiales diseñados para formar parte activa de diodos electroluminiscentes, celdas fotovoltaicas y transistores. Junto con el PPV, otros polímeros rígidos como el poli(*p*-fenileno)²⁷ y algunos poli(tiofenos)²⁸ fueron partícipes de numerosas investigaciones para evaluar sus propiedades ópticas, electrónicas y electroluminiscentes. Sin embargo, los poli(arilnetilenos) (PAE) se han consolidado como uno de los polímeros más promisorios debido a las excelentes propiedades electrónicas, foto y electroluminiscentes que presentan²⁹. La primera ruta de polimerización de poli(arilnetilenos) data de principios de 1980 vía un acetiluro cuproso³⁰ que posteriormente fue sustituida por un método más conveniente basado en la policondensación catalizada por paladio conocida como acoplamiento de Heck³¹ entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal (figura 1.18).

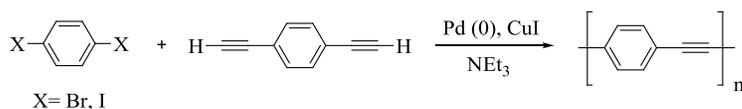


Figura 1.18 Ejemplo representativo del acoplamiento de Heck entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal para la síntesis de poli(arilenetinitilenos)

Si bien, en un principio los PAE parecían poco atractivos debido a su pobre solubilidad y consecuente falta de procesabilidad, la adición de cadenas alifáticas unidas al esqueleto conjugado a través de grupos funcionales como éteres y ésteres³² solucionó este problema disminuyendo el fenómeno de agregación provocado por las fuertes interacciones electrónicas π intercadena. Para contrarrestar las deficiencias en cuanto a la solubilidad producto de los altos pesos moleculares se ha considerado como ruta alterna la síntesis de materiales monodispersos; oligómeros conjugados provistos de una longitud y estructura definida. Estos materiales son puros desde el punto de vista óptico e incluso la emisión de un oligómero de 7 unidades repetitivas puede competir con la de un polímero por lo que frecuentemente son utilizados como modelo para predecir la relación entre la estructura y las propiedades ópticas, electrónicas y fotónicas así como las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales de los polímeros homólogos.³³

Los PAE presentan características de emisión excepcionales ya que con la incorporación de diversos arilos como fenilos, tiofenos, antracenos, piridinas y carbazoles ha permitido la manipulación de sus propiedades ópticas cubriendo un amplio rango de emisión en el espectro visible³⁴. Particularmente, los poli(*p*-fenilenetinitilenos) (PPE), polímeros conjugados que alternan los grupos fenilo con triples enlaces, presentan su emisión en la región azul del espectro electromagnético que es considerada una zona de alta energía. Su naturaleza altamente luminiscente se ha confirmado por los altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y fotoluminiscencia evaluados a una amplia variedad de derivados de PPE^{29, 35, 36}. A estas características se les une la excelente procesabilidad en nanopelícula^{36,37} y una elevada estabilidad térmica con temperaturas de degradación superiores a los 300°C³⁸ lo que los convierte en candidatos potenciales para la elaboración de OLED.

Comentado [IM6]: Ya lo dijiste..

Recientes estudios fotofísicos y de simulación teórica han demostrado que los fenilnetinilenos presentan diversas conformaciones rotacionales que impactan significativamente en las bandas espectrales. Estos estudios estipulan en el estado basal existe una conformación plana así como varias conformaciones torcidas propiciadas por la relativa libertad de rotación del areno a lo largo del eje molecular y la rotación de los sustituyentes laterales lo que resulta en la obtención de un amplio espectro de absorción³⁹, así mismo, dicha rotación alrededor del triple enlace promueve la ruptura de la conjugación, por lo que las propiedades fotofísicas están directamente relacionadas con la conjugación efectiva sin importar la longitud de la cadena polimérica⁸⁹. La existencia de estos rotámeros fue evidenciada con el análisis conformacional en el estado basal mediante cálculos semiempíricos realizado a una serie de trímeros y pentámeros fenilnetinilenos que revela que la conformación de mínima energía es completamente planar para el trímero sin sustituir⁴⁰. Sin embargo, una variedad de conformaciones de mínima energía son obtenidas al disustituir el anillo central de ambos oligómeros, las cuales son generadas por la rotación del areno a lo largo del eje molecular y por los diferentes arreglos de los grupos laterales donde la conformación con los sustituyentes girados hacia el mismo lado y fuera del plano bencenoide requiere de una mayor energía de formación. Una combinación de arreglos se hace posible si se considera el aumento en el número de grupos fenilos, así como también la rotación de éstos a lo largo del triple enlace, por lo que se puede esperar un incremento en la cantidad de confórmeros torcidos obtenidos a temperatura ambiente (figura 1.19). Por su parte, los espectros de emisión de los fenilnetinilenos son estructurados a consecuencia de la planarización molecular en el estado excitado⁴¹ que ha sido demostrada por las investigaciones teóricas que confirman que la barrera de energía rotacional de los anillos aromáticos a lo largo del eje molecular es más alta en el estado excitado lo que limita el número de confórmeros disminuyendo el ancho de banda de los espectros de fluorescencia con respecto a los de absorción.

Por otro lado, la conducta líquido cristalina (LC) termotrópica ha sido propuesta para los PPE, sin embargo, no había sido probada de forma concluyente debido principalmente a la dificultad para obtener un fluido isotrópico. Weder y col.⁴² observaron por primera vez que soluciones concentradas de un alcoxifenilnetinileno mostraba una textura Schlieren típica de

materiales líquido cristalinos en una mesofase nemática liotrópica. Posteriormente, las investigaciones realizadas por el equipo de Bunz con poli(fenilenevinileno)s sustituidos con cadenas alquílicas largas y ramificadas evidenciaron por XRD, POM y DSC la presencia de fases líquido cristalinas termotrópicas. Estos PPE presentan un orden lamelar en el estado sólido, por lo que sus fases LC también deben reflejarlo, no obstante, estos materiales no muestran las mesofases típicas nemática o esméctica sino más bien parecen fases sanídicas como las reportadas por Ringsdorf y Voigt Martin⁴³ caracterizadas por una textura Schlieren que permanece aún a temperatura ambiente, encontrándose en algunos casos con cruces maltesas que se transforman en una textura de bandas típica de una fase nemática-lamelar o sanídica²⁰. En algunos PPE es posible observar las texturas clásicas tipo Schlieren, sin embargo, frecuentemente muestran texturas que apuntan hacia un grado de orden mayor. Al respecto, Bunz sugiere que los PPE desarrollan mesofases lamelares intermedias entre la esméctica y la nemática que clasifica con el nombre de esmática.

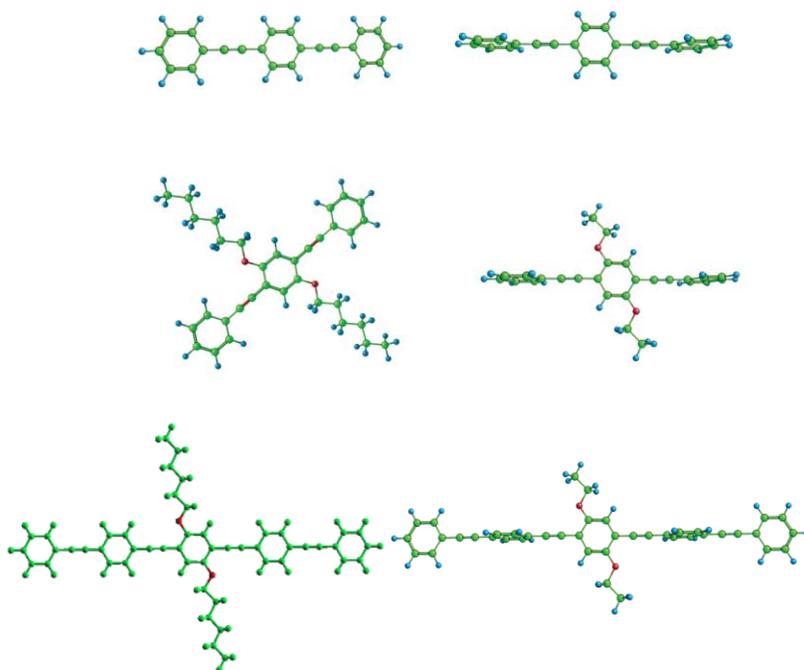


Figura 1.19 Conformeros teóricos en el estado basal de PE reportados por James y col.⁴¹

El término sanídico se utilizó inicialmente para clasificar cristales líquidos poliméricos de amidas, ésteres o enamidas completamente aromáticas sustituidas con cadenas alquílicas. Las fases sanídicas son desarrolladas por moléculas líquido cristalinas de estructura rígida con forma de un bloque rectangular que asemeja un ladrillo las cuales fueron investigadas con el fin de esclarecer los resultados ambiguos que hasta ese momento se habían obtenido al evaluar las poliamidas rígidas. Por un lado, los patrones de difracción sugerían la existencia de un orden biaxial, sin embargo, en esa investigación llevada a cabo por Voigt Martin y col. era difícil establecer si se trataba de una mesofase de cristal líquido o simplemente una fase cristalina pobremente desarrollada. Además, esta confusión se veía incrementada por la observación de una textura atípica para los cristales líquidos y por la información obtenida por DSC que no evidenciaba que las transiciones y las entalpías fueran producidas por el cambio hacia una fase LC⁴⁴. Es por eso que junto con las técnicas tradicionales de caracterización de LC se han utilizado otros métodos tales como microscopía electrónica y difracción de electrones a fin de fortalecer los estudios de los materiales sanídicos con los cuales se obtienen imágenes de alta resolución que precisan la naturaleza y estructura exacta de las fases observadas. Cabe mencionar que en las micrografías de difracción de los polímeros sanídicos analizados por Voigt Martin y Bunz muestran claramente los pequeños bloques del material orientados en capas sanídicas que asemejan una morfología fibrosa^{43, 45}.

La anisotropía intrínseca así como la existencia de fases líquido cristalinas^{45, 46} exhibidas por algunos fenilnitrofenilos ofrecen la posibilidad de manipular el orden molecular por medios externos mediante técnicas como el *rubbing*⁴⁷ y la depositación de películas Langmuir-Blodgett⁴⁸ a fin de conseguir la emisión de luz polarizada y con ello incursionar en el mundo de los dispositivos ópticos reemplazando a aquellos elaborados íntegramente con cristales líquidos no electroluminiscentes. La incorporación de grupos laterales mesogénicos unidos covalentemente al esqueleto conjugado⁴⁹ también ha sido aprovechada con la finalidad de que pueda influir positivamente en la obtención de altos grados de dicroísmo que deriven en foto y electroluminiscencia polarizada al favorecer o inducir la alineación de la parte emisora en la dirección deseada. Al respecto, diversos grupos tales como bifeniloxi, ciclohexilfeniloxi, cianobifenil y colesteril han sido usados como centros mesogénicos que se unen al esqueleto

conjugado de derivados de PPV⁵⁰, PT⁵¹ y PPP⁵² mediante un espaciador alquílico (figura 1.20).

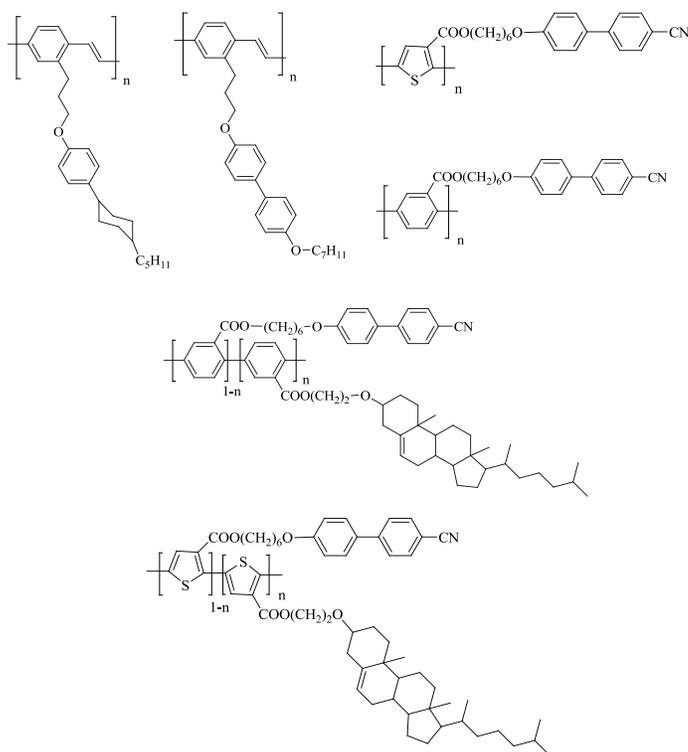


Figura 1.20 Algunos polímeros conjugados sustituidos con grupos mesogénicos

En este contexto, los investigadores reportan que el análisis por POM de los homopolímeros mostrados en la figura 1.20 exhibe la presencia de una textura típica de una mesofase nemática lo que fue soportado por las transiciones obtenidas por DSC. Así mismo, con la elaboración de películas orientadas uniaxialmente por fricción con un coeficiente dicróico de fluorescencia de 2.1 demuestran el amplio potencial de estos materiales para aplicaciones en diodos electroluminiscente orgánicos linealmente polarizados. Por su parte, las películas preparadas con los copolímeros muestran una alineación dictada por el mesógeno quiral que refleja selectivamente la luz circularmente polarizada en el sentido contrario a las manecillas del reloj. Estas películas constan de un apilamiento helicoidal de capas cuasi-nemáticas donde los

Comentado [IM7]: Cual es el estado del arte en polímeros conjugados portadores de colesterol?

segmentos conjugados y los grupos cianobifenil están alineados de forma paralela al director produciendo significativos grados de fotoluminiscencia circularmente polarizada. Particularmente, el colesterol ha sido uno de los grupos más frecuentemente incluidos en oligómeros y polímeros conjugados como mesógeno responsable del desarrollo de fases de tipo colestérico. En trabajos llevados a cabo por Chen y su equipo reportan que el ensamblaje espontáneo del esqueleto conjugado promovido por el mesomorfismo del sustituyente lateral favorece su orientación paralela a lo largo del director formando una hélice con lo cual se generan altos grados de dicroísmo circular reflejados en la emisión de fotoluminiscencia circularmente polarizada^{51, 53}. Si bien, al ser el colesterol una molécula quiral se pensaría que confiere exclusivamente el carácter líquido cristalino de tipo nemático quiral o colestérico, sin embargo, se ha reportado que diversos monómeros acetilénicos y estructuras poliméricas que lo contienen son capaces de tomar un arreglo molecular uniaxial y lamelar desarrollando mesofases de tipo nemático y esméctico⁵⁴ que ofrece propiedades únicas inducidas por el orden tales como el aumento de la conductividad eléctrica⁵⁵ así como la generación de foto y electroluminiscencia linealmente polarizada⁵⁶. De esta manera, la combinación de emisión de luz, generación de color y polarización en un solo elemento óptico se ha convertido en uno de los avances tecnológicos de mayor impacto.

A pesar de las numerosas investigaciones en este campo es indispensable profundizar en el estudio de las propiedades fisicoquímicas, optoelectrónicas y electroluminiscentes de cada nuevo material que es diseñado pues aún y cuando se estudie un mismo tipo de sistema conjugado, la gran diversidad de grupos laterales que le son sustituidos le confiere características muy específicas que requieren de su caracterización en forma particular. En este contexto, diversos grupos de investigación^{36, 57} afirman que los grupos sustituyentes no sólo mejoran la solubilidad del esqueleto conjugado sino que además intervienen activamente en la estructura supramolecular que presenta el material en el estado sólido pues con sólo variar el tipo y la longitud de este grupo se han obtenido desde sistemas completamente desordenados hasta estructuras lamelares con un significativo grado de orden molecular desarrollándose mesofases nemáticas y esmécticas⁵⁸ que contribuyen con la obtención de películas uniaxialmente alineadas por medios mecánicos. Tal es el caso de un diodo electroluminiscente polarizado elaborado con un heptámero amfifílico de tipo fenilnetileno sustituido con

Comentado [EAM8]: De que orden ha sido la electroluminiscencia obtenida?

cadenas alquílicas que muestra un voltaje de umbral de ~ 4 V y alcanza un grado de dicroísmo de 8^{25} (figura 1.21). Así mismo, la longitud de la cadena conjugada está relacionada con el tipo de mesofase que se presenta como en el caso de una familia de oligo(*p*-fenilene-tinilenos) y oligo(*p*-fenilenos) en donde el trímero se muestra altamente ordenado con un comportamiento propiamente cristalino mientras que los pentámeros y heptámeros desarrollan mesofases nemáticas y/o esmécticas²⁵.

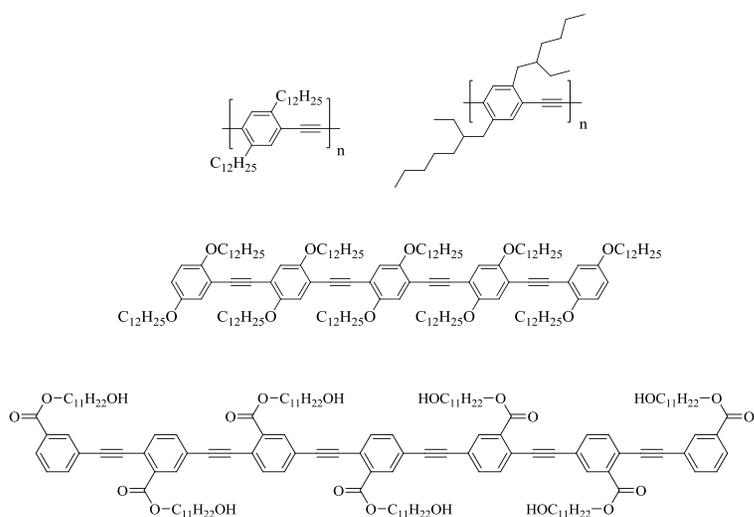


Figura 1.21 Algunos oligómeros y polímeros de tipo fenilene-tinileno que han mostrado propiedades de cristal líquido

Si bien, en las últimas dos décadas el progreso en el área de polímeros conjugados y su aplicación en OLED ha sido incesante, el mayor reto aún consiste en conseguir una balanceada inyección de cargas de ambos electrodos, las cuales se movilizan fácilmente a través del material a fin de optimizar la recombinación radiativa que es crucial para alcanzar altas eficiencias del dispositivo, requisito que es indispensable si se quiere competir con la tecnología existente en el mercado. En particular, los diodos emisores en el azul han representado un gran desafío pues sus eficiencias de electroluminiscentes son inferiores a las de sus homólogos emisores en el verde y rojo debido a la mayor brecha energética (banda gap) del material luminiscente que dificulta la inyección de cargas. Estos problemas se han

abordado desde dos flancos que a su vez están íntimamente ligados. El primero apunta hacia la evaluación de las propiedades optoelectrónicas intrínsecas del material conjugado activo que son determinadas por la estructura química de la cadena principal y los grupos funcionales unidos a ella pues estas propiedades afectarán definitivamente la inyección y transporte de portadores de carga. Según la literatura, la mayoría de los polímeros conjugados poseen baja afinidad electrónica⁵⁹ por lo que el transporte de las cargas negativas es limitado y para solucionarlo se ha optado por incorporar al sistema conjugado un variedad de grupos electroattractores como el ciano que favorezcan la movilidad de electrones y con ello contribuir al mejoramiento de la eficiencia del dispositivo⁶⁰ (figura 1.22a). Si por el contrario se desea incrementar la capacidad transportadora de huecos del material se le incorporan grupos electrodonadores tales como el carbazol⁶¹ (figura 1.22b). Esto demuestra la versatilidad de la síntesis del material conjugado que se diseña en base a los requerimientos específicos y las necesidades de la investigación que se esté desarrollando.

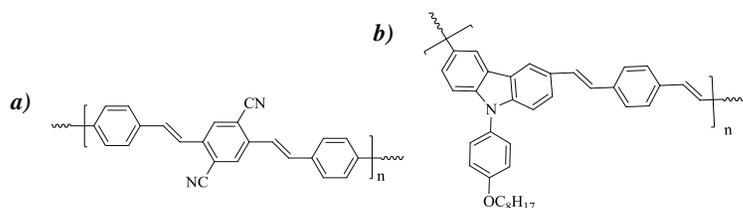


Figura 1.22 Polímero conjugado portador de grupos electroattractores y electrodonadores: **a)** PPV sustituido con grupos ciano, **b)** PPV alternado con un grupo carbazol

El segundo punto trata los aspectos relacionados con el diseño y configuración del dispositivo en el cual diversos autores han considerado la incorporación de capas transportadoras de huecos y/o electrones colocadas entre el electrodo respectivo y la película emisora con la finalidad de balancear la inyección de cargas⁶². Esta configuración multicapa reportada por primera vez por el grupo de Tang⁴ estaba conformada por una capa transportadora de huecos (HTL) de 1,1 bis-[(4-di-*p*-tolilamino)fenil]ciclohexano (TPAC) y una capa transportadora de electrones (ETL) de tris-(8-hidroxiquinolina de aluminio) (Alq3) (figura 1.23) que mostró un significativo incremento de la eficiencia de electroluminiscencia frente a los dispositivos simples al disminuir las barreras energéticas de inyección de cargas entre los electrodos y el

material luminiscente⁶³ reduciendo con ello el voltaje de operación que en algunos casos ha sido hasta de un 30-50 %⁶⁴ lo que también ha contribuido con la prolongación del tiempo de vida del OLED.

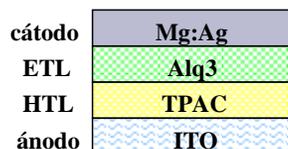


Figura 1.23 Configuración del diodo multicapa diseñado por Tang y colaboradores

De forma general se ha visto que es más efectiva la adición de una capa transportadora de huecos siendo ampliamente utilizados la PANI⁶⁵ y el PEDOT⁶⁶. Por su parte, el uso de una capa transportadora de electrones como el Alq3 también ha redituado en una mejoría de la eficiencia de operación del dispositivo⁶⁷, sin embargo, la pureza de la emisión del material luminiscente frecuentemente se ve mermada por la emisión en la región del verde de la ETL, la cual se suma al espectro de electroluminiscencia originado por la propia capa emisora. Al respecto, se ha optado por la inserción de una capa de LiF entre el cátodo de aluminio y la película activa que ha demostrado ser igual de eficiente que una capa transportadora de electrones pero sin contaminar la luz emitida por el material conjugado⁶⁸. El cátodo también ha sido objeto de investigación al cambiar el aluminio por otros metales como el calcio, magnesio o bario⁶⁹. Si bien, con estos metales se disminuye teóricamente la barrera de inyección de electrones debido a su baja función de trabajo, los resultados experimentales reportados por Weder⁷⁰ han demostrado mejores eficiencias y bajos voltajes cuando se utiliza el aluminio por lo que este aspecto debe ser considerado con cierta mesura.

En base a lo anterior podemos establecer que los oligómeros y polímeros fenilnetileno constituyen una clase de polímeros conjugados semiconductores con un amplio potencial para ser parte activa en la construcción de OLEDs. La inclusión de una molécula líquido cristalina por naturaleza como lo es el colesterol trae consigo la expectativa de obtener una estructura altamente ordenada que exalte las propiedades de emisión características del material

conjugado. Basados en la literatura, la presencia del colesterol abre la posibilidad de generar un ordenamiento tanto unidireccional como helicoidal lo que permitiría explorar dos campos de gran importancia como son la generación de luz lineal y circularmente polarizada y su aplicación en diodos electroluminiscentes polarizados. Bajo este contexto, en la presente tesis se estudiaron oligómeros y polímeros fenilnetilénicos sustituidos lateralmente con un grupo colesterilo obteniéndose estructuras sanídicas con carácter líquido cristalino nemático y esméctico. Considerando el orden inherente de los cristales líquidos y la emisión de luz propia del esqueleto conjugado, éstos materiales se utilizaron para elaborar diodos electroluminiscentes con la visión a futuro de generar emisión de luz linealmente polarizada esencial en dispositivos de despliegue visual y dejando abierta la posibilidad de la obtención de luz circularmente polarizada. Para optimizar la configuración del dispositivo y con la finalidad de eficientar su desempeño fue indispensable que primeramente se identificaran las características optoelectrónicas del material a fin de elegir las mejores opciones disponibles para el diseño del diodo electroluminiscente.

II

HIPÓTESIS Y OBJETIVO

2.1.- Hipótesis

El colesterilo como sustituyente en los benzoatoetnileno es un mesógeno que además de proporcionar una excelente solubilidad permite también obtener orden supramolecular específico dependiente de la longitud de la cadena en oligómeros y polímero. Estas propiedades fisicoquímicas y las ópticas derivadas de la estructura conjugada hacen que los colesterilbenzoatoetnileno sean candidatos para el desarrollo de diodos electroluminiscentes.

2.2.- Objetivo general

Estudiar las propiedades ópticas, electroquímicas y de organización supramolecular de una serie de oligómeros del tipo colesterilbenzoatoetnileno portadores de 3, 5 y 7 unidades repetitivas así como del polímero homólogo a la serie y de los copolímeros y determinar las diferentes variables electro-ópticas involucradas en el desarrollo de diodos electroluminiscentes que de forma global permitan plantear el diagrama de energía que ayude a explicar el comportamiento y desempeño de cada material dentro de los dispositivos.

III

JUSTIFICACIÓN

El descubrimiento de la foto y electroluminiscencia en oligómeros y polímeros conjugados se ha convertido en el foco de atención de científicos e industriales debido a su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos tales como transistores, sensores, celdas solares y diodos electroluminiscentes, lo cual ha motivado el desarrollo de rutas sintéticas así como el estudio de las propiedades optoelectrónicas de nuevos materiales. Los diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED) constituyen una clase de dispositivos especialmente importantes debido a su factibilidad para ser parte activa de paneles luminosos multicolores para pantallas planas de despliegue visual usadas en televisores, computadoras y teléfonos celulares, campo que actualmente está dominado por la tecnología de cristales líquidos no emisores. La implementación de los OLED en estos artículos comerciales ofrece atractivas ventajas al simplificar el proceso y reducir los costos de manufactura mediante el reemplazo de la fuente de iluminación además de que realza sus características pues exhiben amplios ángulos de visión y bajo consumo de energía. Así mismo, con la incorporación de un diodo emisor de luz linealmente polarizada se eliminarían los polarizadores por lo que la eficiencia, brillo y resolución del dispositivo se vería incrementada. Sin embargo, el principal obstáculo que hay que superar para la aplicación comercial de los OLED consiste en la optimización de la recombinación radiativa y las características de transporte de carga para alcanzar altas eficiencias de electroluminiscencia y largos tiempos de vida.

La investigación particularmente llevada a cabo en el CIQA con oligómeros y polímeros de tipo arilnetinileno se ha caracterizado por la flexibilidad de las rutas sintéticas que ha permitido la manipulación de las propiedades ópticas mediante la modificación de la estructura química del material conjugado. Los estudios realizados con materiales de tipo *p*-fenilnetinileno han demostrado que presentan altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, excelente procesabilidad en nanopelícula a partir de soluciones con una gran calidad morfológica así como una elevada estabilidad térmica, aspectos que son de gran relevancia para su aplicación en un diodo electroluminiscente. Sin embargo, el conocimiento no puede generalizarse para todos los sistemas de este tipo por lo que es indispensable evaluar detenidamente cada nuevo material que se sintetiza a fin de identificar las características inherentes al sistema y establecer un vínculo entre la estructura y las propiedades que exhiba.

Bajo este contexto, el reto de este trabajo de tesis consistió en estudiar las propiedades físicoquímicas, ópticas y electrónicas de los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetnileno y relacionar su estructura con las propiedades observadas para posteriormente llevar a cabo la preparación y caracterización de nanopelículas que reflejara el comportamiento del material en una forma más apegada a su aplicación final y paralelamente investigar la capacidad de alineación uniaxial de las moléculas aplicando técnicas mecánicas como la fricción en la búsqueda de emisión de luz linealmente polarizada. Finalmente, la interpretación de las características electroluminiscentes que exhibieron los materiales al formar parte activa de un OLED simple marcaron la pauta para iniciar con la etapa de optimización del desempeño del dispositivo aplicando las metodologías e infraestructura disponibles en el CIQA.

IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

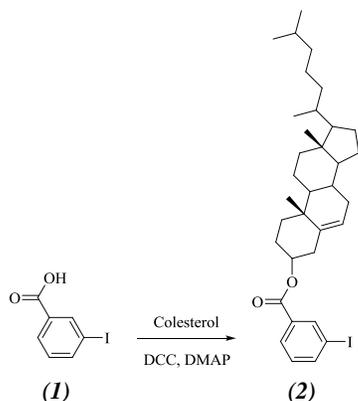
4.1.- Reactivos y disolventes

Los diversos reactivos comerciales adquiridos con la compañía Sigma-Aldrich así como los disolventes marca J. T. Baker se utilizaron sin alguna purificación adicional. No obstante, algunos disolventes requirieron de un tratamiento especial antes de ser utilizados, el cual se especifica para cada caso en particular. Los disolventes grado espectroscópico fueron suministrados por Aldrich Chemical Co.

4.2.- Síntesis de oligómeros, polímeros y copolímeros benzoatoetinileno

La síntesis de la familia de oligómeros compuesta por el trímero (3BzclstE), pentámero (5BzclstE) y heptámero (7BzclstE) con terminación en yodo así como el homopolímero (*n*BzclstE) de tipo colesterilbenzoatoetinileno que se estudiaron para desarrollar esta tesis se encuentra debidamente reportada en el documento de tesis de maestría de la que sustenta⁷¹. Por lo tanto, en este apartado sólo se describe la metodología seguida para obtener los monómeros requeridos para sintetizar el heptámero con terminación en hidrógeno (7BzclstE-H), el copolímero portador de grupos colesterilo y cadenas alquílicas (BzclstBzC9OH), el copolímero sustituido alternadamente con el grupo colesterilo (FeBzclst) y el homopolímero benzoato de 9-nonanol etinileno (*n*BzC9OH), la cual se basó principalmente en el acoplamiento de Sonogashira-Heck catalizado por paladio (0) entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal.

4.2.1.- Síntesis de 3-yodo benzoato de colesterilo (2)



En un matraz de dos bocas de fondo redondo de 500 mL provisto de una trampa de humedad y un agitador magnético se colocaron 8 g (32.3 mmol) de ácido 3-yodo benzoico (1), 13.72 g (35.5 mmol) de colesterol y 170 mg de 4-dimetil amino piridina disueltos en 150 mL de cloruro de metileno. Por otra parte, en un matraz de fondo redondo de 250 mL se disolvieron 6.66 g (32.3 mmol) de 1,3-diciclohexil carbodiimida (DCC) en 50 mL de cloruro de metileno. Tanto el matraz de reacción como aquel que contiene la DCC se sumergieron en un baño de hielo durante 15 minutos. Posteriormente, la DCC fue vertida lentamente a la mezcla de reacción dejándose en agitación por 15 horas a temperatura ambiente. Al término de este periodo se observó la formación de diciclohexil urea como subproducto de reacción, por lo que se filtró para luego rotaevaporar el líquido filtrado. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna empacada con sílica gel usando cloruro de metileno como eluyente obteniéndose 17.24 g (87 %) de un sólido color blanco (p.f. 126-128 °C). **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.68 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 38H, 4 x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH), 2.44 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz, CH₂-β-O-C=O), 4.84 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.29 (CH₂Cl₂, disolvente residual), 5.41 (d, 1H, *J* = 4.4 Hz, CH=C_{col}), 7.17 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H-5), 7.86 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H-4), 7.99 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H-6), 8.35 (s, 1H, Ar-H-2). **NMR ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm: 11.96, 18.80, 19.45, 21.14, 22.62, 22.98, 23.90, 24.35, 27.90, 28.09, 28.32, 31.97, 35.88, 36.69, 37.08, 38.26, 39.56, 39.82, 42.40, 50.09, 56.18, 56.77 (C_{col}), 75.18

(C- α -O-C=O), 93.75 (C3), 122.99 (CH=C_{col}), 128.85 (C6), 130.13 (C5), 132.74 (C1), 138.50 (C2), 139.58 (CH=C_{col}), 141.63 (C4), 164.50 (O=C-O)

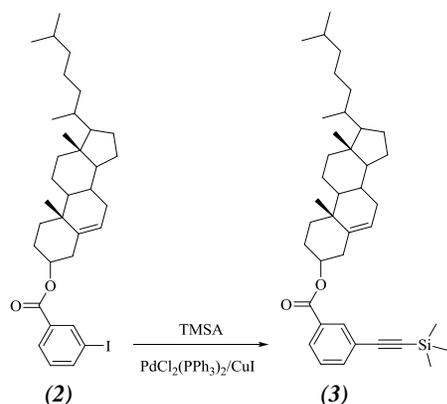
4.2.2.- Procedimiento general de acoplamiento de Sonogashira-Heck entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal

En un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL provisto de un agitador magnético, una llave con salida para manguera y un septum se colocaron el compuesto halogenado y la mezcla de catalizadores compuesta por dicloro bis(trifenilfosfina) paladio II y yoduro cuproso. Por otra parte, en un matraz de dos bocas de fondo redondo purgado a vacío y llenado con nitrógeno se añadió la trietilamina (TEA) y el tetrahidrofurano (THF) recién destilados y previamente secados con KOH y en el caso del THF después con Na/benzofenona. La mezcla de disolventes se desgasificó con tres ciclos sucesivos de vacío-nitrógeno y luego fue vertida vía cánula al matraz de reacción dejándose en agitación y calentamiento a 60 °C por 30 minutos para propiciar la formación del complejo de paladio (0). Finalmente, el compuesto acetilénico se adicionó a la mezcla de reacción dejándose en agitación y calentamiento (~60 °C) si el halogenuro contiene bromo o temperatura ambiente si el halogenuro contiene yodo, durante 17 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró y las sales de amonio generadas como subproducto se lavaron con THF. El disolvente se eliminó por rotaevaporación y el producto crudo se purificó por cromatografía en columna.

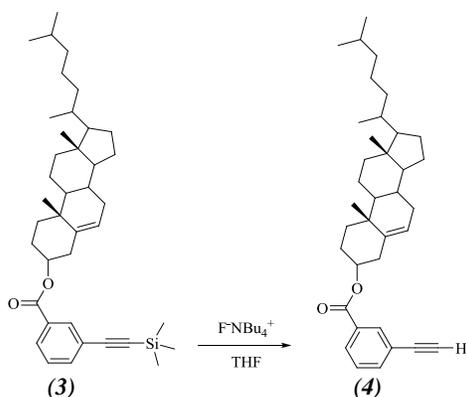
4.2.3.- Procedimiento general de desprotección del grupo acetileno

En un matraz de fondo redondo de 250 mL provisto de un agitador magnético se agregó el compuesto acetilénico protegido con el grupo trimetilsilil, tetrahidrofurano como disolvente y 1-2 gotas de agua desionizada. Posteriormente, mediante una jeringa de vidrio se adicionó la solución de fluoruro de tetrabutil amonio en THF. La mezcla de reacción se dejó bajo agitación a temperatura ambiente por un periodo de tiempo específico para cada molécula para luego ser vertida en un tapón de sílica gel usando tetrahidrofurano como eluyente. El disolvente se rotaevaporó y el producto puro se secó a vacío.

4.2.4.- Síntesis de 3-(trimetilsilil)etinilen benzoato de colesterilo (3)

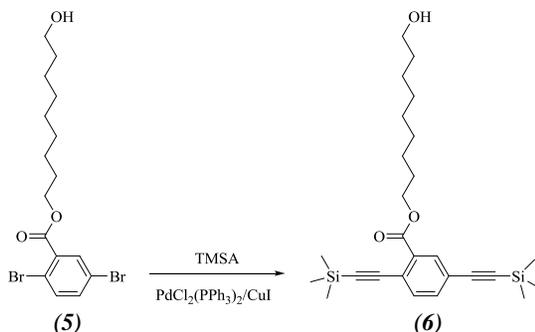


En base al procedimiento general de acoplamiento, en el matraz de reacción se colocaron 9.51 g (15.4 mmol) de 3-yodo benzoato de colesterilo (2) y los catalizadores compuestos por 324 mg (0.462 mmol) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 88 mg (0.462 mmol) de yoduro cuproso los cuales se disolvieron con 80 mL de trietilamina y 5 mL de THF previamente destilados y desgasificados. Después de los 30 minutos de calentamiento se añadieron 3.3 mL (2.27 g, 23.1 mmol) de trimetilsilil acetileno y se dejó que reaccionara por 17 horas bajo calentamiento, agitación y atmósfera de nitrógeno. El producto se purificó por columna empacada con sílica gel utilizando cloroformo como eluyente para obtener 8.56 g (94 %) de un sólido café claro con punto de fusión de 146-147 °C. **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.25 (s, 9H, Si-(CH₃)₃), 0.68 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 38H, 4 x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH), 2.45 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz, CH₂-β-O-C=O), 4.85 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.41 (d, 1H, *J* = 4.4 Hz, CH=C_{col}), 7.36 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H-5), 7.61 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H-4), 7.97 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-H-6), 8.11 (s, 1H, Ar-H-2). **NMR ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm: 0.03 (Si-CH₃), 11.97, 18.81, 19.46, 21.15, 22.67, 22.91, 23.93, 24.39, 27.94, 28.12, 28.33, 31.96, 35.88, 36.74, 37.11, 38.25, 39.59, 39.82, 42.40, 50.13, 56.21, 56.76 (C_{col}), 74.96 (C-α-O-C=O), 95.29 (Si-C≡C), 104.10 (Si-C≡C), 122.92 (CH=C_{col}), 123.49 (C3), 128.34 (C5), 129.58 (C6), 131.07 (C1), 133.08 (C2), 135.97 (C4), 139.69 (CH=C_{col}), 165.31 (O=C-O)

4.2.5.- Síntesis de 3-etinil benzoato de colesterilo (**4**)

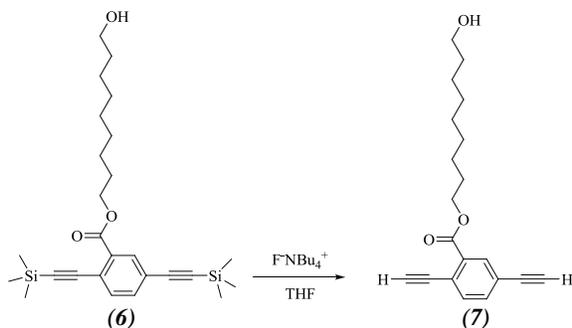
La reacción de desprotección se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general descrito en el punto 4.2.3. En el matraz bola se pesaron 4.3 g (7.33 mmol) de 3-(trimetilsilil)etinilen benzoato de colesterilo (**3**) y luego se añadieron 50 mL de tetrahidrofurano, 2 gotas de agua desionizada y 2 mL (1.81 g, 6.91 mmol) de fluoruro de tetrabutil amonio. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente bajo agitación durante 1 hora. Al rotaevaporar el disolvente y secar el producto se obtuvieron 3.73 g (97%) de un sólido color marrón (p.f. 140-145 °C). **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.67 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 38H, 4 x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH), 2.45 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH₂-β-O-C=O), 3.11 (s, 1H, C≡CH), 4.85 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.41 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, CH=C_{col}), 7.39 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H-5), 7.64 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H-4), 8.00 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H-6), 8.14 (s, 1H, Ar-H-2)

4.2.6.- Síntesis de 2,5-bis(trimetilsilil)etinilen benzoato de 9-nonanol (6)



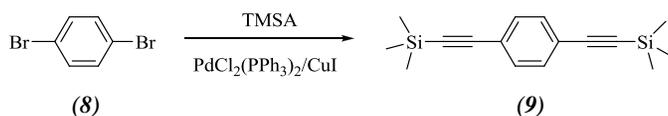
Aplicando el procedimiento de acoplamiento 4.2.2, en un matraz de dos bocas de fondo redondo se colocaron bajo atmósfera inerte 1.3 g (3.08 mmol) de 2,5-dibromo benzoato de 9-nonanol (5), 64.8 mg (0.0924 mmol) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 17.6 mg (0.0924 mmol) de yoduro cuproso. Mediante una cánula fueron vertidos 30 mL de trietilamina seca y desgasificada para luego añadir con una jeringa de vidrio 1.1 mL (0.76 g, 7.70 mmol) de trimetilsilil acetileno. La reacción se dejó por 17 horas a una temperatura de aproximadamente 60 °C. Después de que la mezcla de reacción se filtró y las sales se lavaron con THF, el producto crudo se purificó a través de una columna empacada con sílica gel utilizando como eluente una mezcla de cloroformo/metanol (25/1 v/v) obteniéndose 1.41 g (95%) de un líquido viscoso color café oscuro. **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.24 (s, 18H, Si-(CH₃)₃), 1.29 (m, 10 H, 5 x CH₂), 1.52 (m, 2H, CH₂-β-OH), 1.74 (m, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.58 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz, CH₂-α-OH), 4.29 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz, CH₂-α-O-C=O), 7.47 (m, 2H, Ar-H-3,H-4), 7.94 (s, 1H, Ar-H-6). **NMR ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm: -0.08 (Si-CH₃), 25.75, 26.03, 28.66, 29.27, 29.43, 29.52 (CH₂-β-O-C=O), 32.85 (C-β-OH), 63.00 (C-α-OH), 65.69 (C-α-O-C=O), 97.47 (Si-C≡C), 101.86 (Si-C≡C), 103.05 (Si-C≡C), 103.57 (Si-C≡C), 123.06 (C5), 123.14 (C1), 132.81 (C3), 133.67 (C6), 134.34 (C2), 134.71 (C4), 165.75 (O=C-O)

4.2.7.- Síntesis de 2,5-dietinil benzoato de 9-nonanol (7)



Tal y como se describió en el procedimiento general de desprotección del grupo acetileno, 0.68 g (1.48 mmol) de 2,5-bis(trimetilsilil)etinilen benzoato de 9-nonanol (**6**) disueltos en 15 mL de THF, 1 gota de agua desionizada y 0.5 mL (0.45 g, 1.73 mmol) de fluoruro de tetrabutil amonio se colocaron en un matraz de fondo. La reacción se dejó por 5 segundos bajo agitación vigorosa e inmediatamente después se vertió en un tapón de sílica gel usando tetrahidrofurano como eluyente. El producto obtenido fue un líquido de aspecto viscoso color café oscuro. **NMR** ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ ppm: 1.30 (m, 10 H, 5 x CH_2), 1.55 (m, 2H, CH_2 - β -OH), 1.75 (m, 2H, CH_2 - β -O-C=O), 3.21 (s, 1H $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.47 (s, 1H $\text{C}\equiv\text{CH}$) 3.62 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, CH_2 - α -OH), 4.32 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz, CH_2 - α -O-C=O), 7.25 (s, 1H, Ar-H-3), 7.55 (m, 1H, Ar-H-4), 8.03 (s, 1H, Ar-H-6)

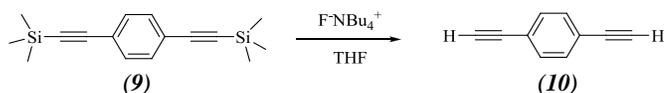
4.2.8.- Síntesis de 1,4-bis(trimetilsilil)etinilenbenceno (9)



Siguiendo el procedimiento general de acoplamiento 4.2.2, en un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL se colocaron 5 g (21.2 mmol) de 2,4-dibromo benceno (**8**) junto con la mezcla de catalizadores: 446.4 mg (0.636 mmol) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y

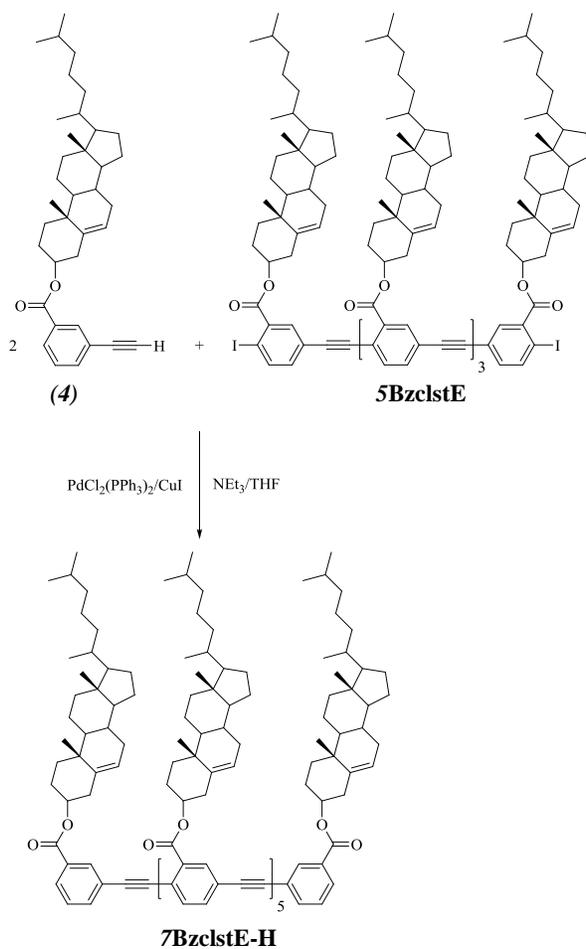
121.1 mg (0.636 mmol) de yoduro cuproso. Posteriormente, se adicionaron 60 mL de trietilamina y la mezcla de reacción se calentó a 60 °C por 30 minutos para finalmente añadir 7.5 mL (5.21 g, 53 mmol) de trimetilsililacetileno. El sistema se dejó en agitación y calentamiento por 17 horas, al término las sales de amonio generadas se filtraron y lavaron con tetrahidrofurano y el producto crudo se purificó por columna empacada con sílica gel utilizando hexanos como fase móvil para obtener 4.20 g (73%) del compuesto sililado en forma de polvo de color beige con un punto de fusión de 118-121 °C. **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.24 (s, 18H, Si-(CH₃)₃), 7.37 (s, 4H, Ar-H-2, H-3, H-5, H-6). **NMR ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm: 0.02 (Si-CH₃), 96.33 (Si-C≡C), 104.62 (Si-C≡C), 123.20 (C1, C4), 131.83 (C2, C3, C5, C6)

4.2.9.- Síntesis de 1,4-dietinilbenceno (10)



Esta reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de desprotección 4.2.3. En un matraz de fondo redondo se agregaron 1 g (3.7 mmol) de 1,4 bis(trimetilsilil)etnilen benceno (9) y 20 mL de tetrahidrofurano. Posteriormente, se añadieron 2 gotas de agua desionizada y 0.8 mL de fluoruro de tetrabutil amonio dejándose reaccionar por 1 hora bajo agitación. El producto puro se obtuvo una vez que la mezcla de reacción fue vertida sobre un tapón de sílica gel, dando como resultado 0.36 g (77%) de un sólido color café (p.f. 75-85 °C). **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 3.16 (s, 2H, C≡CH), 7.43 (s, 4H, Ar-H-2, H-3, H-5, H-6). **NMR ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm: 79.21(C≡CH), 83.10 (C≡CH), 122.61 (C1, C4), 132.10 (C2, C3, C5, C6)

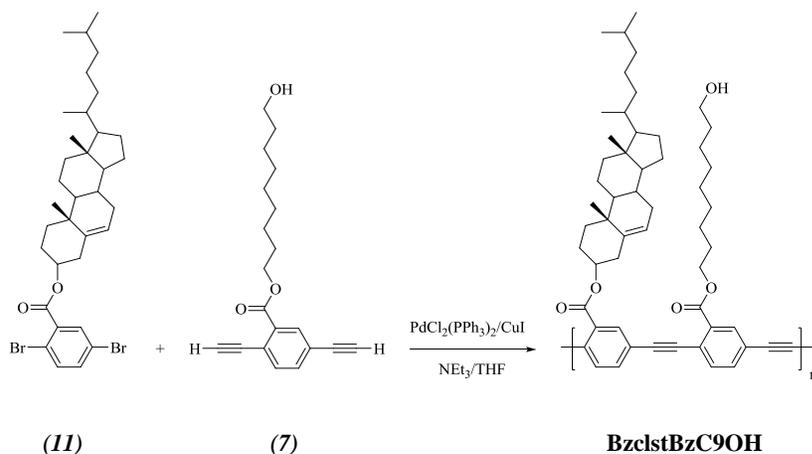
4.2.10.- Síntesis del heptámero colesterilbenzoatoetinileno con terminación hidrógeno (7BzclstE-H)



La síntesis de este compuesto se realizó tomando en cuenta el procedimiento descrito para el acoplamiento 4.2.2. En un matraz de dos bocas se colocaron 145.5 mg (0.052 mmol) del pentámero colesterilbenzoatoetinileno con terminación yodo (**5BzclstE**), 1.1 mg (1.56×10^{-3} mmol) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 0.3 mg (1.56×10^{-3} mmol) de yoduro cuproso

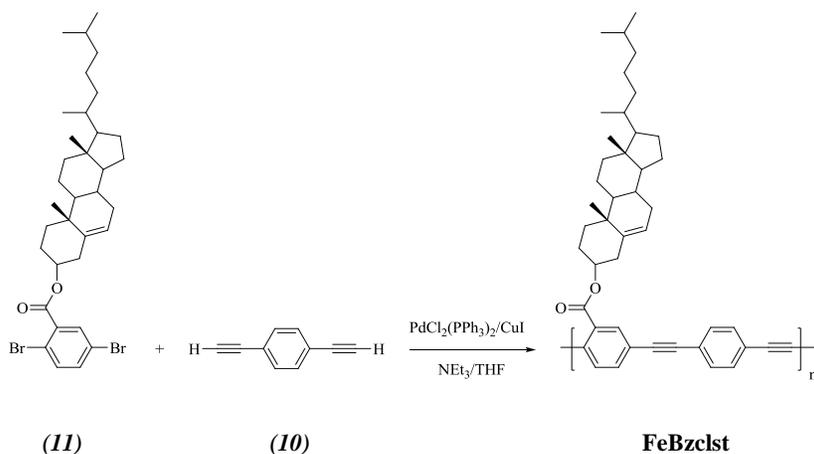
los cuales se disolvieron en 17 mL de TEA previamente destilada y desgasificada. La mezcla de reacción se sometió a un proceso de agitación y calentamiento a 60°C durante media hora para promover la formación del complejo de paladio pentacoordinado. Posteriormente, el sistema se enfrió a 0 °C sumergiéndolo en un baño de hielo para luego añadirle 107.2 mg (0.208 mmol) del 3-etinilbenzoato de colesterilo (**4**) disuelto en 3 mL de THF seco, destilado y desgasificado. El baño de hielo se retiró permitiendo que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente, dejándose bajo estas condiciones durante 4 días. Al término, las sales de amonio se eliminaron y el producto crudo se purificó por cromatografía en columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de cloroformo/hexanos (3/1 v/v) obteniéndose 125.6 mg (67.7%) de un sólido color anaranjado. **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.67 (s, 21H, 7 x CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 266 H, 28 x CH₃, 70 x CH₂, 42 x CH), 2.48 (m, 14H, 7 x CH₂-β-O-C=O), 4.89 (m, 7H, 7 x CH-α-O-C=O), 5.40 (s, 7H, 7 x CH=C_{col}), 7.44 (m, 2H, Ar-H-6, H-41), 7.64 (m, 10H, Ar-H-8, H-9, H-17, H-18, H-20, H-21, H-29, H-30, H-32, H-33), 7.73 (m, 2H, Ar-H-5, H-42), 8.01 (m, 2H, Ar-H-1, H-40), 8.15 (m, 5H, Ar-H-11, H-15, H-23, H-26, H-30), 8.23 (m, 2H, Ar-H-3, H-38)

4.2.11.- Síntesis de poli [colesterilbenzoatoetinileno-*alt*-benzoato de 9-nonanol etinileno] (BzclstBzC9OH)



La polimerización se realizó tomando en cuenta el procedimiento descrito para el acoplamiento 4.2.2. 0.4 g (0.616 mmol) de 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**II**), 14.3 mg (0.0203 mmol) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 3.9 mg (0.0203 mmol) de yoduro cuproso se colocaron en un matraz de dos bocas de fondo redondo. A continuación, a través de una cánula se agregaron 40 mL de trietilamina seca, destilada y desgasificada. Por otra parte, 0.192 g (0.616 mmol) de 2,5-dietinil benzoato de 9-nonanol (**7**) se solubilizaron en 4 mL de tetrahidrofurano para luego ser adicionado a la mezcla de reacción dejándose en agitación y calentamiento (~ 60 °C) durante 17 horas. Las sales de amonio se filtraron y el disolvente se rotaevaporó. El copolímero se solubilizó en una mínima cantidad de cloroformo y se precipitó tres veces en 20 mL de metanol para su purificación. **NMR** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.6-2.1 (m, CH₃, CH₂, CH, CH₂-β-OH, CH₂-β-O-C=O), 2.48 (m, CH₂-β-O-C=O_{col}), 3.59 (m, CH₂-α-OH), 4.34 (m, CH₂-α-O-C=O), 4.88 (m, CH-α-O-C=O_{col}), 5.42 (s, CH=C_{col}), 7.46 (m, Ar-H), 7.63 (m, Ar-H), 7.88 (m, Ar-H), 8.12 (m, Ar-H)

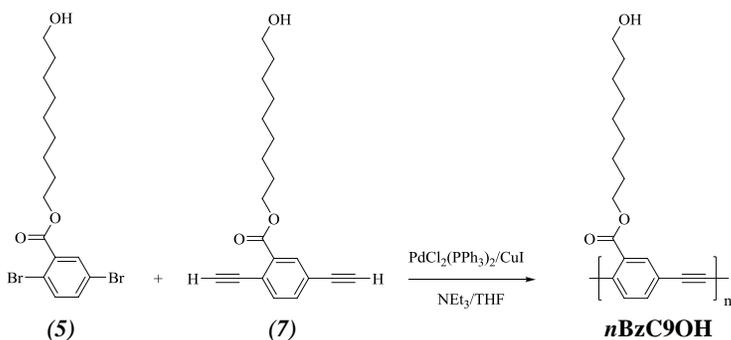
4.2.12.- Síntesis de poli (colesterilbenzoatoetinileno-*alt*-fenilenetinileno) (FeBzclst)



La polimerización se realizó tomando en cuenta el procedimiento descrito para el acoplamiento. En un matraz de dos bocas de fondo redondo se colocaron 0.6 g (0.93 mmol) de 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**II**), 19.5 mg (0.028 mmol) de dicloro bis(trifenil)fosfina

paladio II y 5.3 mg (0.028 mmol) de yoduro cuproso. La trietilamina previamente desgasificada fue vertida al sistema de reacción el cual se calentó a 60 °C por 30 minutos para luego añadirle 0.12 g (0.93 mmol) de 1,4-dietinilbenceno (**10**). La mezcla de reacción se dejó en agitación y calentamiento por 17 horas bajo atmósfera inerte. Al término de este tiempo se dejó que alcanzara la temperatura ambiente y luego se filtró y las sales de amonio se lavaron con THF. El disolvente se rotaevaporó y el copolímero se solubilizó en cloroformo. Para su purificación se llevaron a cabo tres precipitaciones en 20 mL de metanol. **NMR ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.6-2.1 (m, CH₃, CH₂, CH), 2.49 (m, CH₂-β-O-C=O), 4.90 (m, CH-α-O-C=O), 5.41 (s, CH=C_{coi}), 7.51 (m, Ar-H), 7.80 (m, Ar-H), 8.11 (m, Ar-H)

4.2.13.- Síntesis de poli (9-nonanolbenzoatoetinileno) (**nBzC9OH**)



La polimerización se realizó tomando en cuenta el procedimiento descrito para el acoplamiento 4.2.2. En el matraz de dos bocas se colocaron 0.29 g (0.69 mmol) de 2,5-dibromo benzoato de 9-nonanol (**5**), la mezcla de catalizadores conformada por 15.9 mg (0.023 mmol) de dicloro bis(trifenil) fosfina paladio II y 4.3 mg (0.023 mmol) de yoduro cuproso además de 35 mL de trietilamina seca, destilada y desgasificada. El medio de reacción se calentó a 60 °C para luego añadirle 0.215 g (0.69 mmol) de 2,5-dietinil benzoato de 9-nonanol (**7**) disueltos en 3 mL de THF dejando que reaccionara durante 17 horas bajo agitación y calentamiento. Al finalizar del tiempo de reacción, se dejó que alcanzara la temperatura ambiente, las sales de amonio formadas se filtraron y lavaron con THF y el solvente se rotaevaporó. El polímero se solubilizó en cloroformo y para su purificación se

llevaron a cabo tres precipitaciones en 20 mL de metanol. **NMR ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz) δ ppm: 1.20 (m, 10 H, 5 x CH_2), 1.55 (m, 2H, CH_2 - β -OH), 1.75 (m, 2H, CH_2 - β -O-C=O), 3.62 (t, 2H, $J = 6.05$ Hz, CH_2 - α -OH), 4.31 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, CH_2 - α -O-C=O), 7.46 (m, Ar-H), 7.88 (m, Ar-H)

4.3.- Instrumentos y métodos de caracterización

4.3.1.- Caracterización espectroscópica y microscópica

La elucidación de las estructuras químicas obtenidas en cada etapa de síntesis se llevó a cabo mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C empleando un espectrómetro Jeol Eclipse de 300 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente. Los espectros de los monómeros, oligómero, polímero y copolímeros sintetizados se encuentran compilados en el apéndice A. Los espectros de absorción UV-vis tanto en solución (CHCl_3 , DMF, THF, tolueno grado espectroscópico, celdas de cuarzo, paso óptico de 1 cm) como en película (vidrio y cuarzo) se adquirieron con un espectrofotómetro Shimadzu 2401 en un rango de 200 a 700 nm de longitud de onda. Con un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B se registraron los espectros de fluorescencia en solución (CHCl_3 grado espectroscópico, celdas de cuarzo) y en película, excitando generalmente a 10 nm por debajo de la longitud máxima de absorción a menos que se indique en el texto otra longitud de onda. Los oligómeros y el homopolímero se estudiaron por técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando áreas selectas de difracción de electrones (SAED) y de alta resolución (HRTEM) de muestras depositadas en rejillas de carbono en un microscopio de emisión de campo FEI-TITAN-300 kV, el cual tiene lentes objetivo-condensador simétrico del tipo S-TWIN (con aberración esférica $C_s = 1.25$ mm). Las imágenes se adquirieron con una cámara CCD.

4.3.1.1.- Determinación de la banda gap óptica

La banda gap óptica se calculó a partir del inicio de las transiciones electrónicas en el espectro de absorción⁶¹ del material aplicando la ecuación de Planck (4.1).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde la banda gap (E_g) representa la brecha energética entre los niveles HOMO y LUMO, h es la constante de Planck equivalente a 4.14×10^{-15} eV·s, c es la velocidad de la luz en el vacío igual a 3×10^8 m/s y λ corresponde a la longitud de onda en metros que se identifica mediante el trazo de una tangente al inicio del espectro de absorción.

4.3.1.2.- Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia en solución

El método comparativo de Williams⁷² es el más utilizado para determinar el rendimiento cuántico en solución, el cual involucra el uso de estándares cuyo rendimiento cuántico (Φ_F) es ya conocido. En nuestro caso, para el estudio de los materiales empleamos como estándar el sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 M que presenta un $\Phi_F = 0.546$ reportado en la literatura⁷³.

Se prepararon soluciones diluídas en cloroformo grado espectroscópico de cada uno de los materiales a evaluar procurando que la absorbancia a la longitud de onda máxima fuese menor a 0.1. Los espectros de fluorescencia se recabaron excitando a 347 nm^[9] para el estándar así como a 10 nm por debajo del pico de máxima absorción para los materiales de estudio con una apertura de *slit* de excitación de 15 y de emisión de 2.5 y una velocidad de barrido de 250 nm/min. La temperatura se mantuvo a 25 ± 0.2 °C empleando un baño de recirculación de agua. El rendimiento cuántico se determinó mediante la relación de las áreas de fluorescencia del estándar y la muestra así como por sus respectivas absorbancias usando la ecuación 4.2.

$$\Phi_F = \Phi_{est} \left(\frac{A_{est} \cdot F_M}{A_M \cdot F_{est}} \right) \cdot \left(\frac{\eta_M}{\eta_{est}} \right)^2 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Comentado [IM9]: generalmente se utiliza el termino fotoluminiscencia cuando se emplea un láser como fuente de excitación y fluorescencia cuando se utiliza la lampara de mercurio

^[9] El rendimiento cuántico del sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 M es constante en un rango de excitación cercano a 350 nm.

Donde los subíndices *est* y *M* se refieren al estándar (sulfato de quinina) y a la solución de la muestra de estudio, respectivamente. Φ_{est} es el rendimiento cuántico del sulfato de quinina (0.546)⁷⁴. *A* corresponde a la absorbancia y *F* es el área integrada bajo el espectro de emisión. η es el índice de refracción del disolvente utilizado, es decir, $\eta_{CHCl_3} = 1.4476$ y $\eta_{H_2SO_4, 0.1 M} = 1.3342$.

4.3.1.3.- Determinación del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película

Las mediciones del rendimiento cuántico en película (η_p) se realizaron siguiendo el método estandarizado⁷⁵ que involucra el uso de una esfera integradora Newport 819-OPT recubierta por un material altamente difusor (típicamente sulfato de bario) que refleja y uniformiza la luz emitida en todas direcciones. Como fuente de excitación se empleó un diodo láser Newport de una longitud de onda de 405 nm y potencia de 40 mW. La luz emitida por el material y reflejada por las paredes de la esfera se recolectó por medio de una fibra óptica conectada a un espectrómetro óptico Newport OSM 400 UV/vis que transforma la radiación detectada en una respuesta óptica desplegada en forma del espectro de fotoluminiscencia del material. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio por medio del centrifugado a partir de una solución de 20 g/L en cloroformo de tal manera que todo el sustrato quedara completamente cubierto por el material a evaluar (ver sección 4.4.3). El procedimiento consistió en hacer una serie de mediciones y coleccionar los respectivos espectros de emisión del láser (referencia) y de la película de estudio (muestra) en tres configuraciones diferentes que se ilustran en el diagrama de la figura 4.1 y que se describen a continuación:

- a) El láser incidiendo sobre la esfera integradora vacía, detectándose únicamente la luz proveniente de esta fuente.
- b) La muestra colocada dentro de la esfera con el láser incidiendo sobre la pared de la esfera.
- c) El láser incidiendo directamente sobre la muestra orientada de tal manera que la luz del láser reflejada en la superficie de la muestra sea dirigida hacia la pared de la esfera.

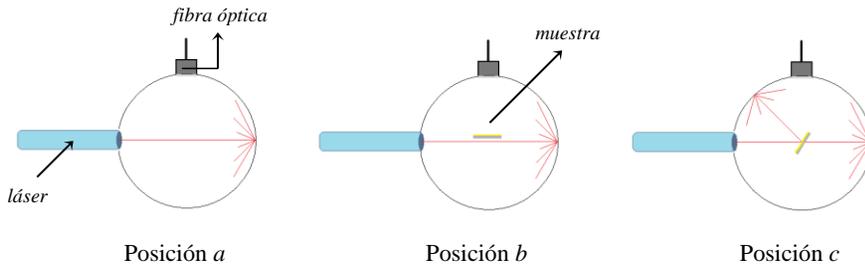


Figura 4.1 Diagrama que ilustra las 3 configuraciones de la esfera integradora requeridas para la medición del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia

Posteriormente, se integró el área bajo la curva de los espectros de fotoluminiscencia de la referencia y de la muestra en las posiciones *a*, *b* y *c*. Aplicando la ecuación 4.4 se calculó la fracción de luz incidente que fue absorbida por la muestra (*A*) considerando aquella que no fue absorbida en las diferentes configuraciones L_b y L_c .

$$A = 1 - \frac{L_c}{L_b} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Donde:

L_c = Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia del láser en posición *c*

L_b = Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia del láser en posición *b*

La intensidad total de luz emitida que denota el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (η_p) fue definida por la luz del láser dispersada y la luz emitida por la muestra después de la absorción en posición *b*, la fracción de luz del láser incidente reflejada, transmitida y absorbida por la muestra así como por la luz emitida por la muestra debido a la absorción de la luz del láser en el experimento en posición *c* según la ecuación 4.5.

$$\eta_p = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Donde:

A = Coeficiente de absorción de la muestra determinado con la ecuación 4.4

L_a = Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia del láser en posición *a*

P_b = Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia de la muestra en posición b

P_c = Área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia de la muestra en posición c

4.3.2.- Caracterización fisicoquímica en el estado sólido

El punto de fusión de los materiales se determinó con un fusiómetro Barnstead/Electrothermal Mel-Temp bajo condiciones ambientales y empleando un capilar. El estudio de las propiedades térmicas de los materiales incluyó el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en donde se utilizó un equipo TA Instrument 2920 Modulated DSC a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno. El estudio termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo con un analizador DuPont Instruments 951 bajo atmósfera inerte en un rango de 30 a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min. De 600 a 800 °C el barrido se realizó con inyección de aire, a excepción de 3BzclstE que se mantuvo en condiciones libres de oxígeno hasta culminar el experimento. Las observaciones por microscopía óptica en luz polarizada (POM) se efectuaron con un microscopio Olympus BH2-UMA equipado con una cámara Hitachi KP-D50 color y una platina de calentamiento programado Mettler FP82HT. Los patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) en función de la temperatura se llevaron a cabo a vacío en un difractómetro Philips X'Pert equipado con un monocromador curvado de grafito usando una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 0.1542 nm operada a 45 kV y 40 mA. El rango de barrido de 2θ fue de 0 a 30° con un paso de 0.02 °/s.

4.3.2.1.- Estudios teóricos

Modelación molecular

La simulación por computadora del arreglo molecular de mínima energía y la determinación de las dimensiones moleculares se realizó con el *software* Spartan '04 optimizando la geometría molecular en el equilibrio a partir de un modelo teórico de mecánica molecular aplicando el algoritmo MMFF.

Metodología de optimización^[10]

La modelación y optimización mediante métodos cuánticos tiene la finalidad de predecir las propiedades espectrales de los sistemas moleculares y aportar herramientas para la interpretación de algunos resultados experimentales. En los cálculos teóricos solamente se consideraron las estructuras moleculares de los oligómeros 3BzclstE y 5BzclstE diseñadas con los sustituyentes colesterilo *i*) de un solo lado (conformación tipo peine) y *ii*) de forma alternada con respecto a la cadena conjugada. El modelado de los oligómeros de mayor tamaño representaba un elevado tiempo de cálculo por lo que no se realizó. La geometría de estas estructuras se optimizó utilizando el método semiempírico AM1 calculándose las respectivas entalpías de formación. Las coordenadas experimentales del monómero benzoato de colesterilo se utilizaron como base para construir las estructuras alternadas y tipo peine del trímero y pentámero. Posteriormente, las coordenadas obtenidas se optimizaron aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT); para reducir el costo computacional, los sustituyentes colesterilo fueron reemplazados por una cadena propílica como se ha hecho en otros trabajos⁴¹. Debido al gran número de electrones involucrados en los cálculos, las optimizaciones se hicieron con el funcional B3LPY con un conjunto de bases mezcladas 6-31G (d) y LANL2DZ (base potencial de núcleo efectivo de un grupo de los Alamos). Para todos los cálculos se utilizó el programa Spartan 04 y el Gaussian 03 B 03⁷⁶. Las coordenadas cartesianas generadas durante el proceso de optimización por DFT se usaron para calcular el estado electrónico excitado a través de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) utilizando como base el funcional híbrido B3LPY/6-31G (d).

4.4.- Elaboración y caracterización de películas

4.4.1.- Tratamiento superficial de sustratos de cuarzo y de ITO

Una etapa clave previa a la depositación de la película orgánica es la limpieza de los sustratos ya que por la simple manipulación y condiciones ambientales pueden ensuciarse y adherírsele partículas de polvo que afectan directamente la calidad morfológica de la película. Para su

^[10] Realizado por Dr. Vladimir García; Universidad Autónoma de Nuevo León

limpieza, las láminas de cuarzo se sumergieron en mezcla sulfo-crómica por 24 h, tratamiento que brinda el carácter hidrofílico a la superficie del sustrato lo que favorece las interacciones entre éste y las moléculas de estudio^{21a}. Una vez cumplido este tiempo, los sustratos se lavaron con abundante agua desionizada y se colocaron en un baño de ultrasonido por 5 minutos, repitiéndose este procedimiento en tres ocasiones. Posteriormente, los sustratos se secaron con aire a presión para eliminar el exceso de agua y finalmente se llevaron a una estufa por 1 hora a 60 °C. Los sustratos de vidrio recubiertos por ITO (resistividad superficial 15-25 Ω/sq, espesor 60-100 nm)^[11] se lavaron frotándolos con una esponja suave y con una solución de detergente “Alconox” preparada a una concentración de 10 g/L en agua. A continuación se lavaron con abundante agua del grifo y se llevaron a un ciclo de 5 minutos en un baño de ultrasonido y por último se enjugaron con agua desionizada y 3 ciclos más de ultrasonido. Para el secado de los sustratos se empleó aire a presión seguido de un periodo de 1 hora en una estufa a 60 °C.

4.4.2.- Depósito de nanopelículas por la técnica de autoensamblaje

Se prepararon soluciones en cloroformo de los oligómeros, polímero y copolímeros en concentraciones de 10, 20, 25 y 30 g/L según sea el caso. Las películas se depositaron mediante la inmersión de los sustratos de cuarzo, ITO ó ITO/PEDOT según corresponda dentro de la solución a una velocidad de 1 mm/s dejándolos sumergidos por 20 minutos para posteriormente secarse a vacío por 1 hora. Para la elaboración de películas multicapa se consideraron 20 minutos de inmersión para la depositación de la primera capa y 10 minutos para las capas sucesivas, secándose a vacío por 1 hora antes de efectuar el siguiente depósito. El equipo utilizado estuvo conformado por el brazo mecánico de un equipo Langmuir-Blodgett KSV 5000 que sujeta el sustrato y permite controlar la velocidad de inmersión/emersión dentro de la solución.

^[11] Datos proporcionados por el fabricante Aldrich.

4.4.3.- Depósito por la técnica de **centrifugado**

Comentado [IM10]: deposición o depositación?

Las pruebas realizadas por *spin coating* se realizaron a partir de las soluciones de los materiales benzoatoetilenilo en cloroformo a una concentración de 10 g/L aplicando una velocidad de centrifugado de 1000 rpm y con un tiempo de centrifugado de 45 s en un Spin processor modelo WS-400B-6NPP-LITE marca Laurell Technologies.

4.4.4.- Tratamiento superficial de sustratos de ITO previo al depósito de la capa de PEDOT

Los sustratos de vidrio recubiertos por una capa de ITO adquiridos en la casa comercial Aldrich se cortaron en piezas de acuerdo al área requerida para cada experimento en particular y se lavaron como se describió anteriormente. Después del lavado con el detergente se dejaron en metanol por 4 días para asegurar la generación de la superficie hidrófila afín al PEDOT. El poli (3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno)-poliestirensulfonato (PEDOT:PSS) suministrado por la casa comercial Aldrich se encuentra disperso en agua al 2.8 % en peso con una composición aproximada de 0.14 % de PEDOT y 2.6 % de PSS y una conductividad de alrededor de 10^{-5} S/cm. Para obtener una película con un espesor de 20 nm se preparó una solución de PEDOT:PSS al 15 % en volumen en agua. El sustrato se sumergió dentro de la solución por espacio de 20 minutos para posteriormente secarse al aire por 30 minutos. Para eliminar los remanentes de humedad se secaron a vacío por 24 horas para posteriormente ser empleados en la depositación de la película del material conjugado siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en la sección 4.4.2.

4.4.5.- Caracterización morfológica y superficial de películas

El estudio morfológico de películas depositadas por centrifugado se llevó a cabo de forma preliminar empleando un microscopio láser confocal de barrido (LSCM) Carl-Zeiss LSM Pascal 5 con un objetivo de 20x. La topografía de las películas a nivel nanométrico se evaluó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) empleando un equipo Digital Instruments 3100 en la modalidad de *tapping* analizando áreas de 25 y 625 μm^2 . El espesor de las películas

depositadas sobre sustratos de cuarzo se determinó en primera instancia empleando un perfilómetro Veeco Dektak 6M Stylus con una longitud de barrido de 1000 μm aplicando una fuerza del estilete de 2 mg. Con los resultados obtenidos por perfilometría fue posible determinar el coeficiente de extinción molar en estado sólido (ϵ_{pel}) de los oligómeros, polímero y copolímeros de estudio mediante espectroscopia UV-vis adaptando la ecuación de Lambert-Beer (ecuación 4.3) donde se relaciona la absorbancia (A) y el espesor (d) obtenido.

$$A = \epsilon_{\text{pel}} d \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Una vez que se cuenta con el valor de ϵ para cada material, la determinación del espesor de aquellas películas preparadas posteriormente se realizó por medio de los espectros de UV-vis y aplicando únicamente la ecuación antes mencionada.

4.4.6.- Orientación molecular inducida por fricción

Las películas de los oligómeros, polímero y copolímeros de tipo colesterilbenzoatoetileno sometidas a un proceso de orientación molecular inducida por medios mecánicos se depositaron sobre sustratos de cuarzo a partir de soluciones de concentración de 20 g/L empleando la técnica de autoensamblaje. Para llevar a cabo estas pruebas se utilizó un equipo conformado por una placa metálica deslizante (carro) provista de un sistema de calentamiento sobre la cual se coloca la película, así mismo cuenta con un rodillo estático recubierto por un tejido sintético de poliéster al que se le aplica un peso determinado para favorecer el contacto directo entre la tela y la película orgánica. Los parámetros de prueba se dividieron en dos etapas para simplificar los experimentos, tal y como se describe a continuación:

Primera etapa:

- Temperatura de calentamiento de la película: 37, 60, 90, 125, 140 °C
- Número de deslizamientos del tejido sobre la película: 1, 2 y 3

Segunda etapa:

- Tipo de tejido: Poliéster, clasificado de acuerdo a su textura en T1, áspero y de fibras largas y gruesas; T2, suave con fibras cortas y finas.
- Peso aplicado: 2800, 3200, 4000 y 6850 g

- Velocidad de avance del carro: 2, 4 y 10 mm/s

El grado de orientación molecular alcanzado se estimó mediante espectroscopia de UV-vis y fluorescencia en luz polarizada a través de la determinación del coeficiente de dicroísmo (Rd) utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 2401 y un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50, ambos equipados con polarizadores. El dicroísmo en absorción Rd_{ab} (ecuación 4.6) se determinó por la relación entre la absorbancia a la longitud de onda máxima mostrada en polarización paralela ($A_{//}$) y en perpendicular (A_{\perp}) relativa a la dirección de aplicación de la fricción.

$$Rd_{ab} = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

De la misma manera, el coeficiente de dicroísmo en emisión (Rd_{em}) estuvo definido por la relación entre la intensidad de fluorescencia a λ_{max} polarizada a 0° ($I_{//}$) y a 90° (I_{\perp}) con respecto a la trayectoria del tratamiento, tal y como se muestra en la ecuación 4.7.

$$Rd_{em} = \frac{I_{//}}{I_{\perp}} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Señales de orientación molecular son observadas cuando $A_{//} > A_{\perp}$ dando como resultado coeficientes de dicroísmo mayores a la unidad. Los patrones morfológicos generados por la fricción sobre la película orgánica se captaron a través de una cámara Hitachi KP-D50 a color adaptada a un microscopio óptico Olympus BH2-UMA con un objetivo de 20x en luz polarizada.

4.4.6.1.- Elaboración de películas de poliimina orientadas por fricción

Una opción alterna para promover la orientación molecular consistió en utilizar como plantilla una película preorientada sobre la cual fuera depositado el material luminiscente bajo estudio. Con este propósito se empleó una poliimina lineal denominada PI6 (figura 4.2)

sintetizada previamente con la cual se preparó una solución en cloroformo a una concentración de 4 g/L⁷⁷.

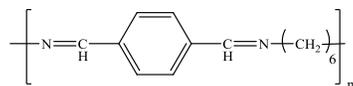


Figura 4.2 Estructura química de la poliimina usada como patrón de orientación del compuesto conjugado

El material se depositó por centrifugado sobre sustratos de cuarzo a una velocidad de 1000 rpm durante 45 s. El tratamiento por fricción consistió en la aplicación de un peso equivalente a 2800 g a una velocidad de avance del carro de 2 mm/s considerándose 3 deslizamientos del tejido sobre la película a una temperatura de 60 °C. El grado de orientación molecular alcanzado se determinó por el coeficiente de dicroísmo en absorción siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El material benzoatoetilenilo se depositó sobre la película preorientada de PI6 tanto por centrifugado como por autoensamblaje utilizando una solución de 20 g/L en tetrahidrofurano. Las depositaciones por centrifugado se realizaron a una velocidad de 1000 rpm durante 60 segundos, por su parte, aquellas hechas por autoensamblaje se llevaron a cabo a una velocidad de inmersión/emersión de 1 mm/s permaneciendo el sustrato dentro de la solución por 5 minutos.

4.4.6.2.- Tratamiento térmico (*annealing*)

Se diseñó una serie de pruebas destinadas a evaluar el efecto de un tratamiento térmico sobre el grado de dicroísmo de películas de 7BzclstE depositadas sobre sustratos de cuarzo y poliimina PI6 alineada. Una vez que la película del oligómero benzoatoetilenilo se trató con dos deslizamientos del tejido T2 con un peso aplicado de 2800 g a una velocidad de 10 mm/s ó en su defecto depositada sobre la capa preorientada de poliimina, se le aplicó un ciclo de calentamiento a 140 °C durante 1 hora y posteriormente se colocó sobre una superficie con hielo, midiéndose el *Rd* obtenido antes y después del calentamiento.

4.4.7.- Elaboración y caracterización de películas Langmuir-Blodgett

4.4.7.1.- Tratamiento superficial de los sustratos de cuarzo

Antes de realizar la transferencia de la película LB, los sustratos fueron expuestos a un tratamiento de limpieza y remoción de impurezas para generar una superficie hidrófila. Este procedimiento consistió en la inmersión de los sustratos en mezcla sulfo-crómica por 4 días. Posteriormente, estos sustratos se lavaron con abundante agua desionizada y se colocaron en un baño de ultrasonido por 5 minutos, repitiéndose este procedimiento tres veces más. Finalmente se secaron con aire a presión y luego en una estufa a 60°C durante 1 hora.

4.4.7.2.- Elaboración y caracterización óptica de películas LB

Para la elaboración de las películas Langmuir-Blodgett se utilizaron como moléculas anfifílicas el copolímero BzclstBzC9OH y el polímero *n*BzC9OH a partir de los cuales se prepararon las soluciones en cloroformo a concentraciones de 2 y 4.5 g/L, respectivamente. El equipo Langmuir-Blodgett KSV 5000 compuesto por una cuba de teflón, una balanza con un plato Wihelmy, un sistema de compresión y un sistema de depositación de película fue controlado por el *software* KSV Instruments que recolectó los datos arrojados por cada experimento. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (~ 23 °C), 30 y 40 °C. Un volumen determinado de la solución del copolímero BzclstBzC9OH o del polímero *n*BzC9OH según sea el caso, se esparció sobre la subfase de agua ultrapura utilizando una microjeringa, procurando un ambiente limpio libre de polvo que pudiera contaminar la película Langmuir. El agua ultrapura ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega$) se obtuvo a partir de un sistema de ultrapurificación Nanopure Diamond de Barnstead. Por un periodo de 15 minutos se dejó que la película Langmuir alcanzara el equilibrio para luego proceder con el calentamiento de la subfase hasta alcanzar la temperatura deseada. Una vez adquirida y controlada dicha temperatura, la monocapa se comprimió de forma simétrica a una velocidad constante de 3 mm/min. El método del plato Wihelmy se utilizó para medir los cambios en la presión superficial. Cuando la presión superficial apropiada –antes del colapso- fuera alcanzada se dio paso a la transferencia iniciándose por debajo de la interfase agua-aire a una velocidad de ascenso de 5

mm/min. La película LB se secó a vacío por 1 hora antes de la siguiente transferencia. En la tabla 4.1 se resumen los parámetros experimentales tales como el volumen esparcido de solución, la presión superficial de transferencia y la temperatura a la cual se llevaron a cabo cada una de las pruebas. Las velocidades de compresión y ascenso del sustrato permanecieron constantes. La transferencia de la monocapa al sustrato se monitoreó mediante espectroscopia de UV-vis analizando el valor de la absorbancia a la longitud máxima de absorción con respecto al número de capas LB transferidas empleando un espectrofotómetro Shimadzu 2401 en un rango de 200 a 700 nm.

Tabla 4.1 Parámetros experimentales para la transferencia de películas LB

Molécula	Condiciones experimentales					
	23 °C		30 °C		40 °C	
	Volumen (μL)	Presión superficial (mN/m)	Volumen (μL)	Presión superficial (mN/m)	Volumen (μL)	Presión superficial (mN/m)
BzclstBzC9OH	60	23	38	19	31	20
nBzC9OH	100	22	70	21	70	23

4.4.8.- Caracterización eléctrica de películas

La resistencia (R) de los materiales en película depositados sobre sustratos de vidrio se determinó por el método de cuatro puntos utilizando electrodos de plata y aplicando una diferencia de potencial constante de 1 V suministrado por un electrómetro Keithley 6517 A. Para obtener la resistividad intrínseca (ρ) del material en $\Omega\cdot\text{cm}$ se consideró la componente volumétrica de la muestra por lo cual la resistencia (R) se multiplicó por el espesor de la película (d) en centímetros determinado por perfilometría (ecuación 4.8).

$$\rho = R * d$$

Ecuación 4.8

Finalmente, la conductividad eléctrica (σ) expresada en S/cm se calculó a través del inverso de la resistividad (ρ) según la ecuación 4.9:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

4.4.9.- Caracterización electroquímica en película

La determinación de los potenciales de oxidación (E_{ox}) y reducción (E_{red}) por voltametría cíclica se llevó a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato ACM Gill AC provisto de un sistema de tres electrodos: un electrodo de referencia de calomel saturado (Hg/Hg_2Cl_2), un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de trabajo compuesto por la película del material a evaluar depositada por autoensamblaje sobre un sustrato conductor de ITO a partir de una solución de 20 g/L en cloroformo. El electrolito utilizado fue una solución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutil amonio en acetonitrilo secado con hidruro de sodio y recién destilado. Las pruebas se realizaron bajo atmósfera inerte a una velocidad de barrido de 50 mV/s y una ventana electroquímica de 3000 a -3000 mV obteniéndose por separado los voltagramas en dirección catódica y anódica. La banda gap electroquímica ($E_{g_{elect}}$) se calculó con los potenciales de oxidación y reducción de acuerdo a la ecuación 4.10.

$$E_{g_{elect}} = E_{ox} - E_{red} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

Los niveles de energía HOMO y LUMO se estimaron a partir de los potenciales de oxidación y reducción del material de estudio usando como estándar interno el nivel de energía del ferroceno en el vacío equivalente a 4.8 eV⁷⁸ tal y como se presenta en el conjunto de ecuaciones 4.11.

$$\begin{aligned} \text{HOMO} &= - [E_{ox} + 4.8 \text{ eV}] \\ \text{LUMO} &= - [E_{red} + 4.8 \text{ eV}] \end{aligned} \quad \text{Ecuaciones 4.11}$$

A partir de estos valores también fue posible calcular la banda gap electroquímica (ecuación 4.12):

$$E_{\text{glect}} = \text{LUMO} - \text{HOMO} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

4.5.- Elaboración y caracterización de diodos electroluminiscentes orgánicos

4.5.1.- Diseño y tratamiento de la superficie de ITO

La etapa inicial en la construcción de un diodo electroluminiscente la constituye la litografía del ánodo de ITO. Con este fin se cortaron piezas de 2.5 x 1.8 cm a las cuales se les realizó un proceso litográfico con la finalidad de obtener cuatro zonas de prueba en una misma pieza. La litografía consistió primeramente en crear el diseño deseado sobre la superficie del ITO protegiendo aquellas zonas de interés (áreas sombreadas) como se muestra en la figura 4.3. Enseguida el sustrato se sumergió en una solución ácida caliente (~ 55 °C) para eliminar el recubrimiento de ITO de las zonas no deseadas (áreas en blanco). Los sustratos se lavaron con abundante agua desionizada y se secaron con aire a presión verificándose con un multímetro si efectivamente existía aislamiento eléctrico entre cada una de las zonas de prueba.

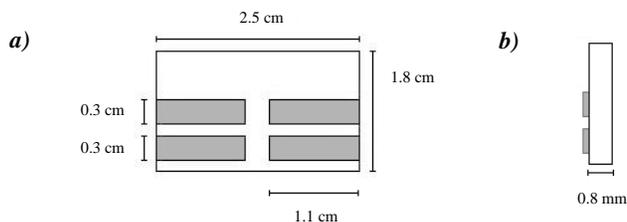


Figura 4.3 Diseño litográfico utilizado en los diodos electroluminiscentes: **a)** vista frontal, **b)** vista lateral

Para eliminar las trazas de grasa y contaminantes adheridos a la superficie de las láminas se sumergieron en hexanos y posteriormente en cloroformo en un baño de ultrasonido por periodos de 5 minutos con cada disolvente. A continuación, los sustratos se frotaron con una esponja suave y una solución de detergente “Alconox” a 10 g/L y se llevaron a una sesión de ultrasonido de 5 minutos. Al cabo de este tiempo se lavaron con agua desionizada y se les

aplicaron 3 ciclos más de ultrasonido. Finalmente se secaron con aire a presión y se llevaron a una estufa a 60 °C por 1 hora. En el caso de los sustratos usados para la construcción de diodos multicapa, después del lavado con el detergente se dejaron sumergidos en metanol por 4 días para asegurar la generación de la superficie hidrófila requerida para la deposición de la capa transportadora de huecos.

4.5.2.- Depósito de la capa transportadora de huecos

El poli (3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno)-poliestirensulfonato (PEDOT:PSS) fue elegido para depositarse sobre el ánodo como capa moduladora de inyección de huecos en los diodos multicapa. Una película con un espesor de 20 nm se depositó por autoensamblaje sobre el sustrato de ITO con litografía y tratado con metanol a partir de una solución de PEDOT:PSS al 15 % en volumen en agua mediante la inmersión del sustrato dentro de la solución por espacio de 20 minutos para posteriormente secarse al aire por 30 minutos. Para eliminar los remanentes de humedad se secó a vacío por 24 horas para posteriormente ser llevado a la deposición de la película orgánica luminiscente.

4.5.3.- Depósito de la película orgánica emisora

Primeramente se prepararon las soluciones en cloroformo a una concentración de 20 g/L de cada uno de los oligómeros, polímero y copolímeros evaluados en este trabajo de tesis. El sustrato prediseñado, lavado y en casos específicos cubierto con la película de PEDOT:PSS se sujetó al brazo mecánico de un equipo Langmuir-Blodgett y se sumergió dentro de la respectiva solución a una velocidad de 1 mm/s dejándose en su interior por un lapso de 20 minutos para el depósito por autoensamblaje de la capa del material fenilnetinilénico. A continuación, la película se secó a vacío al menos por 1 hora antes de iniciar la deposición del cátodo para evitar su contaminación así como para eliminar el solvente residual o alguna traza de humedad que pudiera afectar el desempeño del diodo.

4.5.4.- Depósito del cátodo metálico

La etapa final de la construcción del diodo es la depositación del cátodo. El electrodo de aluminio se depositó por evaporación a alto vacío usando una evaporadora Intercovamex TE18P. El proceso de evaporación se llevó a cabo bajo una presión de vacío de 2×10^{-5} Torr a una velocidad de depositación de $\sim 2.5 \text{ \AA/s}$ hasta alcanzar un espesor de 100 nm.

4.5.5.- Caracterización eléctrica y electroluminiscente

Para evaluar el comportamiento de los diodos electroluminiscentes se llevaron a cabo las mediciones correspondientes para obtener los perfiles de corriente-voltaje (I vs V) y luminancia-voltaje (L vs V) a partir de los cuales se dedujeron algunos parámetros relevantes como el voltaje de encendido, la eficiencia externa de electroluminiscencia y la luminancia máxima que nos hablan del desempeño que muestra el dispositivo. Todas estas mediciones se llevaron a cabo en una cámara de humedad y atmósfera controlada, las terminales positiva y negativa se conectaron a un electrómetro Keithley 6517 A encargado de suministrarle al diodo un potencial de 0 a 25 V en intervalos de 0.2 V con lo cual se obtuvo el perfil de I vs V mientras que de forma paralela un fotodetector Newport 918 UV conectado a un medidor de potencia óptica Newport 1930 C fue el encargado de recolectar el flujo radiante (ϕ_R) emitido por el dispositivo en función del voltaje aplicado. Con los datos de flujo radiante fue posible calcular la luminancia o brillo (L) que exhibió el dispositivo aplicando la ecuación 4.13. El área activa de los diodos electroluminiscentes fue de 0.18 cm^2 .

$$L = \frac{\phi_R \cdot V_\lambda \cdot 683 \text{ lm/W}}{s \cdot w} \quad \text{Ecuación 4.13}$$

Donde:

ϕ_R = Flujo radiante en W

V_λ = Factor de sensibilidad fotópica relativa a 555 nm equivalente a 0.99985

683 lm/W = Factor de conversión de parámetros radiométricos a fotométricos

s = Área de emisión del diodo en m^2

w = Ángulo sólido equivalente a 1 sr

El rendimiento cuántico externo de electroluminiscencia (η_{EL}) referente al número de fotones emitidos por el dispositivo en relación al número de electrones inyectados se calculó a partir de los datos obtenidos de flujo radiante y corriente a través de la ecuación 4.14.

$$\eta_{EL} = \frac{e \cdot \lambda_{em} \cdot m}{h \cdot c} \quad \text{Ecuación 4.14}$$

Donde:

e = Energía de un electrón equivalente a 1 eV

λ_{em} = Longitud máxima de emisión en película de la molécula de estudio expresada en nm

m = Pendiente del gráfico de densidad de radiación en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ contra densidad de corriente en mA/cm^2

h = Constante de Planck equivalente a $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

c = Velocidad de la luz en el vacío equivalente a $3 \times 10^{17} \text{ nm/s}$

4.5.5.1.- Cálculo de las barreras de energía para la inyección de cargas

Las barreras energéticas que tienen que ser superadas para la inyección de huecos (ΔE_h) y electrones (ΔE_e) en un diodo electroluminiscente orgánico están delimitadas por las funciones de trabajo de los materiales que se utilizan como electrodos así como por los niveles HOMO y LUMO del material emisor. Tales barreras se estimaron con las ecuaciones 4.15. Los electrodos usados en los diodos elaborados en esta tesis presentan un función de trabajo de 4.8 eV para el ITO y 4.3 eV para el aluminio.

$$\begin{aligned} \Delta E_h &= | \text{HOMO} - \text{función de trabajo del ánodo} | & \text{Ecuaciones 4.15} \\ \Delta E_e &= | \text{Función de trabajo del cátodo} - \text{LUMO} | \end{aligned}$$

En los casos donde se evaluaron diodos electroluminiscentes construidos en una configuración multicapa se consideró la función de trabajo de la capa transportadora de huecos compuesta por PEDOT ($\phi=5.2 \text{ eV}$) para el cálculo de ΔE_h como se muestra en la ecuación 4.16.

$$\Delta E_h = | \text{HOMO} - \text{función de trabajo del PEDOT} | \quad \text{Ecuación 4.16}$$

V

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1.- Introducción

La familia de oligómeros compuesta por el trímero (3BzclstE), pentámero (5BzclstE) y heptámero (7BzclstE) con terminación en yodo y el heptámero terminado en hidrógeno (7BzclstE-H) de tipo colesterilbenzoatoetinileno que fueron objeto de estudio de este trabajo de investigación se presentan en la figura 5.1. Así mismo, en la figura 5.2 se muestra el grupo de polímeros benzoatoetinileno conformado por el homopolímero (*n*BzclstE) homólogo a la serie de oligómeros (*n*BzclstE), el homopolímero 9-nonanol benzoatoetinileno (*n*BzC9OH) así como los dos copolímeros alternados; uno portador de grupos colesterilo y cadenas alquílicas (BzclstBzC9OH) y el otro conformado por un colesterilbenzoatoetinileno alternado con una unidad fenilénica sin sustituir (FeBzclst). Su síntesis descrita en la parte experimental de este documento, se basa en el acoplamiento catalizado por especies de paladio cero-valente entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal conocido como acoplamiento de Sonogashira-Heck, reacción que se ha convertido en una herramienta poderosa para la formación de enlaces C-C en la síntesis de acetilenos internos.

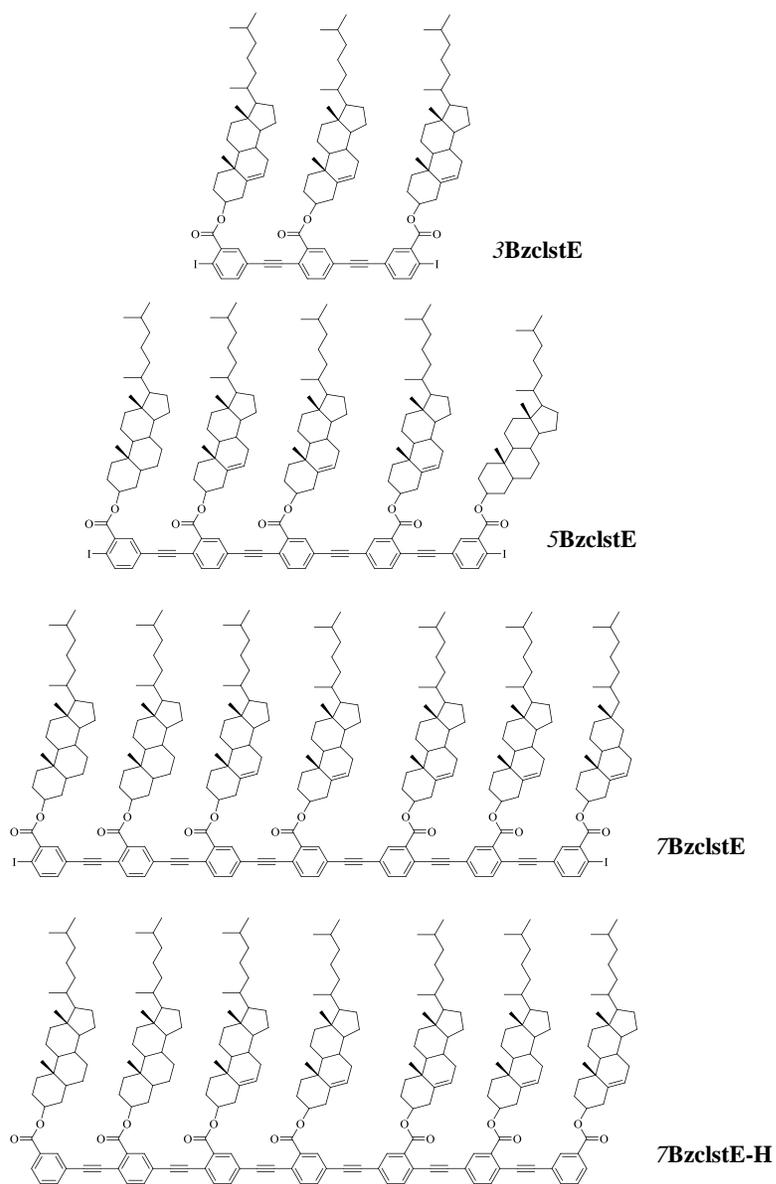


Figura 5.1 Estructuras químicas de los oligómeros colessterilbenzoatoetilenos estudiados en esta tesis

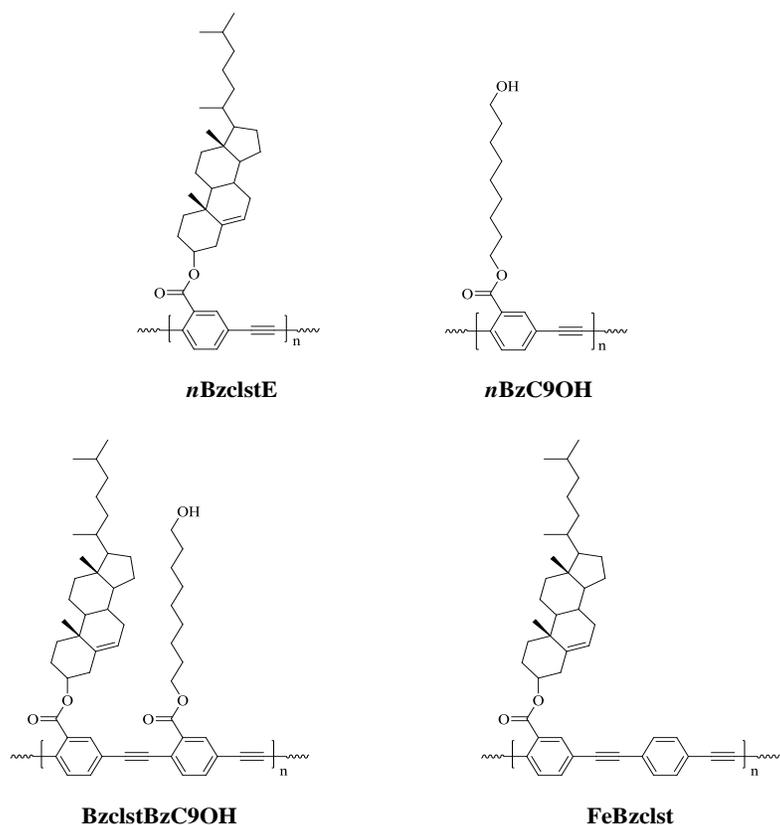


Figura 5.2 Estructuras químicas de los polímeros y copolímeros colessterilbenzoatoetnileno estudiados en esta tesis

Los diversos trabajos de investigación reportados en la literatura respaldan las atractivas propiedades optoelectrónicas de los oligómeros y polímeros conjugados de tipo benzoatoetnileno y su potencial aplicación como capa activa en diodos electroluminiscentes orgánicos. Sin embargo, el incluir en su estructura un sustituyente mesogénico como el colesterol surge de la idea de promover un arreglo supramolecular ordenado del esqueleto conjugado que a su vez pudiera contribuir a la alineación unidireccional de la molécula de manera espontánea o inducida por medios mecánicos que junto con la capacidad de emisión de luz al aplicarle un campo eléctrico permitiría obtener un novedoso sistema con propiedades

electroluminiscentes y de cristal líquido. El hecho de incluir dos copolímeros en este trabajo se realizó con la finalidad de complementar los estudios referentes a la familia de oligómeros y en este sentido analizar la participación del grupo colesterilo en la organización supramolecular y determinar si el arreglo mostrado por la serie de oligómeros y el homopolímero se mantenía inalterado al alternar la sustitución o incorporar otro grupo lateral como la cadena alquílica de 9 unidades metilénicas, y al mismo tiempo el copolímero BzclstBzC9OH podría ser aprovechado posteriormente para elaborar películas Langmuir Blodgett junto con el homopolímero *n*BzC9OH.

Bajo este contexto, a lo largo de esta sección se presenta el estudio de las propiedades estructurales con las que se demuestra el comportamiento mesomórfico de los oligómeros, polímero y un copolímero colesterilbenzoatoetnileno deducido por difracción de rayos X y corroborado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Así mismo, se presenta la caracterización óptica evaluándose los aspectos relacionados al sustituyente lateral y los átomos terminales y su efecto en las propiedades optoelectrónicas y fotofísicas intrínsecas de los materiales.

5.2.- Caracterización fisicoquímica

5.2.1.- Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los oligómeros, polímero y copolímeros de tipo colesterilbenzoatoetnileno se investigaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica en luz polarizada (POM) mientras que el análisis estructural a nivel supramolecular se llevó a cabo por difracción de rayos X (XRD) en polvo en función de la temperatura.

El análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno se llevó a cabo con la finalidad de determinar la temperatura de degradación de los materiales y posteriormente precisar los rangos de temperatura en los cuales fuera factible realizar los estudios por DSC. En este sentido, el TGA mostró que todos los materiales presentan una alta estabilidad térmica para

aplicaciones en el área de optoelectrónica que evita la degradación de la capa emisora durante el calentamiento inducido por el flujo de corriente eléctrica durante la operación de un diodo electroluminiscente⁷⁹. Los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE y 7BzclstE exhibieron una pérdida en peso de tan sólo 2 % hasta los 240 °C, por su parte, el análisis termogravimétrico del heptámero con terminación en hidrógeno 7BzclstE-H reveló una temperatura inicial de degradación de 160 °C, valor mucho menor al mostrado cuando el oligómero termina en yodo. Este resultado sugiere que el yodo en particular imparte estabilidad térmica a la molécula debido a la mayor fuerza del enlace C-I (figura 5.3).

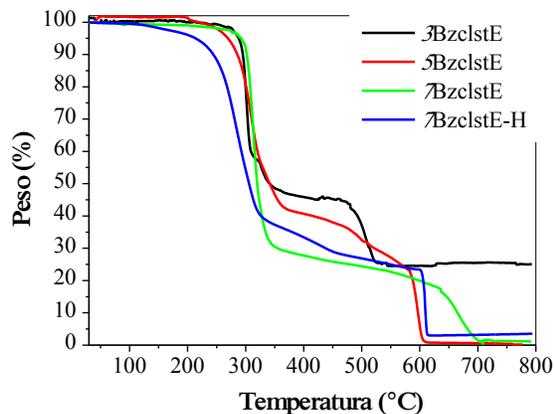


Figura 5.3 Análisis termogravimétrico de los oligómeros colesterilbenzoatoetilenilo

Es de resaltar que los oligómeros mostraron una mayor estabilidad térmica que el polímero homólogo *n*BzclstE ya que para este último su degradación dió inicio a 120 °C con una pérdida en peso del 48 %, sin embargo éste presenta el mismo comportamiento que otros polímeros de tipo fenilnetinileno³² y que es atribuido a monómero residual, fracciones de bajo peso molecular así como a disolvente residual. Los copolímeros se mantuvieron estables hasta alcanzar los 160 °C, después empezó paulatinamente la pérdida en peso que fue más pronunciada para el FeBzclst (figura 5.4). En la tabla 5.1 se presentan de forma resumida los datos principales arrojados por el análisis termogravimétrico. Para todos los materiales la primera etapa de degradación se caracterizó por una caída abrupta de la pérdida en peso que se

atribuye a la descomposición de los sustituyentes como el colesterilo⁸⁰ y cadenas alquílicas⁸¹. Esta pérdida fue de 42, 57, 69 y 59 % para los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y 7BzclstE-H, mientras que para los copolímeros BzclstBzC9OH y FeBzclst fue de alrededor del 30 %. La segunda etapa de degradación se presentó entre los 400-600 °C, la cual se atribuye a la descomposición del esqueleto fenilenoetilénico. Cabe señalar que el copolímero FeBzclst presentó la menor pérdida a 600 °C, comportamiento que se presume está relacionado con la presencia de un menor número de cadenas hidrocarbonadas sustituidas sobre esqueleto aromático, lo cual brinda una mayor estabilidad al material.

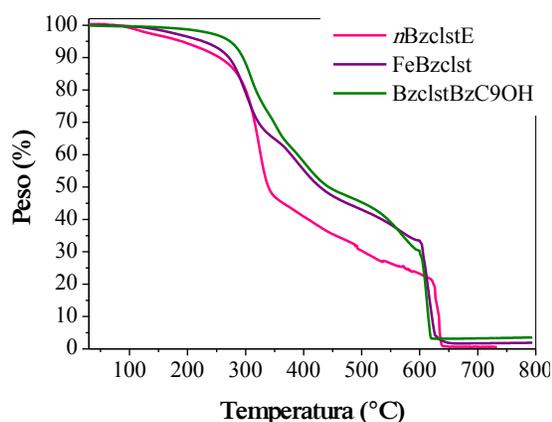


Figura 5.4 Análisis termogravimétrico del homopolímero y los copolímeros

Al inyectar un flujo de aire durante el barrido entre 600 y 800 °C observamos claramente como el oxígeno acelera súbitamente la degradación de los grupos acetilénicos pues se alcanza la degradación total del material consiguiéndose un peso residual de 1-3 %, en contraste, el 3BzclstE que se mantuvo bajo atmósfera inerte durante el transcurso completo del barrido mostró un remanente constante del 25 % (figura 5.3).

Los análisis por DSC se emplearon para identificar las temperaturas de transición de fase y sus respectivas entalpías, datos que se encuentran resumidos en la tabla 5.2. El termograma del primer ciclo de calentamiento del monómero 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**II**) mostró un pico endotérmico a 149 °C (61.54 J/g) asociado en una primera instancia a la transición de

sólido cristalino a un fluido isotrópico, así mismo, durante el segundo ciclo de calentamiento se detectó un pico exotérmico a 73 °C (-37.06 J/g) que se atribuyó a un proceso de cristalización antes del fundido acompañado de la misma transición a 149 °C con una entalpía similar (figura 5.5a). Bajo el microscopio óptico en luz polarizada se corroboró que durante calentamiento se presentaba una transición líquido cristalina termotrópica hacia una mesofase colestérica con una textura típica tipo *oily streaks* mostrada en la fotografía 5.5b; en este caso en particular, la textura se desarrolla en un intervalo de temperatura muy estrecho de sólo 5 °C entre 165-170 °C pues desaparece rápidamente para convertirse en una fase isotrópica.

Tabla 5.1 Características térmicas determinadas por TGA

Molécula	Inicio de la degradación (°C)	Pérdida en peso Primera etapa de degradación (%)	Pérdida en peso a 600°C (%)
3BzclstE	276	42	75
5BzclstE	250	57	94
7BzclstE	256	69	80
7BzclstE-H	166	59	77
nBzclstE	123	52	77
FeBzclst	164	32	67
BzclstBzC9OH	226	23	70

En general, el análisis por DSC mostró que todas las moléculas de mayor peso molecular exhiben un comportamiento similar en el sentido que solo presentan transiciones de tipo endotérmico y no cristalizan. En la figura 5.6 se presentan los termogramas obtenidos durante este primer ciclo de calentamiento para los oligómeros y el homopolímero *nBzclstE*. El trímero *3BzclstE* presenta un termograma conformado por una primera transición a 137 °C con una energía de fusión equivalente a 2.83 J/g, sin embargo una segunda transición bastante amplia se observa entre 152 y 207 °C con una entalpía de 13.5 J/g. La transición de *5BzclstE* que se observa a 188 °C le corresponde una entalpía de 36.94 J/g mientras que el pico ubicado a 239 °C mostró una $\Delta H=8.52$ J/g. En lo que respecta a *7BzclstE* dichas transiciones se

observaron por encima de los 150 °C pero con una entalpía mucho mayor equivalente a 58.08 y 92.9 J/g.

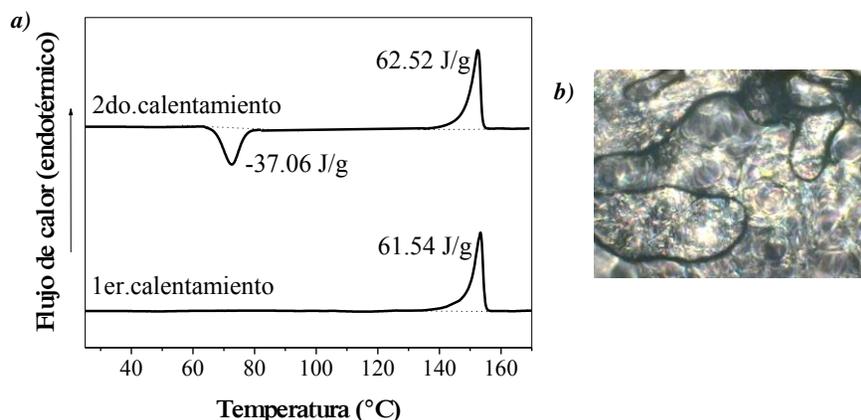


Figura 5.5 a) Termograma de DSC del monómero 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**II**);
b) Textura colestérica de tipo oily streaks mostrada por el monómero (**II**) a 165-170 °C

Las observaciones por microscopía óptica en luz polarizada de los oligómeros y el homopolímero no revelaron la presencia de alguna textura reportada en la literatura o que al menos fuera similar a la mostrada por el monómero (**II**) por lo que fue difícil determinar la naturaleza de las transiciones. Así mismo, asignar los picos de fusión tanto con las cadenas de colesterilos o con la parte rígida conjugada fue difícil debido principalmente a que en este tipo de moléculas existen fuertes interacciones π - π intermoleculares. Por lo tanto, sólo nos fue posible percibir por POM y mediante un fusiómetro convencional que en el rango de temperatura correspondiente a la segunda endoterma el material comienza a ser parcialmente fluido. Sin embargo, también es importante mencionar que en el caso del 5BzclstE y particularmente del 7BzclstE, la segunda transición coincide con el inicio de la descomposición térmica, proceso que puede contribuir ya sea por la oxidación y/o entrecruzamiento entre cadenas y que se ve reflejado en el ensanchamiento del pico. De hecho por POM se observa que a temperatura de 240 °C, ambos materiales sufren un drástico cambio de color a café oscuro, señal inequívoca de degradación.

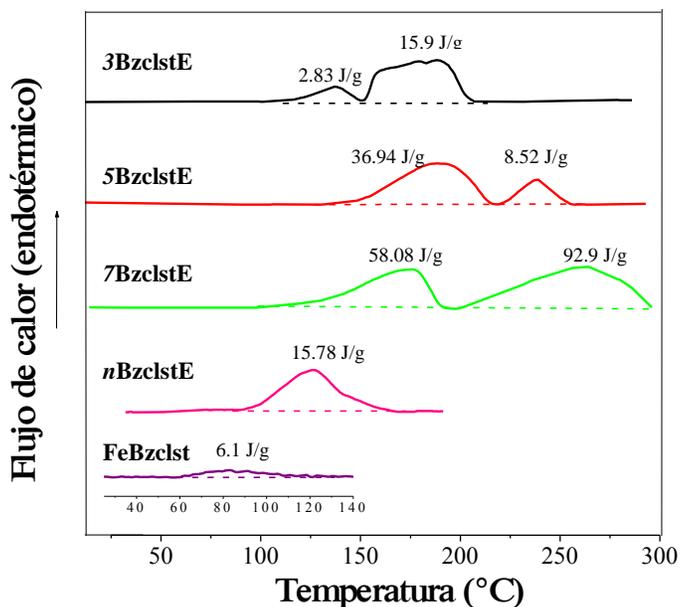


Figura 5.6 Termogramas de DSC del primer ciclo de calentamiento a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno de la serie de oligómeros, homopolímero y copolímero colesterilbenzoatoetileno

En lo que respecta al polímero y copolímeros, *n*BzclstE y FeBzclstE exhibieron una endoterma localizada a 126 °C ($\Delta H = 15.78$ J/g) y 83°C ($\Delta H = 6.1$ J/g), respectivamente, y creemos que los bajos valores de entalpía se deben principalmente a las transiciones de los segmentos de bajo peso molecular, mientras que el copolímero BzclstBzC9OH no mostró indicios de alguna transición probablemente asociado a la formación de aglomerados infusibles generados por las fuertes interacciones intermoleculares e incluso la descomposición térmica aparece antes de la fusión como fue observado por POM.

Tabla 5.2 Características térmicas de los materiales determinadas por DSC

Molécula	Temperatura de transición (°C)	Entalpía de transición (J/g)
11	73	-37.06
	149	62.52
3BzclstE	137	2.83
	179	15.9
5BzclstE	188	36.94
	239	8.52
7BzclstE	175	58.08
	264	92.9
nBzclstE	126	15.78
FeBzclst	83	6.1

5.2.2.- Organización supramolecular en estado sólido

Los estudios por difracción de rayos X en polvo se llevaron a cabo con la finalidad de obtener información detallada acerca del arreglo a nivel supramolecular de los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetileno. En forma general, los patrones de difracción en función de la temperatura mostraron que la familia de oligómeros presenta un arreglo ordenado característico de un comportamiento líquido cristalino al observarse un pico en la región de los ángulos bajos asociado a un arreglo lamelar acompañado por dos bandas difusas correspondientes al espaciamiento entre los grupos sustituyentes y las interacciones π - π entre anillos aromáticos. Si analizamos el difractograma del 3BzclstE a 25 °C (figura 5.7) observamos que en ángulos bajos se presenta un pico estrecho centrado en 2.05° al cual de acuerdo a la ley de Bragg le corresponde una distancia interplanar $d=43 \text{ \AA}$, lo que sugiere la existencia de un orden lamelar estructurado en bicapas con los grupos colesterilo orientados en

dirección opuesta, como es representado por el modelo de la figura 5.8. Este modelo concuerda bien con las dimensiones determinadas por simulación molecular que indican que la distancia de extremo a extremo de una molécula en su forma más extendida (fenilcolesterilo) es la mitad de lo encontrado por rayos X (21.5 Å). En la región de los ángulos amplios, entre 15 y 18° de 2θ y correspondiente a una periodicidad promedio aproximada de 5.5 Å se observa una banda difusa asignada al espacio promedio existente entre los grupos colesterilo. En esta misma región se distingue otra banda de muy baja intensidad alrededor de $2\theta = 24^\circ$ indicativa de la existencia de interacciones de tipo π - π entre anillos aromáticos que son características de estos sistemas fenilenoetileno y que se presentan aún cuando el grupo colesterilo representa un gran impedimento estérico.

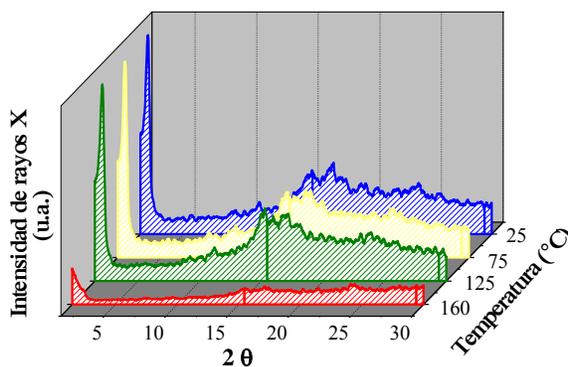


Figura 5.7 Patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura de 3BzclstE

Los perfiles de difracción de 5BzclstE y 7BzclstE mostraron el mismo comportamiento de orden estructural exhibido por el oligómero 3BzclstE al presentar tanto la banda lamelar a 2.05° de 2θ además de una banda difusa localizada a ángulos amplios (figuras 5.9 y 5.10). El modelo molecular que se deduce es el mismo de la figura 5.8; un arreglo en bicapas en donde los esqueletos aromáticos están orientados en sentidos opuestos semejando dos peines superpuestos.

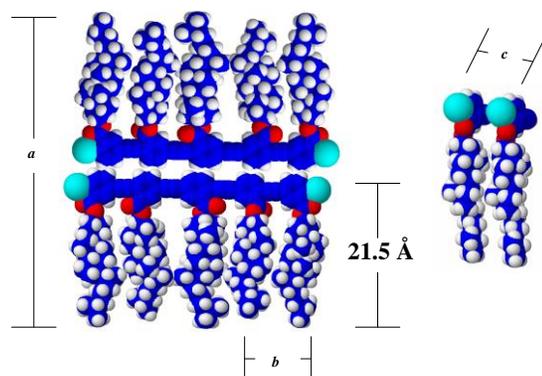


Figura 5.8 Arreglo supramolecular en estado sólido propuesto para los oligómeros y el polímero homólogo a la serie y deducido del patrón de difracción de rayos X

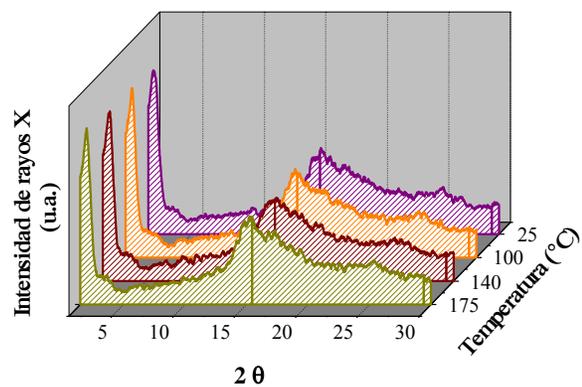


Figura 5.9 Patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura de $5BzclstE$

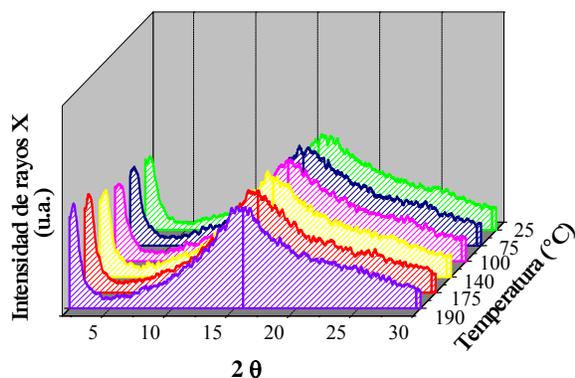


Figura 5.10 Patrón de difracción de rayos X en función de la temperatura de 7BzclstE

Es importante mencionar que a medida que se incrementa la longitud de la cadena conjugada se observa que el pico lamelar d_{001} se vuelve más amplio y menos intenso, sobre todo es más evidente al comparar los patrones de difracción a temperatura ambiente como en la figura 5.11 donde el trímero y el pentámero son más ordenados. Nótese también que para el 7BzclstE los picos asignados a la distancia entre grupos colesterilo y a las interacciones intercadena de tipo π - π se van desvaneciendo hasta convertirse en un halo difuso. Las características estructurales determinadas por rayos X para cada oligómero se resumen en la tabla 5.3.

Comentado [EAM11]: Para el pentámero, creo que no es cierto...

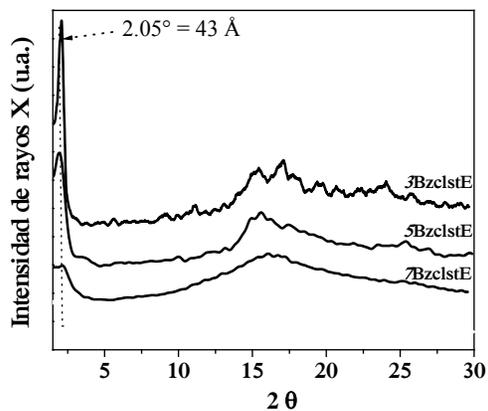


Figura 5.11 Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de los oligómeros**Tabla 5.3** Reflexiones de Bragg y distancias interplanares de los oligómeros determinadas experimentalmente por XRD en polvo a temperatura ambiente. La distancia interatómica fue asignada de acuerdo al modelo molecular de la figura 5.8

Distancia interatómica	3BzclstE		5BzclstE		7BzclstE	
	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)
<i>a</i>	2.05	43	2.05	43	2.05	43
<i>b</i>	15.45	5.37	15.53	5.70	16.31	5.43
	17.17	5.15				
<i>c</i>	24.09	3.69	25.41	3.50	-	-

Frecuentemente se ha propuesto en la literatura que los poli(*p*-fenileneitilinos) presentan mesomorfismo y también se ha demostrado que raramente exhiben las texturas clásicas reportadas, salvo algunos PPE alcoxi-sustituídos^{20, 82, 83}. En nuestro caso la textura fue inexistente, sin embargo, la birrefringencia en luz polarizada de las muestras, así como el comportamiento de los patrones de difracción de 3BzclstE y 5BzclstE demostraron la existencia de una fase esméctica A dado que *i*) la estrechez del pico d_{001} lamelar y *ii*) que a su vez concuerda con el espaciamiento entre capas del doble de la longitud de una molécula en su conformación extendida. A medida que se incrementa el número de unidades repetitivas, el pico lamelar de 2.05° de 2 θ se va ensanchando sugiriendo el predominio de una mesofase de tipo nemática como se observa para el 7BzclstE. El predominio en la formación de una fase esméctica sobre una nemática quiral en polímeros sustituidos lateralmente con colesterol ya ha sido anteriormente observada⁸⁰ y se atribuye principalmente a la extrema rigidez del sistema conferida por el esqueleto aromático conjugado y la restringida rotación alrededor del triple enlace que no permiten que cada grupo quiral se oriente de forma helicoidal.

Bunz y su equipo de colaboradores han realizado un gran número de investigaciones enfocadas a la síntesis y caracterización de diversos PPE. En varios documentos proponen que los poli (*p*-fenileneitilinos) pueden clasificarse como mesógenos de tipo sanídico debido

principalmente a que su diseño estructural se asemeja a la forma de un pequeño bloque o ladrillo^{20, 84}. Esta terminología fue propuesta primeramente por Voigt-Martin⁴⁴ para poliésteres y poliamidas rígidas sustituidas con cadenas alquílicas que exhiben propiedades de cristal líquido. Nosotros en acuerdo con lo expresado por Bunz sugerimos que el término sanídico se ajusta perfectamente a los oligómeros colesterilbenzoatoetileno estudiados en este trabajo de tesis, pues sin lugar a dudas su arquitectura supramolecular tiene la forma de un pequeño bloque y en donde el 3BzclstE y 5BzclstE tienen un mayor ordenamiento entre dichos bloques que se ve reflejado en la estrechez del pico lamelar d_{001} y que concuerda con una fase esméctica A como se mencionó con anterioridad, sin embargo esto se comprobará más adelante con la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución. Dicho arreglo se va haciendo menos ordenado a medida que se aumentan el número de unidades repetitivas hasta llegar a convertirse en una fase nemática para el 7BzclstE. Bajo estas características, el arreglo supramolecular entre estructuras sanídica se puede visualizar en la figura 5.12.

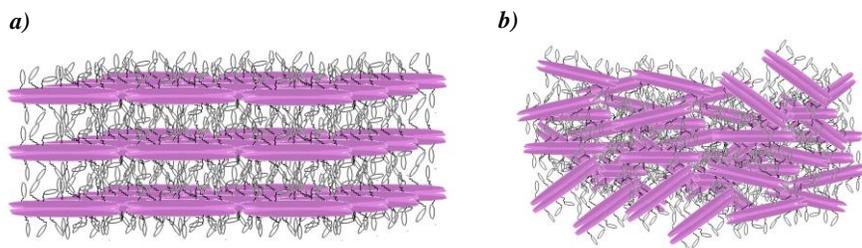


Figura 5.12 Empaquetamiento molecular sanídico deducido por XRD: **a)** Esquemización de la fase esméctica A de 3BzclstE y 5BzclstE, **b)** Esquemización de la fase nemática de 7BzclstE

Es de gran importancia resaltar el hecho de que los oligómeros mostraron el arreglo supramolecular ordenado desde temperatura ambiente y no cambian en función de la temperatura, lo que demuestra su elevada estabilidad. Sin embargo, mencionamos que 3BzclstE fue el único en mostrar una fase isotrópica hasta los 160 °C, mientras que los difractogramas de 5BzclstE y 7BzclstE a 175 y 190 °C, respectivamente, no presentaron alteración alguna con respecto a aquellos obtenidos a 25 °C. Si consideramos la discusión de los resultados obtenidos por XRD para 3BzclstE nos podemos dar cuenta que la temperatura

en la cual se muestra la transición a líquido isotrópico coincide con el inicio de la amplia endoterma registrada por DSC que se presentó en la figura 5.6.

Continuando con los polímeros, el difractograma a temperatura ambiente de la figura 5.13a indica que *nBzclstE* presentó el mismo arreglo supramolecular observado en el *7BzclstE* el cual presenta un pico de primer orden poco intenso, ancho y con un promedio 2θ de 2.05° . En ángulos amplios una banda difusa de segundo orden que está centrada a 16° es indicativa de que este material exhibe una mesofase de tipo nemática. La banda a ángulos bajos da un espaciamiento interplanar de 43 \AA , lo que concuerda con el modelo en bicapa planteado previamente para los oligómeros y que se muestra para el polímero en la figura 5.13b. Nótese que la intensidad del pico asignado a las cadenas del colesterilo es mayor que el pico lamelar. De acuerdo a Bunz⁴⁵ esto se debe a que las moléculas están ligeramente desplazadas una con respecto a la otra cumpliendo así con el máximo espacio de volumen ocupado de material, tal y como se representa en la figura 5.14. En general, el homopolímero presenta todas las características discutidas para los oligómeros, por lo tanto también se puede clasificar como un material del tipo sanídico.

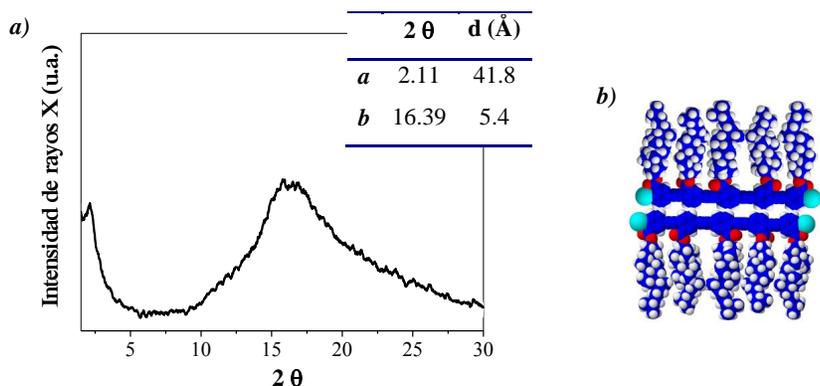


Figura 5.13 a) Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de *nBzclstE*.
b) Arreglo supramolecular en estado sólido propuesto para *nBzclstE*

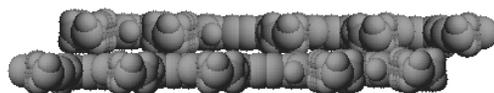


Figura 5.14 Vista en alzado de dos moléculas colesterilbenzoatoetileno mostrando el desplazamiento de una con respecto a otra para cumplir con el máximo espacio de volumen ocupado

Por otra parte, cuando el 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**II**) es copolimerizado con el 2,5-dietinil benzoato de 9-nonanol (**7**) para obtener el copolímero BzclstBzC9OH, el difractograma demuestra un carácter más bien amorfo, (figura 5.15) ya que se presenta únicamente un halo difuso en la región de los grandes ángulos lo que implica un arreglo completamente desordenado de las cadenas entre sí. Si bien, la presencia de los grupos OH de las cadenas alquílicas puede generar interacciones de tipo puente de hidrógeno, éstas no promovieron una formación periódica entre los esqueletos rígidos como se ha observado para otros copolímeros fenilnetinilénicos sustituidos con cadenas alquílicas portadoras de un grupo hidroxilo donde se manifiesta un arreglo supramolecular en bicapas semejante al mostrado por los oligómeros y el polímero⁸⁵.

Comentado [IM12]: Checar numeración de figuras

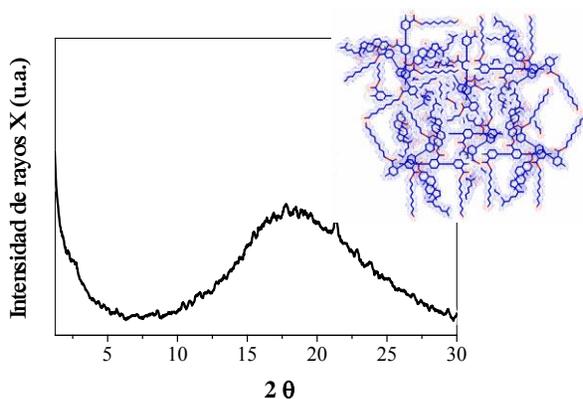


Figura 5.15 Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de BzclstBzC9OH. La figura insertada esquematiza su carácter amorfo

Ahora bien, cuando el 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**11**) es copolimerizado con un fenil-etinileno (**10**) para formar el copolímero FeBzclst, el difractograma a temperatura ambiente mostró características de empaquetamiento muy peculiares que vale la pena discutir paso a paso. En primer lugar la longitud de una unidad repetitiva es de 13.7 Å, lo que da una distancia entre colesterilos de casi 12.5 Å tal y como se representa en la figura 5.16.

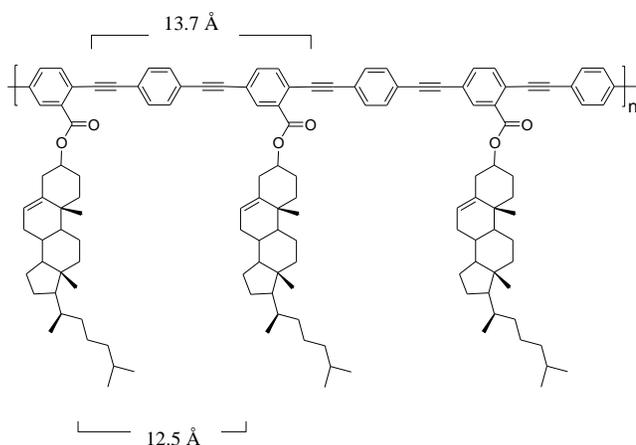


Figura 5.16 Representación de la distancia entre colesterilos y longitud de una unidad repetitiva del copolímero FeBzclst

Considerando que el máximo espacio tolerable que a su vez permita tener el máximo volumen ocupado en el material de acuerdo a Vögtle, la unidad repetitiva portadora del sustituyente lateral no debe de tener una distancia mayor a ~ 9.5 Å, de lo contrario tiene que haber digitación entre cadenas laterales. En nuestro caso, el difractograma (figura 5.17) tiene las siguientes características: *i*) un pico de primer orden muy estrecho a 1.83° de 2θ , lo que da una periodicidad de 48.2 Å, *ii*) dos bandas difusas a 2θ de 16.43 y 25.87° , a las cuales les corresponde una distancia de 5.39 y 3.44 Å, respectivamente.

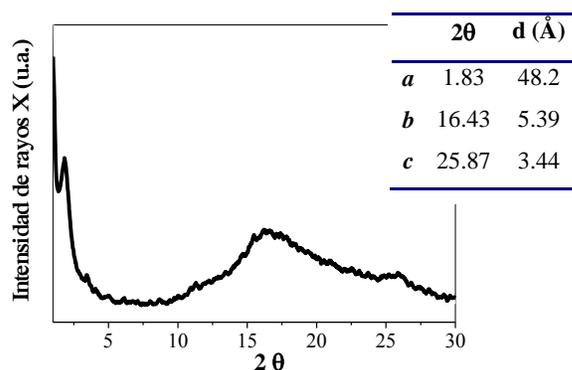


Figura 5.17 Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de *FeBzclst*

En un principio el modelo que debería ajustarse a este empaquetamiento es el que se presenta en la figura 5.18, el cual se obtuvo mediante cálculos de optimización de geometría por el método semiempírico AM1. Se puede observar que efectivamente la interdigitación da una periodicidad de 24.7 ± 0.2 Å, valor que viene siendo muy aproximado a la mitad de lo encontrado en el patrón de rayos X. Lo interesante es que queda claro que el patrón de difracción muestra un orden lamelar, un orden amorfo y una fuerte interacción π - π entre fenilos, lo que sugiere que hay un sistema ensamblado en bicapas, tal y como se ha venido determinando para los oligómeros y el polímero homólogo a la serie.

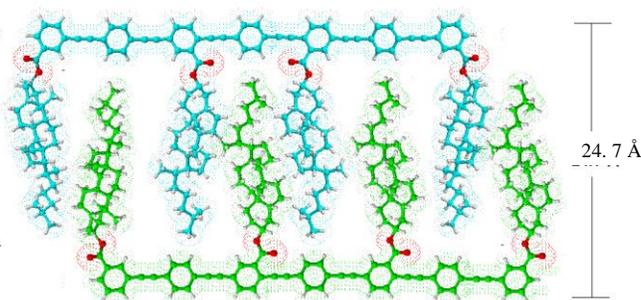


Figura 5.18 Digitación intercadenas de colesterol en el copolímero *FeBzclst*

Por consiguiente y considerando *i*) la interdigitación del copolímero FeBzclst, *ii*) el orden lamelar determinado por el patrón de rayos X, *iii*) el ensamblaje en bicapas y *iv*) la fuerte interacción entre fenilos, entonces el modelo supramolecular más adecuado es el que se presenta en la figura 5.19, ya que es el que más se aproxima a la periodicidad de 48.2 Å.

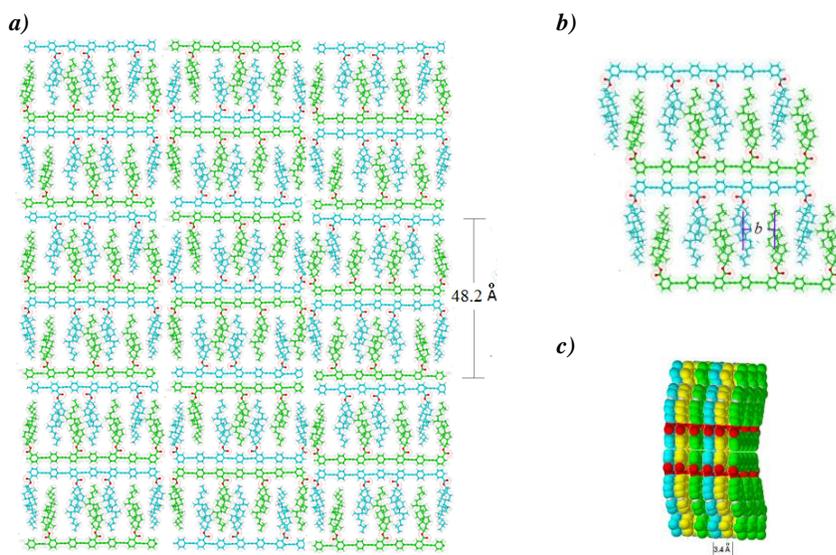


Figura 5.19 *a)* Empaquetamiento supramolecular del copolímero FeBzclst, *b)* Distancia entre colesterilos y *c)* Distancia entre fenilos deducido del difractograma de rayos X en polvo

5.2.2.1.- Cálculos teóricos y modelamiento

De acuerdo a la estructura de los oligómeros y del homopolímero, se podría suponer que se pueden presentar dos tipos de conformaciones con respecto a la posición de los sustituyentes colesterilos en los benzoatoetilenos:

- 1) Una conformación tipo peine
- 2) Una conformación alternada

Las entalpías de formación (tabla 5.4) derivadas de los cálculos teóricos realizados mediante el método de optimización semiempírico AM1 para 3BzclstE y 5BzclstE indicaron que la

geometría de tipo peine con los grupos colesterilo dispuestos de un mismo lado del esqueleto conjugado es más estable que la alternada.

Tabla 5.4 Entalpías de formación de las estructuras tipo peine y alternada calculadas por el método de optimización semiempírico AM1

Molécula	Arreglo del sustituyente lateral	Entalpía de formación (kcal/mol)	Distancia I-I (Å)
3BzclstE	Tipo peine	-258.589	20.425
3BzclstE	Alternado	-257.619	20.502
5BzclstE	Tipo peine	-420.089	34.146
5BzclstE	Alternado	-417.837	34.148

Estos resultados teóricos concuerdan con los experimentales derivados del análisis por difracción de rayos X favoreciendo el arreglo supramolecular preferencial de dos peines superpuestos con los grupos colesterilo orientados en la misma dirección. La conformación alternada, no solo energéticamente es menos estable, sino que además el espacio vacío entre colesterilos sería muy grande, de hecho mayor al encontrado para el copolímero FeBzclst que fue de 12.5 Å, hecho que requeriría de interdigitación por lo que la periodicidad debería ser mayor. En la figura 5.20 se muestran ambas conformaciones geométricas para los oligómeros de 3 y 5 unidades repetitivas. Si bien, para el 3BzclstE se obtiene una diferencia energética de tan sólo 1 kcal/mol entre ambas conformaciones, es posible que las dos estén presentes a temperatura ambiente, sin embargo, de acuerdo a la distribución de Boltzmann^[12] la estructura tipo peine tendería a ser dominante.

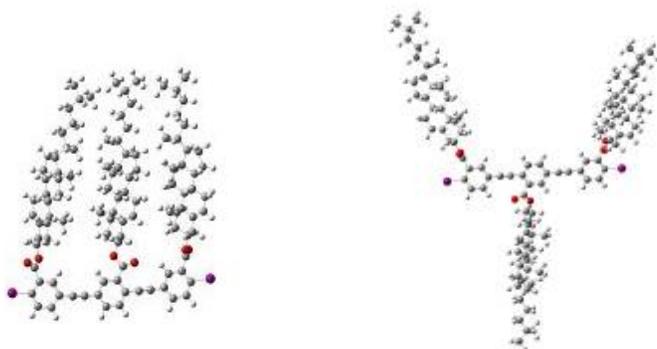
Con este estudio teórico encontramos también que en ambas conformaciones el ángulo diedro de los grupos colesterilo localizados en los extremos de los oligómeros está rotado con respecto al plano del esqueleto fenilnetilénico. Dicha torsión parece estar relacionada con las fuerzas de atracción electrostáticas entre especies con cargas, ya que de acuerdo a los cálculos teóricos basados en el método de Mulliken^[13] el yodo presenta una carga parcial

^[12] En física, la distribución de Boltzmann predice la probabilidad de que un sistema N esté presente en un estado i con una energía respectiva E_i .

^[13] Método teórico para calcular la carga asociada con cada átomo.

positiva de 0.170 y el oxígeno del carbonilo una carga parcial negativa de -0.325, sin embargo, los efectos estéricos debidos al gran volumen del grupo yodo no pueden ser descartados.

3BzclstE



5BzclstE

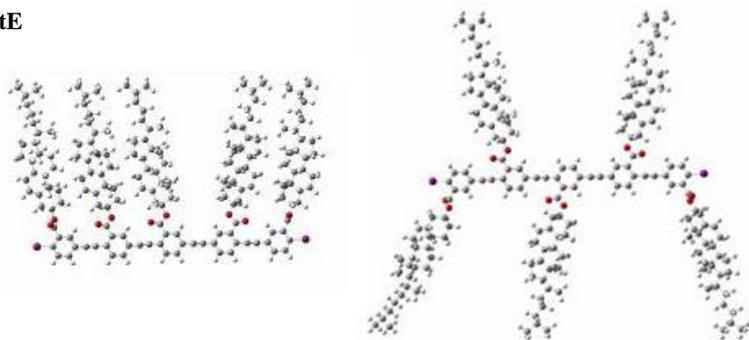


Figura 5.20 Conformaciones tipo peine y alternada de 3Bzclst y 5BzclstE optimizadas por el método AM1

5.2.2.2.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

De acuerdo a Schnablegger y col.⁸⁶, las cadenas poliméricas de fenilenevinileno pueden autoasociarse para formar cilindros; un aglomerado de cilindros forma fibrillas y un aglomerado de fibrillas forma agrupaciones. En nuestro caso, el potencial proyectado en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de las muestras de los oligómeros y el polímero mostraron una morfología de bandas tal y como se observa en la

figura 5.21 para el 5BzclstE. El análisis de sección reveló que el diámetro de las bandas de 3BzclstE y 5BzclstE es de 1.76 ± 0.64 nm y 2.92 ± 0.39 nm, respectivamente. Todas las moléculas están ensambladas en bicapas con una distancia de 4.3 nm como se determinó por difracción de rayos X, valor que no concuerda con el diámetro de las bandas por lo que se descarta el hecho de que una banda podría estar conformada por sólo una fila de bicapas. Bajo este contexto, las bandas no son consistentes con los cilindros reportados por Schnablegger sino más bien son la proyección de las fibrillas.

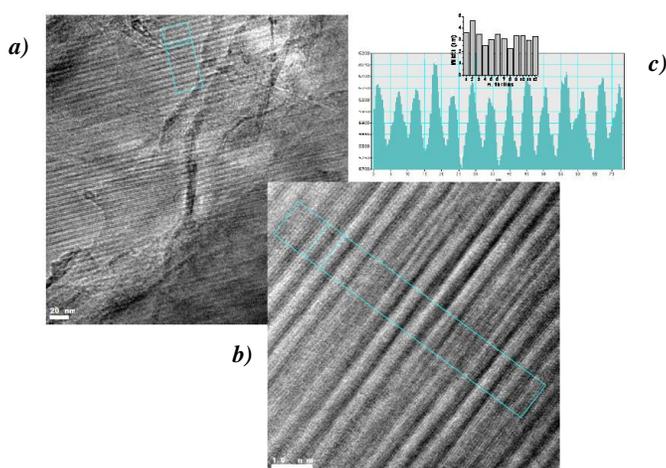


Figura 5.21 Imagen de TEM de una muestra del 5BzclstE a una magnificación de **a)** 20 nm y **b)** 10 nm, **c)** Análisis de sección de la película a 20 nm que muestra el arreglo en bandas y el correspondiente histograma de la distribución de diámetros

Para investigar la organización de las bicapas dentro de las fibrillas, las muestras se analizaron en el modo HRTEM. La figura 5.22 muestra las imágenes de alta resolución de una película depositada por *casting* en proyección-y (perpendicular a la superficie de la película) del 7BzclstE (figura 5.22a) y del 3BzclstE (figura 5.22b) que se tomaron como ejemplos.

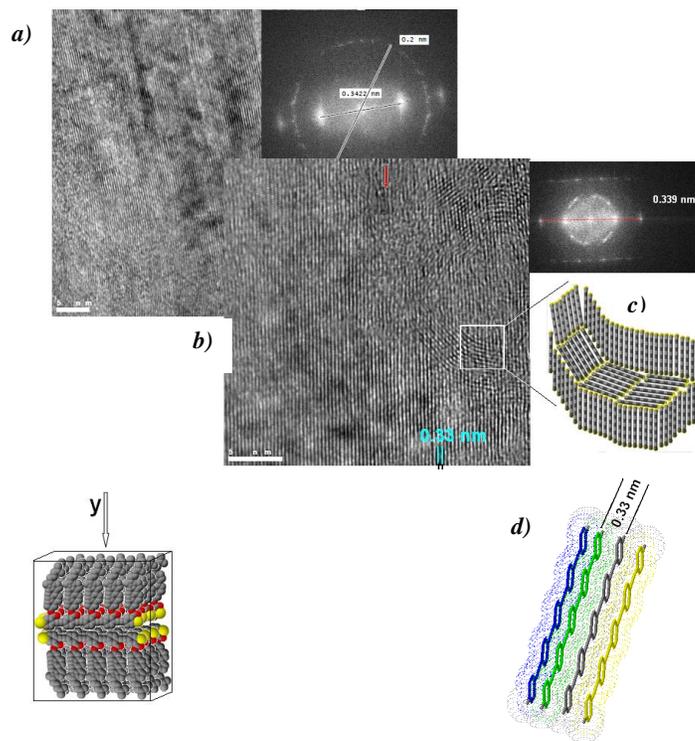


Figura 5.22 Imágenes de HRTEM y su correspondiente patrón de difracción FFT de películas depositadas por casting analizadas en una proyección-y de: **a)** 7BzclstE y **b)** 3BzclstE, **c)** Esquema del arreglo apilado de bloques orientados al azar, **d)** Vista superior de la periodicidad entre fenilos conjugados (el grupo colestero así como el arreglo en bicapas se omitieron para mayor claridad)

En general, las principales características estructurales que pueden ser deducidas a partir de estas imágenes y que son válidas para la serie completa son: *i)* Las fibrillas están formadas por bloques de moléculas con diferentes orientaciones como se esquematiza en la figura 5.22c, esta característica se ve reflejada en los patrones de difracción FFT, donde más de un punto puede ser visto, confirmado el carácter nanódico del material; *ii)* El espaciamiento lamelar promedio entre estas capas nanódicas para la serie completa es de 0.335 ± 0.006 nm como se obtuvo también por SAED (figura 5.23), donde las altas frecuencias corresponden a 0.33 nm

de espacio real. Esta periodicidad concuerda con la distancia entre fenilos de los esqueletos conjugados como está representado en la figura 5.22d.

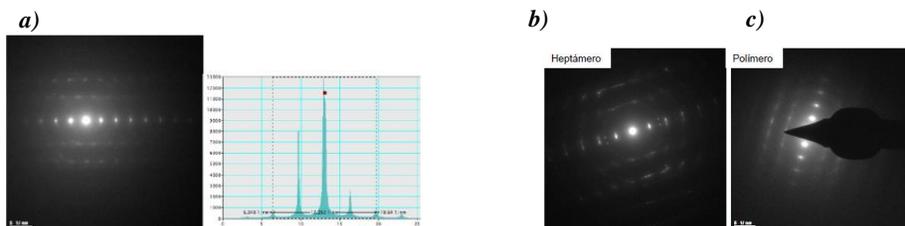


Figura 5.23 Imágenes SAED de películas depositadas por casting sobre parrillas de carbono del a) 3BzclstE, b) 7BzclstE y c) nBzclstE

En adición a los planos determinados por la proyección-y, las imágenes DFT en proyección-x (ángulo de 90°) de una película depositada por *casting* del 5BzclstE (figura 5.24a) revelaron una periodicidad de 0.809 nm que de acuerdo a la simulación AM1 coincide bien con la distancia de dos fenilos superpuestos tal y como se esperaba para un sistema en bicapas en un arreglo tipo peine (figura 5.24b).

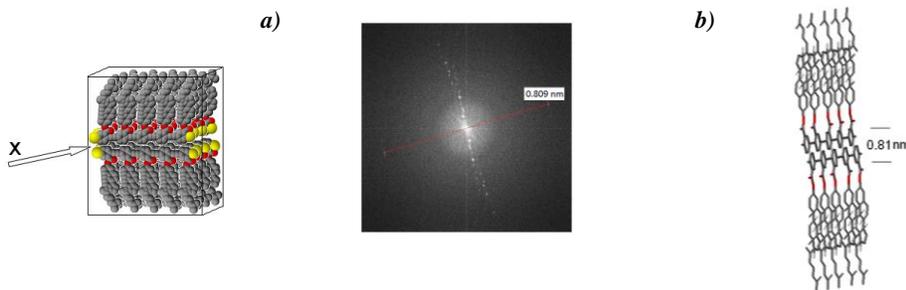


Figura 5.24 a) Patrón de difracción FFT de una película depositada por casting de 5BzclstE analizada en proyección-x; la periodicidad de 0.809 nm se ajusta bien con: **b)** La distancia teórica de dos fenilos superpuestos en un arreglo tipo peine

En base a todos estos datos, nosotros asumimos que dentro de las fibrillas, las moléculas están dispuestas con los esqueletos conjugados extendidos en forma paralela a la longitud de la fibrilla y los colesterilos en forma perpendicular como se esquematiza en la figura 5.25. Así

mismo, estimamos que casi 5 y 9 cadenas colesterilbenzoatoetinileno podrían estar empaquetadas dentro de las fibrillas para el trímero y el pentámero, respectivamente, de tal manera que se consiga el ancho de las fibrillas.

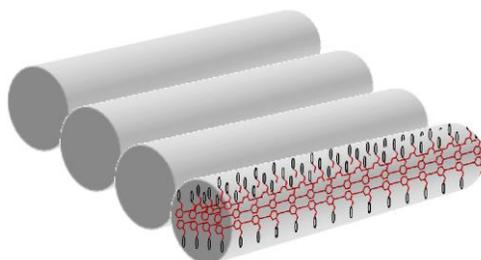


Figura 5.25 Posible empaquetado molecular de las cadenas colesterilbenzoatoetinileno dentro de las fibrillas deducido por la periodicidad de 0.33 nm obtenida por HRTEM

Es importante mencionar que en general, este estudio de organización molecular nos ayudó a explicar porqué las películas delgadas mostraron bajo dicroísmo -aún por *rubbing*- cuando la luz UV-Vis fue incidida perpendicularmente en la superficie de la película como se presenta más adelante en la sección 5.2.5, de hecho, no sólo las moléculas están organizadas en bicapas sino también en ladrillos o bloques, los cuales a su vez están orientados al azar.

5.2.3.- Propiedades ópticas en solución

A continuación se discute la caracterización espectroscópica por UV-vis y fluorescencia en solución (CHCl_3 grado espectroscópico) de los oligómeros, homopolímero y copolímeros colesterilbenzoatoetinileno, las cuales se encuentran compiladas en la tabla 5.5.

En la figura 5.26 se muestran los espectros de absorción en CHCl_3 de la familia de oligómeros compuesta por 3BzclstE, 5BzclstE y 7BzclstE junto con el polímero homólogo a la serie n BzclstE. En general, se observa una banda amplia e intensa de absorción en todos los materiales, la cual es atribuida a las transiciones electrónicas π - π^* del sistema aromático; solamente el 3BzclstE exhibió un hombro a 319 nm que podría ser originado por una transición HOMO-1/HOMO-2 al LUMO⁴¹ y que se verá más adelante. Como era de esperarse

la longitud de onda máxima de absorción presentó un desplazamiento batocrómico en función del crecimiento de la cadena conjugada situándose a 344, 364, 372 y 380 nm para 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y nBzclstE, respectivamente. Extrapolando el recíproco del número de unidades repetitivas en gráfico insertado de la figura 5.26 podemos predecir que la saturación de la conjugación efectiva se alcanza con un oligómero de 8 ó 9 unidades repetitivas considerando que la diferencia entre la λ_{\max} del heptámero y el polímero es de tan sólo 8 nm.

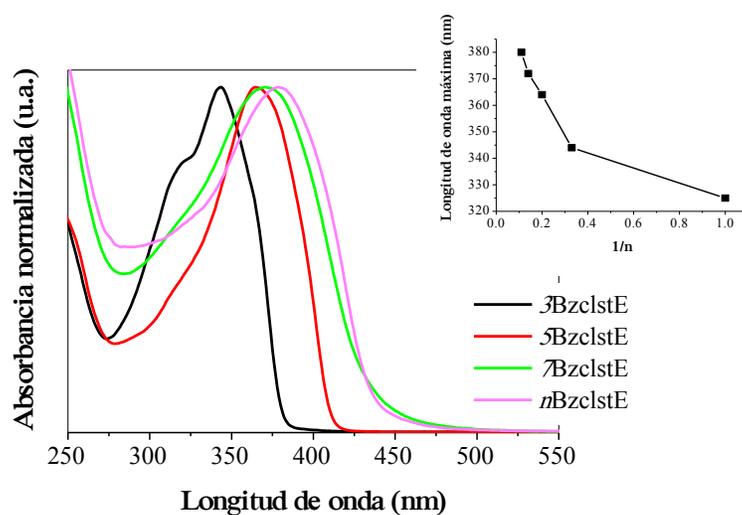


Figura 5.26 Espectros de UV-vis en CHCl_3 de los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y el homopolímero nBzclstE. La figura insertada muestra la longitud al pico de absorción vs $1/n$, n = número de unidades monoméricas

En general, estas longitudes de onda máxima muestran valores menores comparados con sistemas del tipo alcoxifenilnetinileno⁸⁷ lo cual se entiende debido al efecto electroatractor que ejerce el grupo éster disminuyendo la conjugación, sin embargo, estos valores son muy similares a los de otros sistemas benzoato etinileno sustituidos lateralmente con cadenas alifáticas⁸⁵, por lo que el grupo colesterilo no tiene un efecto electrónico sobre la conjugación del sistema benzoato etinileno, al menos en lo que se refiere a las propiedades ópticas en solución. Por su parte, la banda gap óptica calculada con el espectro de absorción mostró valores típicos de un material semiconductor⁸⁸ de entre 2.77 a 3.22 eV, la cual disminuye

conforme la longitud de la cadena conjugada del oligómero se incrementa y que según la literatura suele alcanzar un valor asintótico con 10 unidades repetitivas⁸⁹.

La auto-asociación de cromóforos en solución es un fenómeno frecuentemente observado aún a bajas concentraciones (desde 1×10^{-6} M) debido a las fuerzas de atracción intermoleculares como las de Van der Waals. Estos agregados en solución se manifiestan con un cambio en la posición de la banda espectral, ya sea con un desplazamiento batocrómico en la absorción cuando se trata de agregados tipo *J* (denominados así por Jelly, investigador pionero en el estudio de este tipo) o con un desplazamiento hipsocrómico para los agregados tipo *H* (denominados así por el efecto hipsocrómico)⁹⁰. En este sentido, se llevó a cabo un estudio por espectroscopía de UV-vis en función de la concentración y el tipo de disolvente, con el cual se determinó que la forma y la posición de los espectros de absorción de todos los materiales no cambia descartándose así la presencia de interacciones intramoleculares en el estado basal⁴¹ así como de agregados-*J* ó *H*, tal y como se puede observar a forma de ejemplo en los espectros de UV-vis del 5BzclstE (figura 5.27 *a* y *b*). No obstante, con el uso de un disolvente polar como la *N, N* dimetilformamida (DMF) se observó la aparición hacia el rojo de una cola a partir de los 410 nm como evidencia de la formación de agregados⁹¹. Este fenómeno ya había sido observado por Bunz⁹² y Rughooputh⁹³ quienes hicieron estudios en solución de politiofenos y di(alquil)fenileneilenos. Ellos observaron que estos polímeros desarrollan un estado agregado inducido por la interacción electrónica de varias cadenas conjugadas propiciada por la adición de un no-solvente mostrando un efecto solvocrómico^[14] que se manifiesta con la aparición de una banda desplazada hacia el rojo.

Comentado [EAM13]: Para entender este fenómeno y como parte de la discusión sería bueno poner lo que escribimos en el artículo... **Bunz, Rughooputh** propose in studies made to polythiophenes and di(alkyl)-PPES. These polymers develop a new band coexisting with that in solution and corresponding to the absorption in the solid state (films) just after adding a non solvent such as methanol to the chloroform solutions. In this aggregate-induced band according to Bunz, the side chains ordering affects the electronic properties of the conjugated chain substantially, however it certainly must be associated rather to an increase in the π - π interaction as a consequence of a tight molecular package leading to a bathochromic shift. In our case, the absorption bands are broad in chloroform as it is usually found for PPEs materials, and attributed to the overlapping electronic transitions from different conformers at the ground state. associated rather to an increase in the π - π interaction as a consequence of a tight molecular package leading to a bathochromic shift. In our case, the absorption bands are broad in chloroform as it is usually found for PPEs materials, and attributed to the overlapping electronic transitions from different conformers at the ground state.

^[14] Modificaciones que se producen en el espectro de absorción o de emisión para ciertas moléculas orgánicas dependiendo de las características de polaridad del entorno.

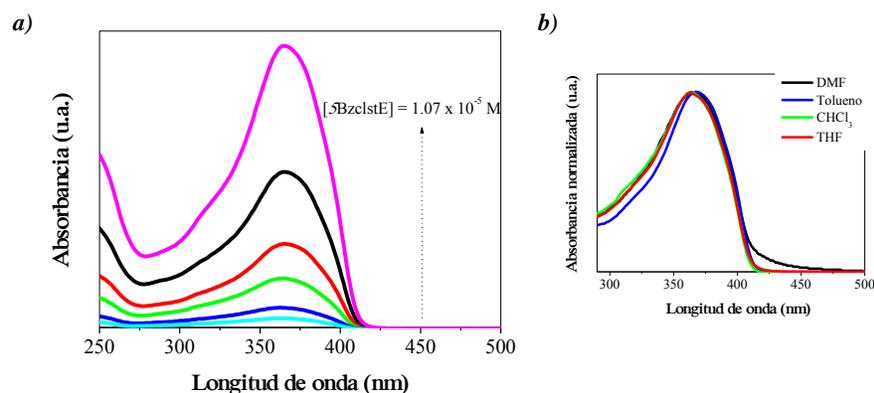


Figura 5.27 Espectros de UV-vis de 5BzclstE **a)** en CHCl_3 a diferentes concentraciones, **b)** en diferentes disolventes

Los espectros de fotoluminiscencia (figura 5.28) se presentaron como bandas bien estructuradas que se desplazaron hacia el rojo conforme se incrementaba la conjugación de igual forma a lo sucedido en absorción, dando lugar a picos de emisión a 370, 405, 417 nm para 3Bzclst, 5Bzclst, 7Bzclst y de 422 nm para *n*Bzclst; en general los materiales emiten en una región de alta energía centrada en el azul del espectro electromagnético. La energía del primer estado excitado ($E_{S_0-S_1}$) calculada a partir de los espectros de absorción y emisión fue de 3.42 eV para 3BzclstE disminuyendo a lo largo de la serie conforme se incrementa la conjugación hasta llegar a 3.02 para el polímero. En estos espectros de fluorescencia, la réplica vibrónica a mayor longitud de onda sugiere la existencia de una geometría molecular diferente a la del estado basal donde el solapamiento de las transiciones electrónicas de varios conformeros generados por la rotación de cada areno a lo largo del eje molecular contribuyeron a la obtención de un amplio espectro de UV-vis; mientras que en el estado excitado se asume que esta clase de moléculas adquiere una geometría coplanar de carácter quinoidea cumulénica con altas barreras rotacionales que limita el número de conformeros dando lugar a estados más localizados y una emisión estructurada⁴¹.

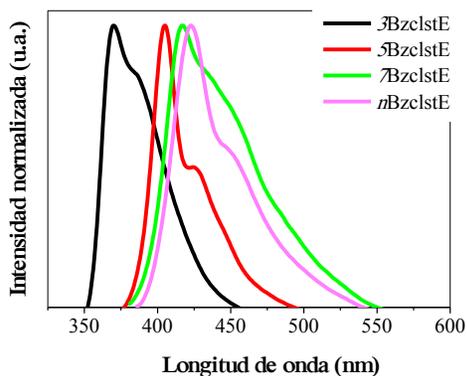


Figura 5.28 Espectros de fluorescencia en $CHCl_3$ de los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y el homopolímero nBzclstE

Los estudios teóricos reportados en la literatura indican que los oligómeros y polímeros de tipo fenileneitileno presentan una baja barrera de rotación alrededor del enlace simple aril-alquínico, lo que sugiere que en solución cualquier ángulo diedro entre dos fenilos adyacentes puede ser esperado, sin embargo, los requerimientos energéticos para generar los conformeros girados en el estado excitado se incrementan dramáticamente, a partir de lo cual se deduce que la rotación en el estado basal es mucho más fácil que en el primer estado excitado y por tanto se establece que el esqueleto de los fenileneitilenos permanece preferencialmente en una conformación coplanar en el estado excitado, mientras que en el estado basal diversos conformeros rotacionales pueden coexistir⁸⁹ (Figura 5.29).

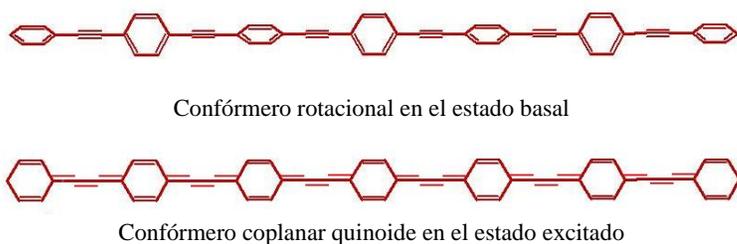


Figura 5.29 Esquema de la geometría molecular en el estado basal y en el estado excitado de los fenileneitilenos

Lo anterior se comprobó al excitar los materiales a diferente longitud de onda encontrándose que los espectros de emisión conservan la misma réplica vibrónica lo que significa que sólo un estado electrónico emisor es responsable de la respuesta óptica⁹⁴ tal y como se ejemplifica con los espectros de 5BzclstE (figura 5.30).

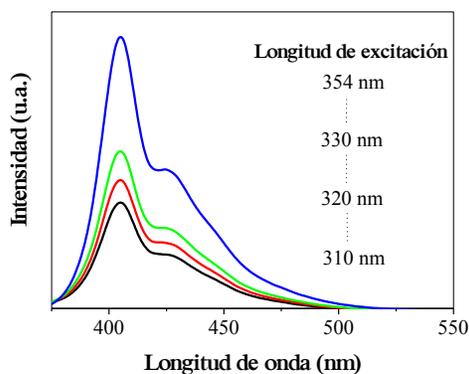


Figura 5.30 Espectros de fluorescencia de 5BzclstE en CHCl_3 a una concentración de $6.7 \times 10^{-7} \text{M}$ registrados a diferentes longitudes de onda de excitación, de abajo hacia arriba: 310, 320, 330 y 354 nm

Así mismo, los espectros de excitación al pico máximo de emisión y al hombro de menor energía de los oligómeros y el polímero *n*BzclstE coinciden con los de absorción confirmándose que ambos picos de emisión están asociados con las mismas especies en estado excitado. Como ejemplo representativo se muestran en la figura 5.31 los espectros de 5BzclstE en CHCl_3 .

El desplazamiento de Stokes revela la pérdida de energía no radiativa entre niveles vibracionales durante el proceso de excitación y emisión conocido como conversión interna, adicionalmente, nos indica acerca de los cambios conformacionales que sufre la molécula al pasar al estado excitado. De forma general, los valores mostrados por nuestras moléculas se tienden a incrementarse con la conjugación⁴¹ (tabla 5.5), los cuales fueron mayores a los encontrados en los alcoxifenilnetinilenos⁸⁷ que han sido tomados como referencia cuyos valores no superan los 2500 cm^{-1} , por lo que el decaimiento no radiativo por conversión

interna fue más significativo que para la serie sustituida con grupos éter. Así mismo, estos valores de Stokes son cercanos a los mostrados por sistemas aromáticos tales como los bifenilos (3310 cm^{-1})⁹⁵ que presentan una conformación más planar en el estado excitado apoyando lo que se ha venido proponiendo sobre la planaridad de la molécula en el estado excitado. De hecho, en nuestras moléculas este valor se incrementó con el tamaño del oligómero como se aprecia en la tabla 5.5 advirtiéndose una marcada diferencia entre 3BzclstE y 5BzclstE que podría indicarnos que el aumento de unidades repetitivas conlleva a la generación de más conformeros en el estado basal que se deforman a una configuración completamente coplanar en el estado excitado. Este hecho también se vio reflejado en el ancho de banda a la altura media (HHWB) que va en ascenso a lo largo de la serie, lo cual es consistente con un mayor número de conformeros en el estado basal que se incrementa conforme se prolonga la longitud de la cadena conjugada⁴¹ (tabla 5.5).

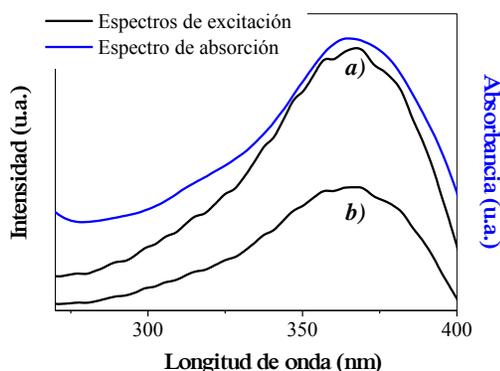


Figura 5.31 Espectros de excitación de 5BzclstE en CHCl_3 a una concentración de $6.7 \times 10^{-7} \text{ M}$ registrados a: **a)** 405 nm y **b)** 425 nm. Espectro de UV-vis (—)

Por su parte, el par de copolímeros sintetizados mostró amplios espectros de absorción y emisión (figura 5.32) similares al resto de los materiales con picos máximos de absorción en 372 nm para FeBzclst y 378 nm para BzclstBzC9OH con una emisión registrada en la región azul del espectro electromagnético. El ancho de los espectros de absorción nos indica la presencia de varios rotámeros en el estado basal, los cuales al pasar al estado excitado dan lugar a sistemas coplanares bien estructurados de forma semejante a lo mostrado por la serie

oligomérica. La pérdida de energía vibracional fue más marcada para el copolímero BzclstBzC9OH al mostrar el mayor desplazamiento de Stokes de toda la familia con un valor de 2926 cm^{-1} . Hay que recordar que tanto el polímero como los copolímeros son materiales polidispersos por lo que no son puros desde el punto de vista óptico, sin embargo, se puede deducir que el desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción y emisión de estos materiales con respecto a las de los oligómeros se debe al incremento de la conjugación, así mismo, la brecha energética (E_g) y la energía del primer estado excitado ($E_{S_0-S_1}$) disminuyen en congruencia con el incremento de la deslocalización electrónica. Los valores de Stokes así como el ancho de banda a la altura media nos indican que al haber un mayor número de unidades repetitivas se incrementa sustancialmente el número de posibles rotámeros en el estado basal, por lo que el cambio de la geometría al pasar al estado excitado se vuelve más evidente.

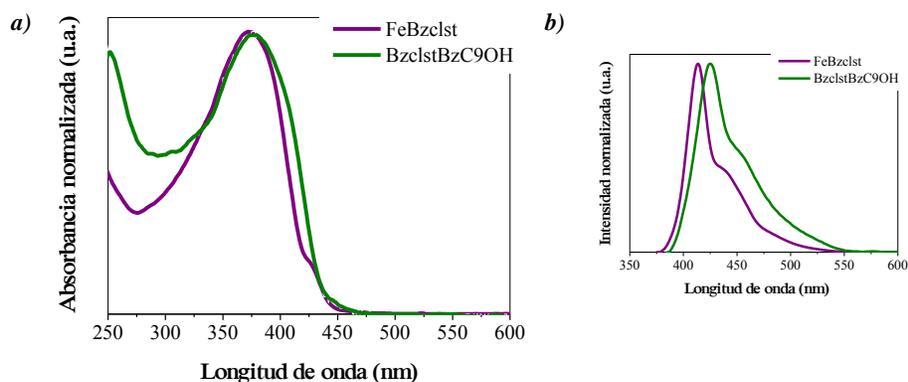


Figura 5.32 a) Espectros de absorción en CHCl_3 de los copolímeros, b) Espectros de fluorescencia en CHCl_3 de los copolímeros

Tabla 5.5 Propiedades ópticas en CHCl_3 de los materiales estudiados

Molécula	$\epsilon \times 10^4$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{ab} (nm)	λ_{em} (nm)	HHBW (nm)	$E_{\text{S0-S1}}$ (eV)	Desplazamiento de Stokes (cm^{-1})	E_{gop}^b (eV)
3BzclstE	7.97	344	370	66	3.42	2043	3.22
5BzclstE	14.25	364	405	68	3.14	2781	2.96
7BzclstE	13.74	372	417	85	3.05	2901	2.87
7BzclstE-H	6.25	374	413	73	3.09	2525	2.91
nBzclstE	10.79 ^a	380	422	111	3.02	2619	2.77
FeBzclst	2.03 ^a	372	414	96	3.07	2800	2.87
BzclstBzC9OH	1.31 ^a	378	425	99	3.00	2926	2.80

^a Estimado de acuerdo al peso molecular de la unidad repetitiva.^b Calculada con la ecuación 4.1 donde inician las transiciones electrónicas en el espectro de absorción en CHCl_3 .

5.2.3.1.- Rendimiento cuántico de fluorescencia

En general, el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) fue bajo sin mostrar alguna tendencia específica en comparación con otros oligómeros del tipo 2,5-di(alcoxi)fenilinetileno cuyo Φ_F es superior al 60 %⁸⁷. Por su parte, el heptámero terminado en hidrógeno 7BzclstE-H registró el mayor valor con un 66 %, lo que nos condujo hacia la idea de que el efecto asociado a la presencia del átomo de yodo como grupo terminal opacaba la fluorescencia del resto de los materiales (tabla 5.6).

Tabla 5.6 Rendimiento cuántico de fluorescencia en solución obtenido con el método de sulfato de quinina

Molécula	3BzclstE	5BzclstE	7BzclstE	7BzclstE -H	nBzclstE	FeBzclst	BzclstBzC9OH
Φ_F (%)	7	35	14	66	27	59	16

La figura 5.33 muestra los espectros de UV-vis y fluorescencia del heptámero terminado en yodo 7BzclstE así como del heptámero terminado en hidrógeno 7BzclstE-H. Como se puede apreciar, los espectros de ambos materiales prácticamente coinciden en sus picos máximos de absorción, sin embargo se aprecia que hay un ligero desplazamiento hacia la región del rojo en cuanto a la emisión del 7BzclstE así como un HHBW más amplio. Algunos autores argumentan que el espectro de UV-vis se ensancha considerablemente al incrementarse la cantidad de átomos de yodo en la solución⁹⁶ lo que podría explicar el hecho de que el espectro de 7BzclstE-H sea más estrecho que el de 7BzclstE. Las siguientes consideraciones ponen en evidencia que el grupo terminal del esqueleto fenilnetilénico tuvo una fuerte influencia en las propiedades fotónicas intrínsecas del material, las cuales deben ser indiscutiblemente valoradas durante el diseño del sistema conjugado para garantizar desde un inicio el mejor desempeño del material una vez que se utilice como capa activa de un OLED, ya que según lo reportado en la literatura, el rendimiento cuántico está íntimamente ligado con la eficiencia de electroluminiscencia del dispositivo.

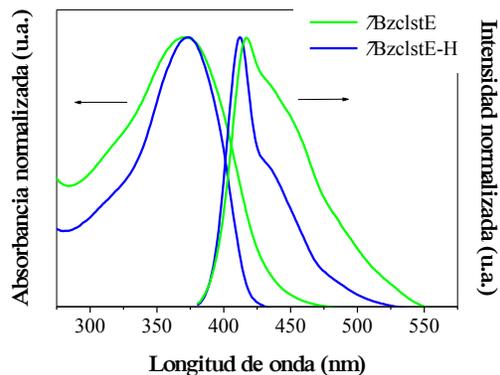


Figura 5.33 Espectros de UV-vis y fluorescencia en CHCl_3 del heptámero terminado en yodo 7BzclstE y terminado en hidrógeno 7BzclstE-H

Si bien, los valores de ϵ y Φ_F en la familia de oligómeros muestran un máximo con el 5BclstE, es difícil dar una explicación precisa a esta tendencia ya que la falta de trabajos análogos en la literatura en los que se les relacione con el número de unidades repetitivas y la imposibilidad

para simular las propiedades ópticas de un oligómero con el colesterol nos limitan a hacer solamente ciertas inferencias al respecto. Los estudios de emisión/excitación así como el estudio por UV-vis a diferentes concentraciones nos indicaron que el único cromóforo es el esqueleto conjugado, por lo tanto, teóricamente los valores ϵ y Φ_F deberían incrementarse con la conjugación, sin embargo, podríamos pensar que el comportamiento observado se debe a que el colesterol, a pesar de no tener un efecto electrónico, pudiera influir estéricamente y/o interactuar con el disolvente.

Como se mencionó anteriormente el Φ_F de 7BzclstE-H fue casi 5 veces mayor al mostrado por su homólogo terminado en yodo 7BzclstE. Este hecho revalidó el estudio realizado recientemente por nuestro grupo de trabajo⁸⁷ donde se encontró que el rendimiento cuántico es mayor en relación al átomo terminal en el siguiente orden: H>Br>I puesto que se ha visto que los átomos pesados facilitan el proceso de *intersystem crossing* que beneficia la formación de estados excitados triplete que inhiben la fluorescencia⁹⁷. Si bien, el rendimiento cuántico de fluorescencia está determinado por el factor de conversión de electrones y huecos en excitones, teóricamente, la fracción obtenida de estados excitados singulete es del 25 % por lo que no podemos descartar que el decaimiento no radiativo producto del proceso de formación de estados excitados triplete (*intersystem crossing*) así como la pérdida de energía por conversión interna afectaron significativamente a las moléculas bajo investigación tal y como ha sido reportado para diversos fenilnetinilenos⁹⁴. La intensidad de la fluorescencia puede verse disminuida por una amplia variedad de procesos. Esta inhibición o *quenching* del estado singulete puede ocurrir por dos mecanismos: el *quenching* colisional o dinámico y el *quenching* estático. En el mecanismo dinámico el fluoróforo en estado excitado es desactivado al hacer contacto con el *quencher* o desactivador en la solución como puede ser el oxígeno, los halógenos y otros átomos pesados. Por su parte, el *quenching* estático ocurre en el estado basal y no por difusión o colisiones moleculares. Sin embargo, en nuestro caso el fluoróforo y el desactivador están unidos covalentemente, mecanismo que se denomina *quenching* intermolecular. Diversos estudios han reportado que la presencia de un grupo desactivador disminuye considerablemente el tiempo de vida de la fluorescencia que determina el tiempo del que dispone un fluoróforo en el estado excitado para interactuar o difundirse en el medio antes de regresar al estado basal donde se ve afectado por procesos no radiativos^{98, 99}.

También puede ocurrir el *quenching* por transferencia electrónica del fluoróforo excitado al desactivador, es decir del esqueleto aromático al átomo electronegativo⁹⁷. En nuestro caso, inferimos que los mecanismos de desactivación antes descritos son los responsables de la conducta fotofísica mostrada por las moléculas de estudio terminadas en Br ó I, la cual estuvo caracterizada por una baja intensidad de fluorescencia y por consiguiente un modesto rendimiento cuántico, no obstante, para entender este comportamiento se requiere de estudios fotofísicos de la cinética de decaimiento de la emisión y de fosforescencia los cuales quedaron fuera del alcance de este proyecto pero que se harán en un futuro inmediato. Es evidente que el proceso no radiativo por conversión interna afectó fuertemente el Φ_F del heptámero con terminación en yodo 7BzclstE pues presentó el mayor desplazamiento de Stokes de aproximadamente 2900 cm^{-1} . Por su parte, el valor de 7BzclstE-H se mantuvo cercano a los 2500 cm^{-1} que para fines comparativos se ubica en el mismo rango observado para otro heptámero 11-undecanolbenzoato etnileno terminado en hidrógeno que denominaremos oPE7. Pese a esta similitud, el rendimiento cuántico de fluorescencia de oPE7 fue extremadamente alto y muy cercano al 100 %^[15] por lo que no se puede descartar que la diferencia estructural relativa al sustituyente lateral también pudo haber influido en las propiedades fotofísica de los materiales. Las propiedades ópticas tales como la longitud de onda máxima o la banda gap pueden no verse afectadas por la longitud de la cadena lateral, las cuales son predominantemente gobernadas por el esqueleto rígido conjugado^{35, 87}, sin embargo, se ha demostrado que efectivamente afectan las propiedades fotofísicas relacionadas con los tiempos de decaimiento excitónico, formación de estados singulete y por consiguiente el rendimiento cuántico. Algunos autores reportan que la adición de grupos sustituyentes voluminosos que imparten impedimento estérico es una herramienta bastante eficiente para obtener materiales π -conjugados altamente luminiscentes^{100, 101} demostrando con ello que la estructura química del sistema juega un rol primordial en el mejoramiento de la **fotoluminiscencia**. Por otra parte, diversos estudios han establecido que otro de los factores que pueden inhibir la eficiencia de la luminiscencia son las interacciones inter e intra moleculares de las cadenas conjugadas que forman especies pobremente emisoras tales como los agregados que disipan la energía de excitación vía desactivación no radiativa. Dicha

Comentado [IM14]: esto lo cambiaría un poco en redacción, las propiedades ópticas pueden no ser afectadas por la longitud de la cadena lateral en cuanto a las longitudes de onda o brecha energética que dependen más intrínsecamente de la parte conjugada pero sí se ha reportado que afectan las propiedades fotofísicas es decir tiempos de decaimiento, formación de estados de singulete y por consiguiente los rendimientos cuánticos

^[15] Rendimiento cuántico de fluorescencia en solución (~94 %) determinado experimentalmente para fines comparativos.

agregación molecular puede ser controlada e incluso evitada con la adecuada incorporación de sustituyentes laterales de gran volumen, sin embargo estos sustituyentes hemos visto que también tienen influencia en dichas propiedades, como lo es nuestro caso, donde los oligómeros, polímero y copolímeros fueron muy solubles y no formaron agregados, sin embargo, las propiedades de emisión si se vieron afectadas.

5.2.3.2.- Estudio teórico de los estados electrónicos HOMO y LUMO

Los métodos de simulación molecular pueden aportar gran cantidad de información con respecto a la relación entre la estructura y las propiedades ópticas, mecánicas y electrónicas de determinada molécula incluso antes de ser sintetizada y que posteriormente puede ser de gran utilidad durante la caracterización experimental. En nuestro caso, la aproximación teórica nos permitió representar la distribución espacial de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los oligómeros así como predecir sus espectros de absorción. El estudio de las propiedades electrónicas y el estado excitado de los oligómeros se llevó a cabo mediante herramientas mecánico-cuánticas como DFT^[16] y TDDFT^[17] considerando como ejemplares de prueba el 3BzclstE y 5BzclstE. Como se mencionó en la parte experimental, el grupo colesterol fue removido y sustituido por solo una cadena alquílica de 3 unidades metilénicas; esta aproximación de la estructura real es válida y se realiza con frecuencia debido a la alta demanda de memoria computacional que imposibilita la simulación de moléculas de gran tamaño y principalmente cuando no se dispone de procesadores de gran capacidad como sucedió en nuestro caso. Ambos oligómeros se optimizaron considerando el yodo como grupo terminal y en una conformación tipo peine que mostró la menor entalpía de formación. Dado que las transiciones electrónicas pueden ocurrir desde orbitales inferiores al HOMO se calcularon también el HOMO-2, HOMO-3 y HOMO-4 correspondientes a 3BzclstE, los cuales se presentan en las isosuperficies de la figura 5.34. Como se puede observar, el HOMO está localizado alrededor del esqueleto fenilnetinilénico y en el mismo plano de los anillos bencénicos como es usualmente encontrado para las moléculas

^[16] Es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución electrónica con la energía del sistema.

^[17] Es una ampliación de DFT para tratar sistemas excitados o sistemas sometidos a la acción de potenciales dependientes del tiempo.

conjugadas¹⁰², además, es importante notar que el átomo de yodo también forma parte de la densidad electrónica de este orbital. Así mismo, se detectó claramente la torsión del grupo éster previamente identificada durante la optimización por el método semiempírico AM1. En las isosuperficies de HOMO-2 y HOMO-3 se observó que la torsión involucra los orbitales moleculares antienlazantes entre el halógeno y el oxígeno del carbonilo donde se forma un plano nodal. Esto también explica la deflexión que muestra el triple enlace más cercano, el cual se desvía del ángulo teórico de 180° esperado para su tipo. Estos resultados también se observaron para 5BzclstE en los orbitales HOMO-3 y HOMO-4.

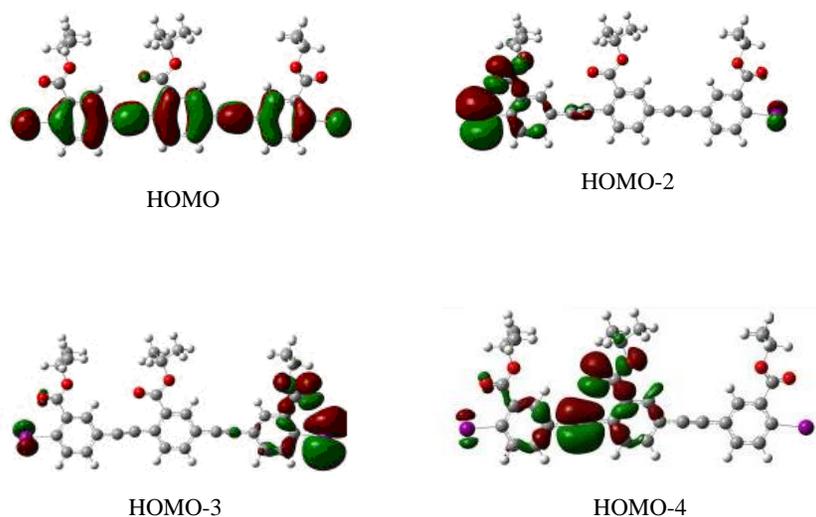


Figura 5.34 Isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO, HOMO-2, HOMO-3 y HOMO-4 de 3BzclstE

No obstante, en las isosuperficies de 3BzclstE de la figura 5.35 se observa que cuando el yodo es sustituido por hidrógeno desaparece tanto la interacción entre los orbitales como la torsión del grupo éster. Basándonos en los cálculos teóricos deducidos por el método de Mulliken, el yodo presenta una carga parcial positiva de 0.17 que señala el carácter electroatractor de este grupo similar al del carbonilo. Con esto queda demostrado que el átomo terminal yodo tiene un gran efecto en la estructura y propiedades ópticas de los oligómeros.

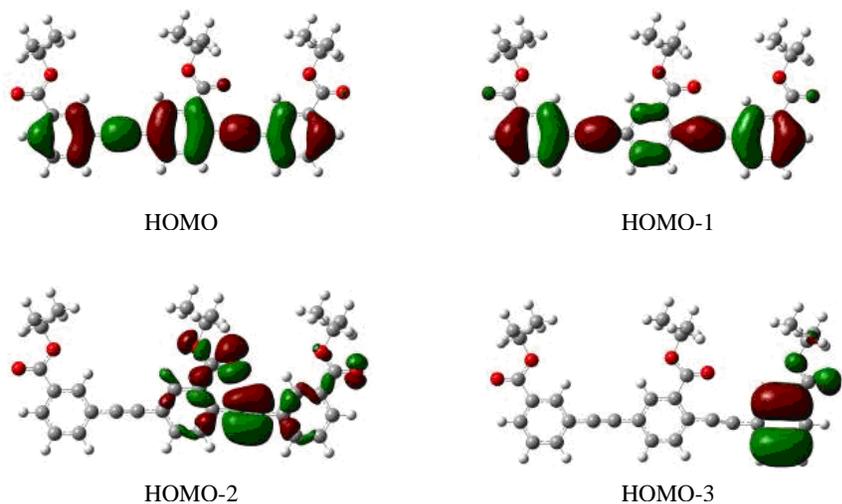


Figura 5.35 Isosuperficies de los orbitales moleculares del trímero terminado en hidrógeno

Las coordenadas cartesianas generadas durante el proceso de optimización por DFT se usaron para calcular el primer estado electrónico excitado con valor positivo para la fuerza del oscilador aplicando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo que se muestra en la tabla 5.7. Posteriormente, con estos valores se predijeron sus respectivos espectros de absorción que se presentan en la figura 5.36.

Tabla 5.7 Fuerza del oscilador y longitud de onda de absorción calculada por TDDFT y experimental para 3BzclstE y 5BzclstE

Molécula	Fuerza del oscilador ^b	Transición HOMO-LUMO experimental ^a λ (nm)	Transición HOMO-LUMO calculada ^b λ (nm)
3BzclstE	1.994	344	377
5BzclstE	3.513	364	438

^a Obtenida del espectro de absorción en solución, capítulo 5.1.2

^b Calculada por TDDFT usando el funcional híbrido B3LYP/6-31 G (d)

Si bien, las longitudes de onda calculadas fueron mayores a las experimentales (sección 5.1.3) ya que TDDFT subestima los valores de HOMO y LUMO¹⁰³, se pudo determinar que el pico de absorción que se presenta a menor longitud de onda corresponde a las transiciones que se llevan a cabo desde niveles inferiores al HOMO lo cual nos ayudó a asignar y entender las bandas que aparecieron en los espectros experimentales. Otras técnicas como el método semiempírico ZINDO (Negación intermedia de la diferencia de traslape de Zerner) aportan valores bastante comparables con los experimentales, sin embargo, no se recomienda para sistemas con átomos pesados como el yodo.

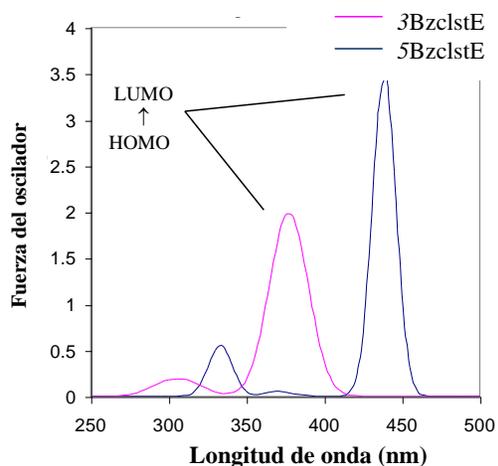


Figura 5.36 Espectros de absorción teóricos de 3BzclstE y 5BzclstE simulados por TDDFT

5.3.- Elaboración y caracterización de películas

5.3.1.- Introducción

Si bien, los grupos de investigación han optado con mayor frecuencia por la técnica de centrifugado o *spin coating* para la depositación de la capa emisora en un diodo electroluminiscente orgánico, tema del cual se han generado un gran número de publicaciones, no obstante, en este proyecto el método de autoensamblaje caracterizado por la inmersión del sustrato dentro de la solución del material que se desea depositar resultó ser una buena opción frente a la técnica de centrifugado. Esto se vio reflejado en una excelente reproducibilidad del espesor así como en la calidad morfológica y homogeneidad de la película, aspectos que son considerados de gran relevancia durante la construcción de un dispositivo electrónico de esta naturaleza y que están relacionados directamente con el funcionamiento y desempeño del mismo¹⁰⁴. Las películas elaboradas por centrifugado mostraron con frecuencia una gran cantidad de defectos de tipo cometa generados por la presencia de polvo en la superficie del sustrato antes de la depositación o por pequeñas partículas de material suspendidas en la solución, así mismo, fueron evidentes las constantes variaciones en el espesor, influyendo todos estos factores en que el autoensamblaje fuera considerado como la mejor opción para el desarrollo de los dispositivos pues con esta técnica se cumplieron con los requisitos de buena calidad morfológica de las películas. Además, es importante mencionar que por esta técnica hay muy pocos trabajos en la literatura, lo que es otro punto innovador de este trabajo que nos permitió contribuir a la ciencia de las superficies.

Bajo este contexto, en esta sección se abordan ambas técnicas de depositación de películas hechas a partir de nuestras moléculas de estudio discutiendo brevemente aquellos resultados obtenidos por centrifugado pero profundizando en la caracterización morfológica, óptica, eléctrica y electroquímica de películas depositadas por autoensamblaje. Además, se analizaron los resultados arrojados por el estudio de orientación molecular por fricción sobre películas hechas por AE que se realizó con la finalidad de obtener fotoluminiscencia polarizada.

A este respecto se pusieron a prueba diversos parámetros del proceso de fricción y se evaluaron los coeficientes de dicroísmo tanto en absorción como en emisión polarizada que determinaron el grado de orientación alcanzado. Así mismo, se presentan las pruebas realizadas al evaluar la transferencia de películas Langmuir-Blodgett elaboradas con los materiales amfifílicos BzclstBzC9OH y nBzC9OH las cuales se realizaron como una opción alterna para la obtención de películas orientadas a nivel molecular con la finalidad de propiciar la emisión de luz polarizada.

5.3.2.- Caracterización morfológica

El análisis superficial a nivel nanométrico realizado por microscopía de fuerza atómica nos permitió estudiar la calidad morfológica de las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo. En general, las películas de los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetinileno elaboradas por autoensamblaje mostraron una topografía plana coexistiendo con algunos defectos en forma de columnas como se puede apreciar en las imágenes tridimensionales insertadas en las tablas 5.8, 5.9 y 5.10. Es imprescindible hacer énfasis en la gran uniformidad del relieve y los bajos niveles de rugosidad promedio (Rq) que presentaron estas películas los cuales fueron menores a 10 nm y que son comparables e incluso inferiores a aquellos obtenidos por centrifugado como en el caso de 5BzclstE cuyas películas de espesor similar mostraron una rugosidad mucho mayor (tabla 5.11). De esta manera demostramos que por medio del autoensamblaje fue posible elaborar nanopelículas bastante homogéneas con una alta calidad topográfica y excelente reproducibilidad. Si bien, los espesores determinados por perfilometría están por debajo de los 100 nm recomendados para aplicaciones en diodos electroluminiscentes orgánicos hay que destacar que éstos se hayan alcanzado con solo una inmersión del sustrato dentro de la solución y principalmente con resultados reproducibles, lo que prueba una vez más las ventajas que ofrece este método de depositación.

Comentado [IM15]: los espesores entre las películas por spin coating y las de autoensamblaje son comparables? ya que la rugosidad depende entre otras cosas del espesor

Tabla 5.8 Imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de películas depositadas por AE a partir de soluciones de 20 g/L en CHCl₃. Características morfológicas de 3BzclstE, 5BzclstE y 7BzclstE

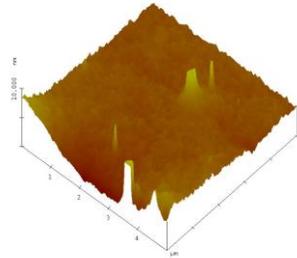
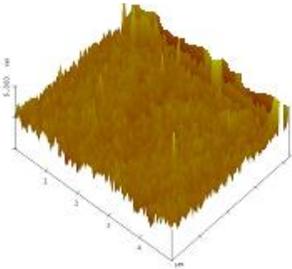
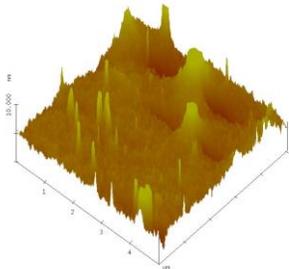
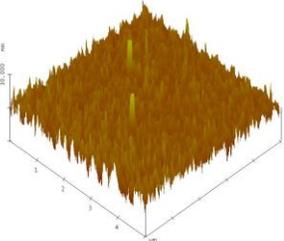
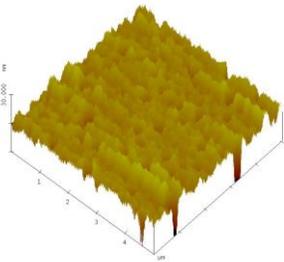
Molécula	Imagen tridimensional de 25 μm ² por AFM	Espesor (nm) AE	Rq (nm) AE
3BzclstE		74	0.9
5BzclstE		70	9.9
7BzclstE		66	1.5

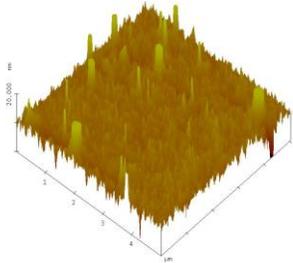
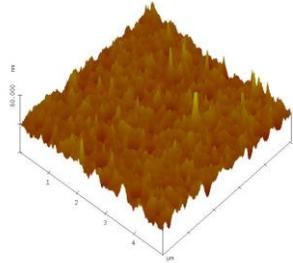
Tabla 5.9 Imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de películas depositadas por AE a partir de soluciones de 20 g/L en CHCl_3 . Características morfológicas de 7BzclstE-H y nBzclstE

Molécula	Imagen tridimensional de 25 μm^2 por AFM	Espesor (nm) AE	Rq (nm) AE
7BzclstE-H		65	2.3
nBzclstE		51	4.5

Al analizar de forma particular los heptámeros 7BzclstE y 7BzclstE-H con grupos terminales en yodo y en hidrógeno, vemos que este aspecto no influyó en su comportamiento morfológico puesto que ambos revelaron espesores de película y características morfológicas muy similares determinadas por un relieve plano que coexiste con algunos defectos columnares, no obstante, su rugosidad promedio es bastante baja. Otro punto importante que se debe señalar es que los polímeros nBzclstE, FeBzclst y BzclstBzC9OH (tabla 5.9 y 5.10) mostraron el mismo comportamiento que sus homólogos de menor tamaño para formar películas altamente homogéneas con una rugosidad promedio de 5-8 nm, las cuales estuvieron

libres de los grandes aglomerados indeseables que son característicos en este tipo de moléculas producto de las fuertes interacciones π - π entre esqueletos aromáticos¹⁰⁵ y más aún cuando se considera que la depositación se hizo a partir de una solución de alta concentración lo que refleja la buena solubilidad de los materiales en cloroformo, factor crucial del que dependen fuertemente las propiedades morfológicas de las nanopelículas^{106, 107}.

Tabla 5.10 Imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de películas depositadas por AE a partir de soluciones en CHCl_3 . Características morfológicas de FeBzclst y BzclstBzC9OH

Molécula	Imagen tridimensional de $25 \mu\text{m}^2$ por AFM	Espesor ^a (nm) AE	Rq ^a (nm) AE
FeBzclst		60	2.6
BzclstBzC9OH		66	4.0

^a Películas elaboradas por autoensamblaje a partir de soluciones en CHCl_3 de concentración 20 g/L para FeBzclst y 10 g/L para BzclstBzC9OH

Tabla 5.11 Comparación de las propiedades morfológicas de películas de 5BzclstE indicando la rugosidad obtenida según la técnica de depositación

Técnica de depositación	Espesor (nm)	Rq (nm)
Centrifugado	77	15.2
Autoensamblaje	70	9.9

5.3.2.1.-Efecto del disolvente

Diversas investigaciones a cerca de las propiedades morfológicas y la organización molecular en el estado sólido de polímeros conjugados han revelado que el tipo de disolvente usado en la solución a partir de la cual se hace la depositación ejerce una fuerte influencia sobre la morfología de películas delgadas. Durante la elección del disolvente, algunas propiedades como su volatilidad¹⁰⁸ y polaridad¹⁰⁹ han sido objeto de estudio a fin de correlacionarlas con los patrones morfológicos obtenidos. En nuestro caso, las pruebas preliminares mostraron que las moléculas de estudio en este trabajo de tesis son solubles en disolventes comunes como tetrahidrofurano y tolueno, no obstante, las observaciones experimentales hechas por microscopía láser confocal de barrido (LSCM) determinaron que las películas de 5BzclstE elaboradas por centrifugado con mezclas de tolueno/cloroformo presentaban un exceso de agregados en forma de volcán junto con pequeños cristales distribuidos por toda la superficie (figura 5.37a) creando una morfología irregular, la cual había sido observada con anterioridad en nuestro grupo de trabajo con otros fenilnetinilenos y que se atribuyó a la lenta difusión del tolueno en el aire^{21a}. Sin embargo, este comportamiento también podría encontrar explicación en la teoría asociada a las interacciones entre los sistemas conjugados que se desarrollan en presencia de un disolvente aromático y que son propiciadas por una conformación planar del esqueleto rígido que favorece el empaquetamiento molecular y la formación de agregados¹⁰⁴. Por otro lado, los experimentos realizados con mezcla de cloroformo/tetrahidrofurano aparentemente dieron mejores resultados, sin embargo, al probar con el resto de la familia de oligómeros, aquellas películas hechas con soluciones en cloroformo resultaron ser de mejor calidad que fue evidenciada por una morfología más homogénea y sin señales de cristalización (figura 5.37b), efecto que en

base a la discusión anterior puede estar soportado por la teoría asociada al tipo de disolvente la cual considera que en un disolvente no aromático los sustituyentes laterales se encuentran dispuestos en una conformación extendida con respecto al esqueleto rígido conjugado la cual disminuye o incluso puede llegar a impedir las interacciones π - π ¹⁰⁴.

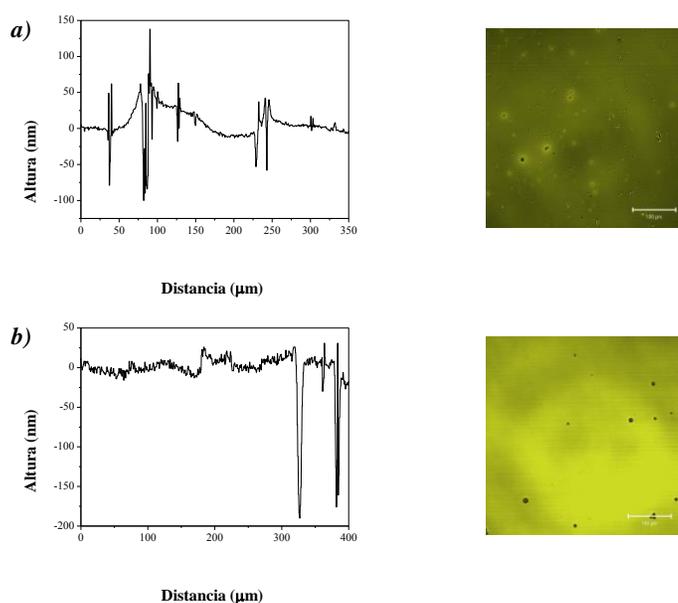


Figura 5.37 Análisis topográfico por LSCM de películas elaboradas por SC de 5BzclstE a partir de soluciones 10 g/L en: **a)** CHCl_3 :tolueno 7:3, **b)** CHCl_3

Considerando que se deseaba obtener una morfología libre de defectos tales como grandes aglomerados o cristales, de lo anterior se dedujo que los estudios en película se realizaran empleando cloroformo como disolvente.

5.3.2.2.- Efecto de la concentración

Es común observar que los polímeros conjugados tiendan a agregarse cuando se les encuentra en soluciones de concentración elevada, siendo el origen de esta agregación las fuerzas de atracción π - π intercadena. Se ha considerado que tales interacciones son causadas

por la corta distancia entre cadenas poliméricas¹¹⁰ originada por la alta concentración haciendo que las fuerzas intercadena se vuelven más significativas, es por eso que si en solución se forman estructuras agregadas éstas serán retenidas en el estado sólido. No obstante, también se ha visto que la concentración de la solución madre influye directamente en el espesor de la película, por lo tanto, se debe mantener un delicado equilibrio para alcanzar el espesor deseado sin comprometer la calidad de la película. Como se presentó a lo largo de la sección 5.2.2, las películas elaboradas por autoensamblaje a partir de una solución en cloroformo de 20 g/L de concentración mostraron un espesor entre 50 y 75 nm que se considera delgado para efectos de ser usado en un diodo electroluminiscente por razones de una posible contribución a la disminución de la luminiscencia¹¹¹ las cuales se discutirán más adelante. Para evaluar el incremento de la concentración sobre el espesor se probaron concentraciones de 25 y 30 g/L en cloroformo manteniéndose sin cambio la velocidad de inmersión-emersión del sustrato así como el tiempo de permanencia dentro de la solución. En la tabla 5.12 se presentan los espesores determinados por perfilometría para cada uno de los materiales oligoméricos y poliméricos en función de la concentración. Como se puede observar para las pruebas realizadas con 25 g/L se presentó un incremento de alrededor de 12 nm para 7BzclstE y FeBzclst con respecto a aquellas películas hechas con 20 g/L, siendo esta diferencia mucho más evidente para el polímero nBzclstE, no obstante, los oligómeros de menor tamaño no se vieron favorecidos. En el caso de los polímeros conjugados la depositación del material por autoensamblaje está regido por las interacciones no covalentes existentes entre la molécula y el sustrato así como entre molécula-molécula lo que permite el apilamiento entre moléculas aromáticas para generar una película. De hecho, la arquitectura autoensamblada se incrementa con la longitud de la conjugación como resultado de interacciones π - π entre los esqueletos fenilenoetilénicos. En contraste, con una concentración de 30 g/L no se consiguió un mayor espesor como habría de esperarse sino que éste se mantuvo similar y en algunos casos inferior al obtenido inicialmente con 20 g/L, además de que a estos niveles la calidad de la película se vio severamente afectada por la formación de una gran cantidad de defectos que se observaron a simple vista y que en base a la teoría son producto de los aglomerados que se desarrollan en solución. Bajo este contexto hay que recordar que el éxito en la formación de estructuras por autoensamblaje radica en el equilibrio entre las interacciones π - π en estado sólido y en solución. Debido a la alta concentración, la inherente formación de agregados limita la

cantidad de moléculas que permanecen aún en solución lo que se refleja en una disminución de la cantidad del material depositado y por consiguiente del espesor trayendo consigo que tales agregados sean también transferidos a la película.

Tabla 5.12 Espesores de películas depositadas por AE sobre sustratos de cuarzo a partir de soluciones en CHCl_3 a diferentes concentraciones

Molécula	Espesor (nm)		
	20 g/L	25 g/L	30 g/L
3BzclstE	74	61	51
5BzclstE	70	68	70
7BzclstE	66	78	64
nBzclstE	51	76	65
FeBzclst	60	71	64

El copolímero BzclstBzC9OH mostró un comportamiento muy diferente pues con sólo una concentración de 10 g/L se obtuvieron espesores similares a los mostrados por el resto de las moléculas fenilnetinilénicas a 20 g/L. Si se duplica esta concentración el espesor también se incrementa como se presenta en la tabla 5.13. Además de las interacciones π - π y las fuerzas de Van der Waals involucradas en el autoensamblaje del resto de los materiales, aquí también se forman puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo sustituido en las cadenas alifáticas, por lo tanto, una mayor cantidad de grupos generadores de interacciones no covalentes están presentes en esta molécula, factor que se traduce en una mayor capacidad para autoensamblarse en una arquitectura mucho más estable.

En vista de estos resultados podemos establecer que no sólo la concentración de la solución determinó el espesor de la película, sino que una serie de factores estuvieron involucrados en este punto como fueron el disolvente, la concentración y el tipo de las interacciones no covalentes que se generan, además de los parámetros de procesamiento.

Tabla 5.13 Espesores de películas depositadas por AE sobre sustratos de cuarzo por AE a partir de soluciones en CHCl₃ de BzclstBzC9OH

Molécula	Espesor (nm) 10 g/L	Espesor (nm) 20 g/L
BzclstBzC9OH	66	123

5.3.3.- Autoensamblaje capa por capa

Si bien, con la manipulación de la concentración de la solución se consiguieron ciertos resultados favorables, ciertamente no se alcanzó la meta de los 100 nm recomendados para el espesor de la capa activa de un OLED, con excepción del copolímero BzclstBzC9OH, por lo que se consideró el empleo del autoensamblaje capa por capa a fin de ir incrementando paulatinamente el espesor global de la película puesto que la capacidad de los polímeros conjugados y en particular de los fenilnetinilenos para autoensamblarse en estructuras multicapa sin la necesidad de alternar cargas iónicas es muy favorable y ya ha sido probada en nuestro equipo de trabajo^{21a, b}.

Los resultados obtenidos de una serie de experimentos realizados con soluciones a 20 g/L de los oligómeros 7BzclstE y 7BzclstE-H así como los polímeros nBzclstE y FeBzclst se encontró que no se autoensamblan en estructuras multicapa. El monitoreo por espectroscopía de UV-vis reveló que la absorbancia registrada para la primera capa no se incrementó conforme las depositaciones siguientes como habría de esperarse si se hubiera depositado una nueva cantidad de cromóforos. De hecho, fue con el copolímero BzclstBzC9OH con el cual se pudo conformar por lo menos una estructura de 7 capas demostrado por los espectros de UV-vis de la figura 5.38 donde la absorbancia máxima en función del número de capas presentó un comportamiento lineal que indicó que en cada inmersión sucesiva se transfirió la misma cantidad de copolímero obedeciendo a la ley de Lambert-Beer. Así mismo, es evidente que la cantidad de material autoensamblado en la primera capa es mayor con respecto a las capas subsecuentes lo que indica una fuerte afinidad de la molécula por la superficie hidrófila del sustrato.

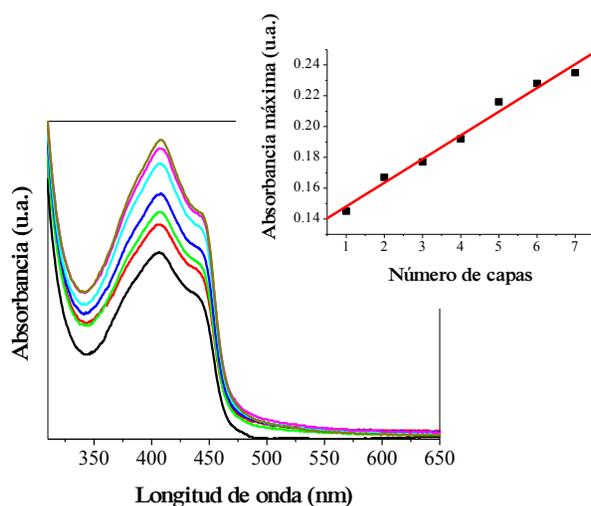


Figura 5.38 Espectros de UV-vis de película multicapa de BzclstBzC9OH elaborada por AE.
Figura insertada: Dependencia lineal de la absorbancia a λ_{max} en función del número de capas depositadas

Este comportamiento encuentra su explicación en la discusión presentada en el apartado anterior al considerar que los grupos hidroxilo jugaron un papel preponderante por la formación de los puentes de hidrógeno. Un trabajo referente al autoensamblaje de polianilina¹¹² describe un comportamiento similar al mostrar que se adsorbe una mayor cantidad de material entre capa y capa cuando el proceso está dominado por interacciones de tipo puente de hidrógeno comparado con aquellos procesos basados únicamente en las interacciones electrostáticas. Si bien es necesario realizar estudios por rayos X en ángulo razante para saber con certeza el acomodo de las moléculas en el seno de la película multicapa, hay un estudio publicado por Arias y col.¹²⁷ con oligómeros, homo y copolímeros portadores de cadenas alifáticas con terminación OH en el que demuestra que las moléculas se empaquetan en bicapas muy similar a lo encontrado en la difracción de rayos X en polvo, en donde los OH están en contacto unos con otros. Estudios realizados con alcoxiarilenetilenos^{21b} han demostrado que la capacidad para autoensamblarse es favorecida a medida que el material se vuelve más insoluble debido a que las interacciones intermoleculares son más fuertes. Es muy probable que debido a la gran solubilidad asociada a

la presencia del grupo colesterilo que presentan los materiales oligoméricos, *n*BzclstE y FeBzclst no permitiera la continua depositación del material a consecuencia de que las interacciones intermoleculares son menos fuertes por el volumen del colesterilo que aunque si bien no permiten que la primera capa depositada se re-disuelva en la solución tampoco son lo suficientemente fuertes para conceder que una mayor cantidad de material pase de la solución al estado sólido.

5.3.4.- Propiedades ópticas

Los espectros de absorción y emisión de las películas de los oligómeros y el polímero *n*BzclstE depositadas por AE a partir de soluciones en cloroformo se presentan en las figuras 5.39 y 5.40. Al comparar las longitudes de onda máxima en película con las obtenidas en solución observamos un desplazamiento hacia el rojo tanto de la banda de absorción como de emisión asociado al incremento de las interacciones intermoleculares en el estado sólido¹¹³. Los espectros de absorción (figura 5.39) están caracterizados por la presencia de una banda ancha asociada a las transiciones π - π^* del esqueleto conjugado mostrando una línea base de poca pendiente que nos habla de la alta homogeneidad de la película lo cual también fue corroborado por los estudios realizados por AFM mostrados con anterioridad y que revelaron una superficie bastante regular. Particularmente 3BzclstE y 5BzclstE que registraron picos de absorbancia máxima a 350 y 377 nm, respectivamente, también muestran una réplica vibrónica relacionada con la presencia de una estructura ordenada en el estado sólido que ha sido mostrada con anterioridad por moléculas análogas del tipo alcoxifenilenetnileno^{21b}. Dentro de la familia de oligómeros fue claramente observado un desplazamiento batocrómico de la longitud máxima de absorción a medida que se incrementó el tamaño de la cadena conjugada debido a una mayor deslocalización de electrones π , no obstante, con frecuencia este criterio no se aplica en los sistemas poliméricos ya que a lo largo del esqueleto principal se presentan defectos torsionales que interrumpen la deslocalización electrónica y restringen la longitud de conjugación efectiva. Esto justifica la diferencia de tan solo unos cuantos nanómetros entre la longitud máxima de absorción de los oligómeros de 7 unidades repetitivas y el homopolímero *n*BzclstE en donde muy posiblemente la conjugación efectiva se alcance con sistemas conformados por 9 unidades monoméricas. Entre los oligómeros de 7 unidades

repetitivas observamos que al sustituir el grupo terminal yodo por hidrógeno, la absorción se desplaza algunos nanómetros a una longitud de onda menor. Nosotros asumimos que este comportamiento se produce más bien por efectos del estado sólido y no por una contribución puramente electrónica del yodo ya que de ser así este desplazamiento también se hubiera presentado en solución.

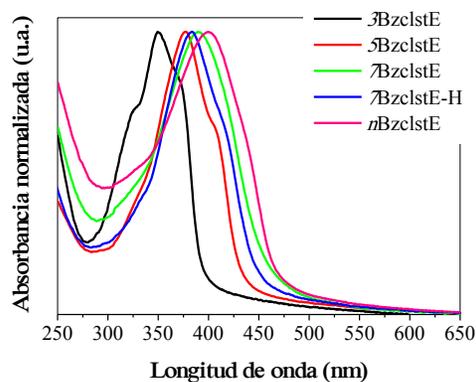


Figura 5.39 Espectros de absorción de películas depositadas por AE de la familia de oligómeros y homopolímero coesterilbenzoatoetinileno

La emisión de los materiales en película se localizó en la región azul-verde del espectro electromagnético que es considerada como una región de alta energía como se observa en los espectros de la figura 5.40. De igual manera que en absorción, las bandas anchas de máxima emisión se desplazaron hacia mayor longitud de onda con respecto al tamaño del esqueleto fenilnetinilénico ubicándose a 422, 475 y 494 nm para 3BzclstE, 5BzclstE y 7BzclstE, respectivamente.

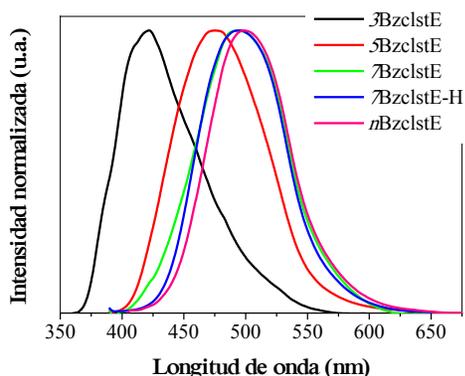


Figura 5.40 Espectros de fluorescencia de películas depositadas por AE de la familia de oligómeros y homopolímero colesterilbenzoatoetileno

Por otra parte, los espectros de los copolímeros FeBzclst y BzclstBzC9OH mostraron bandas anchas de absorción con un pico principal a 384 y 401 nm, respectivamente, ambos acompañados de una pequeña banda a mayor longitud de onda posiblemente generada por la presencia de aglomerados⁸⁴ (figura 5.41). Así mismo, sus espectros de emisión (figura 5.41 insertada) también se centraron en la región azul-verde del espectro electromagnético. El FeBzclst mostró un espectro de emisión estructurado con un pico principal a 481 nm y una réplica vibrónica a mayor longitud de onda que podría estar asociada con la presencia de un estado excitado ordenado, mientras que el BzclstBzC9OH mostró un espectro amplio cuyo máximo se ubicó a 486 nm.

Las propiedades ópticas en película de toda la familia colesterilbenzoatoetileno se resumen a continuación en la tabla 5.14. Para todos los materiales estudiados se apreciaron altos desplazamiento de Stokes entre 4300 y 5900 cm⁻¹ que revelan la rápida pérdida de energía de excitación del fluoróforo entre los niveles vibracionales que caracteriza al proceso de conversión interna. Este fenómeno de de-excitación no radiativo compite fuertemente con la fluorescencia afectando de manera significativa el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

Comentado [IM16]: en solución lo pusiste en cm-1

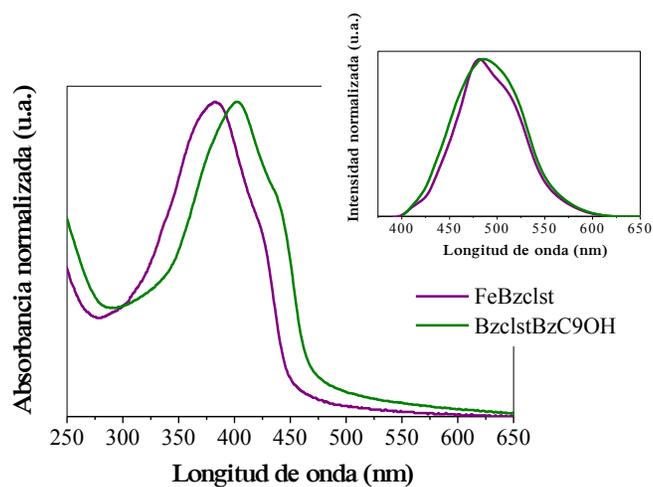


Figura 5.41 Espectros de absorción de películas depositadas por AE de los copolímeros FeBzclst y BzclstBzC9OH. **Figura insertada:** Espectros de fluorescencia de películas depositadas por AE de los copolímeros FeBzclst y BzclstBzC9OH

Tabla 5.14 Propiedades ópticas de películas depositadas por AE

Molécula	λ_{\max} absorción (nm)	λ_{\max} emisión (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$) ^a nm ⁻¹	Desplazamiento de Stokes (cm ⁻¹)
3BzclstE	350	422	2.79	4875
5BzclstE	377	475	2.99	5473
7BzclstE	390	494	1.95	5398
7BzclstE-H	383	495	3.38	5908
nBzclstE	400	498	1.93	4920
FeBzclst	384	481	2.53	5252
BzclstBzC9OH	401	486	1.78	4362

^a Calculado mediante la ecuación 4.3 a partir de la absorbancia y el espesor obtenido por perfilometría.

5.3.4.1.- Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia

Como recordaremos, el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia está definido como el número de fotones emitidos en relación al número de fotones absorbidos por la muestra y mientras más cercano sea su valor al 100 % más intensa será la emisión de luz. Los valores de rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película (η_p) calculado mediante el método de la esfera integradora se enlista en la tabla 5.15.

Los espectros de fotoluminiscencia se presentan en la figura 5.42 donde se distingue el incremento de la longitud de onda con respecto a la longitud de la cadena conjugada. En particular, la fotoluminiscencia de 3BzclstE se traslapó con la emisión del láser mostrándose un espectro de baja intensidad y con una gran cantidad de ruido. Por consecuencia, la determinación del rendimiento cuántico de esta molécula se vio afectada por la baja resolución del espectro y sería aconsejable repetir esta medición utilizando un láser de excitación de menor longitud de onda (~350 nm). Para todas las demás moléculas, el espectro fue de buena resolución presentando una curva ancha similar a la de los espectros de fluorescencia. Los picos máximos se ubicaron a 515, 528 y 539 nm para 5BzclstE, 7BzclstE y *n*BzclstE, respectivamente. En todos los casos el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia registrado en película fue menor al observado en solución lo que sugiere que la fotoluminiscencia en el estado sólido se vio considerablemente inhibida por procesos de de-excitación no radiativos que al mismo tiempo coincide con los altos valores de desplazamientos de Stokes que rondaron los 5000 cm⁻¹ (más de 100 nm) mostrados en el análisis óptico en película de la sección 5.3.4.

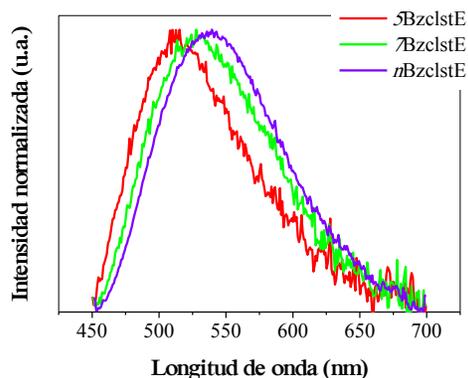


Figura 5.42 Espectros de fotoluminiscencia en película de 5BzclstE, 7BzclstE y nBzclstE

Mientras que la pérdida por conversión interna para 7BzclstE-H fue bastante marcada, el η_p en película fue el más alto de la serie, por lo que podemos intuir que la relación entre largos desplazamientos de Stokes y bajos rendimientos de fotoluminiscencia sólo puede considerarse como herramienta exploratoria y no como un factor decisivo de la eficiencia del material que se esté analizando¹¹⁴. Como se ha discutido con anterioridad, el decaimiento exclusivo del estado excitado singulete desencadena la emisión de luz, sin embargo, otros factores como la conversión del estado excitado singulete al triplete (*intersystem crossing*) favorecido por la presencia de átomos pesados como el yodo así como el *quenching* del estado singulete por defectos torsionales de la molécula podrían estar implicados en la apreciable inhibición de la fotoluminiscencia de estos materiales, no obstante, los estudios fotofísicos que corroboren estas teorías quedaron fuera de nuestro alcance. Los rangos de η_p de fenilnetinilenos reportados en la literatura son tan amplios que oscilan entre el 7 y 40 % por lo que no hay un patrón que precise el comportamiento de estos materiales y es difícil entablar un análisis comparativo de la eficiencia de la fotoluminiscencia con respecto a otras moléculas fenilnetinilénicas^{63, 114, 115}. Sin embargo, entre los materiales colesterilbenzoatoetinileno que componen esta serie observamos nuevamente que el parámetro de mayor relevancia fue el tipo de grupo terminal. Siguiendo la misma tendencia observada en el estudio óptico en solución, el rendimiento cuántico del heptámero terminado en hidrógeno 7BzclstE-H ($\eta_p = 15\%$) disminuyó considerablemente al portar la terminación en yodo ($\eta_p = 4\%$). De nueva cuenta,

el sustituyente lateral marcó una diferencia pues al evaluar el heptámero oPE7 portador de cadenas alquílicas también referenciado en el estudio en solución, se encontró que alcanza un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de 54 %. Si bien este efecto únicamente había sido investigado en solución en donde se encontró que la presencia del halógeno afecta negativamente el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en el orden $I > Br > H^{87}$, con este estudio demostramos que esta propiedad en película también se ve perjudicada con la presencia del yodo.

Tabla 5.15 Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película determinado por el método de la esfera integradora

Molécula	η_F película (%)	Molécula	η_F película (%)
3BzclstE	5	nBzclstE	14
5BzclstE	11	FeBzclst	5
7BzclstE	4	BzclstBzC9OH	6
7BzclstE-H	15		

Cabe señalar que algunos estudios han demostrado que el espesor de la película es directamente proporcional al rendimiento cuántico de fotoluminiscencia hasta alcanzar un valor asintótico⁸⁵, el cual es específico para cada sistema conjugado. En lo que concierne a este estudio se evaluaron películas con espesores muy similares entre ellas con el fin de establecer un cuadro comparativo que definiera el comportamiento entre los miembros colesterilbenzoatoetnileno de esta familia de oligómeros así como su homólogo polimérico.

5.3.5.- Propiedades ópticas en luz polarizada: orientación molecular de películas por fricción

5.3.5.1.- Introducción

Para promover la orientación molecular de los esqueletos conjugados por medios mecánicos se aplicó el tratamiento por fricción mejor conocido como *rubbing* a fin de

investigar la capacidad de emisión de luz linealmente polarizada de los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetileno.

A continuación se presentan los resultados arrojados por las pruebas de fricción aplicadas sobre películas elaboradas por AE depositadas sobre sustratos de cuarzo en respuesta a los parámetros experimentales de *i*) temperatura de calentamiento de la película, *ii*) número de deslizamientos del tejido, *iii*) tipo de tejido, *iv*) peso aplicado y *v*) velocidad de avance del carro, evaluándose el grado de dicroísmo alcanzado mediante espectroscopía de UV-Vis y fluorescencia en luz polarizada. Como alternativa en la búsqueda de un mayor grado de orientación molecular se probó una capa adicional preorientada de poliimina que sirviera como plantilla para la propia alineación de la molécula fenilenoetilénica, estimándose los respectivos coeficientes de dicroísmo en absorción y emisión polarizada. Así mismo, se examinó el efecto del tratamiento térmico (*annealing*) aplicado tanto a películas sobre cuarzo como aquellas alineadas sobre PI6.

5.3.5.2.- Orientación molecular inducida por fricción

En una primera etapa, el orden molecular inducido por fricción se probó sobre películas elaboradas por AE con los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y los polímeros *n*BzclstE, FeBzclst y BzclstBzC9OH variando la temperatura de calentamiento y evaluando el efecto del número de deslizamientos del tejido sobre la película, manteniéndose fijos la velocidad de avance del carro a 2 mm/s, el peso aplicado a 3200 g y el tipo de tejido sintético (T1). El estudio por espectroscopía de UV-vis en luz polarizada mostró que todas las películas depositadas por AE son completamente isotrópicas, posteriormente al ser sometidas al tratamiento por fricción se confirmó la obtención de orientación molecular al conseguirse coeficientes de dicroísmo de hasta 1.3 (tabla 5.16), mientras que para el copolímero BzclstBzC9OH se logró alcanzar un mayor grado de orientación al obtenerse un $R_d=1.7$ (figura 5.43). Para 3BzclstE no se registraron señales de orientación anisotrópica lo que nos sugiere que el tratamiento por *rubbing* favorece la orientación del sistema conjugado a medida que se incrementa el número de unidades repetitivas¹¹⁶ en acuerdo con lo reportado para sistemas alcoxfenilenoetilénico²¹. Si bien, todas las películas de prueba se depositaron a

partir de soluciones de concentración 20 g/L, no hay que olvidar que con BzclstBzC9OH se obtuvo un espesor mayor comparado con el del resto de las moléculas, por lo que sería conveniente efectuar un estudio enfocado a determinar el efecto del espesor sobre el grado de orientación inducida por fricción utilizando exclusivamente este copolímero. Cabe resaltar que la calidad morfológica de la película fue crucial para la obtención de algún grado de alineación molecular uniaxial puesto que en los estudios preliminares realizados con películas depositadas por SC que mostraban una gran cantidad de defectos tipo cometa no se obtuvo la orientación inducida por fricción. Partiendo de que los mejores resultados se obtuvieron con los copolímeros que estructuralmente poseen una menor cantidad de grupos colesterilo podemos suponer que la presencia de este grupo voluminoso y con cierta rigidez restringe la alineación del sistema conjugado en dirección paralela a la aplicación de la fricción o que incluso pueda representar una competencia entre su alineación y la del mismo sistema conjugado. A pesar de que se ha visto que la orientación por *rubbing* se facilita con sistemas que presentan propiedades de cristal líquido,^{21, 24, 50} el copolímero BzclstBzC9OH respondió más eficientemente al tratamiento aún y cuando por difracción de rayos X mostró un arreglo amorfo, por lo que inferimos que en este caso las cadenas alifáticas jugaron un papel importante brindando una mayor libertad de orientación al esqueleto conjugado para permitir su alineamiento en la dirección deseada. No obstante, debido a que el mecanismo por el cual se rige el proceso de fricción ha sido poco explorado y aún no está bien definido sólo podemos hacer conjeturas sobre las posibles causantes del comportamiento observado basado en la experiencia.

Tabla 5.16 Coeficiente de dichroísmo en absorción de películas depositadas por AE y tratadas por fricción obtenido en la primera etapa

Molécula	3BzclstE	5BzclstE	7BzclstE	nBzclstE	FeBzclst	BzclstBzC9OH
Rd	1	1.1	1.2	1.1	1.3	1.7

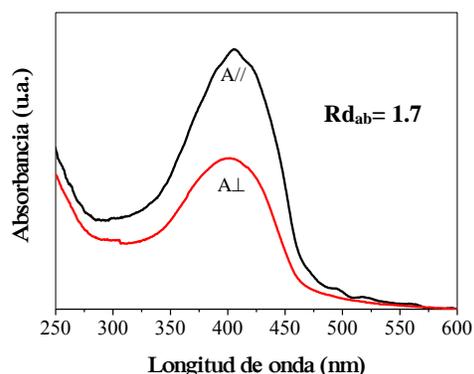


Figura 5.43 Espectro de UV-vis en luz polarizada de película del copolímero BzclstBzC9OH orientada por fricción con tejido T1

La modificación de la temperatura de calentamiento de la película no fue relevante ya que los coeficientes de dichroísmo fueron muy similares en cada una de las pruebas realizadas, sin embargo, para fines prácticos se fijó una temperatura de 60 °C para continuar con los experimentos. Cabe mencionar que no se evaluaron temperaturas superiores a las establecidas para evitar la degradación del material. Al evaluar el efecto del número de deslizamientos del tejido sintético T1 sobre el grado de orientación concretamos que con dos deslizamientos del tejido se logró el mayor grado de dichroísmo para cada material. Un tercer deslizamiento influyó negativamente en los resultados ya que se registró un significativo desbaste de la película al observarse una disminución de la intensidad de la banda de absorción e incluso en algunos casos el Rd también se vio afectado. En base a estos ensayos se concluyó que el copolímero BzclstBzC9OH es el sistema más favorable para la orientación molecular mecánica por fricción pues con éste se obtuvieron películas con el mayor grado de dichroísmo en absorción, razón por la cual fue elegido para ser analizado en la siguiente serie de pruebas.

Una vez establecidos los criterios de temperatura de calentamiento a 60 °C y dos deslizamientos del tejido se elaboró una serie de películas de BzclstBzC9OH por autoensamblaje a las que se les aplicó un tratamiento por fricción considerando como variables el peso aplicado y la velocidad de avance de carro, así mismo, el tejido sintético utilizado en esta ocasión fue el denominado T2. Al manejar las mismas condiciones de fricción establecidas anteriormente, es decir, peso aplicado de 3200 g y 2 mm/s de avance del

carro y cambiando únicamente el tejido sintético por el denominado T2 nos encontramos con un coeficiente de dichroísmo en absorción ($R_{d_{ab}}$) de 1.2, resultado alejado de aquel observado en los estudios anteriores, por su parte, el grado de orientación en emisión polarizada ($R_{d_{em}}$) representado por la relación entre la intensidad de fluorescencia en paralelo y en perpendicular al vector de fricción fue del orden de 2.2 como se puede apreciar en los espectros plasmados en la figura 5.44. Valores de $R_{d_{em}} > R_{d_{ab}}$ han sido frecuentemente observados y reportados por varios autores^{117, 118} que lo han atribuido a la posible transferencia de energía que toma lugar después de la excitación entre moléculas alineadas.

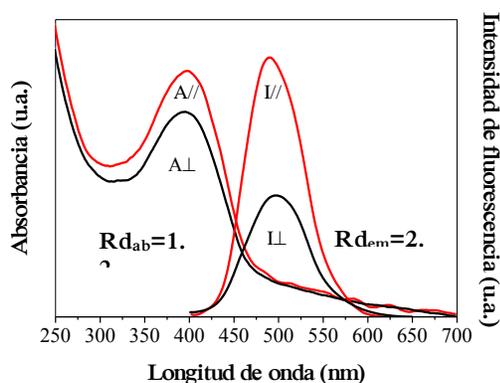


Figura 5.44 Espectros de absorción y emisión en luz polarizada de película del copolímero *BzclstBzC9OH* orientada por fricción con el tejido T2

Es bastante evidente que el tipo de tejido utilizado fue determinante en los resultados obtenidos pues hay que considerar que uno de los mecanismos propuestos por los cuales se lleva a cabo el alineamiento sugiere que las interacciones de Van der Waals que se generan en la superficie por el efecto de la fricción de la tela son muy importantes¹¹⁹. Si bien, ambos tejidos están hechos a base de poliéster, la textura de cada tela es diferente resultando mucho más efectiva aquella donde la fibra es más larga y áspera al tacto clasificada como T1. Con respecto a los demás parámetros experimentales contemplados durante esta etapa pudimos observar que al aplicar un peso entre 2800 y 4000 g no existió diferencia con respecto al grado de dichroísmo alcanzado, sin embargo, con pesos superiores a los 4000 g se observó una evidente disminución en la absorbancia a λ_{max} que sugiere que la película sufrió un severo

desbaste después de la fricción además de la nula contribución al mejoramiento de la alineación molecular. En cuanto a la velocidad de avance del carro se dedujo que a mayor velocidad los surcos generados en la dirección de la fricción se ven más definidos y paralelos entre sí como puede observarse en las micrografías de la figura 5.45 obtenidas a través de un microscopio óptico. No obstante, esto no parece haber influido en el grado de dicroísmo pues aún y cuando las líneas que delimitan dichos surcos se muestran más nítidas a una velocidad de 10 mm/s, la orientación a nivel molecular se mantuvo en el mismo valor de $R_{d_{ab}}=1.2$ obtenido en la corrida a 2 mm/s.

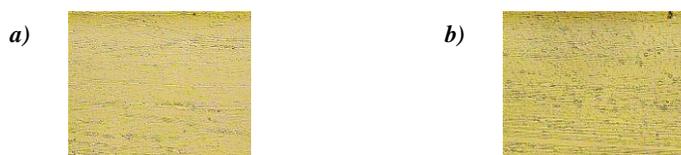


Figura 5.45 Micrografías de películas del copolímero BzclstBzC9OH orientadas por fricción a diferentes velocidades de avance del carro: **a)** 2 mm/s, **b)** 10 mm/s

En base a los resultados discutidos anteriormente, determinamos que los parámetros experimentales más apropiados para llevar a cabo las pruebas de fricción sobre películas de oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetinileno son los recolectados en la tabla 5.17. Sin embargo, no cabe duda que el parámetro de mayor impacto sobre la alineación de los materiales aquí estudiados fue el tipo de tejido usado en la fricción, principalmente en lo relacionado a su textura, pues los resultados entre la primera y segunda etapa estuvieron marcados por el tejido utilizado. Son pocos los informes que se han enfocado a este aspecto pese a su relevante importancia, no obstante, la experiencia de nuestro equipo de trabajo en investigaciones anteriores ha determinado que la naturaleza de la fibra y textura de la tela son muy significativos al momento de obtener el mejor grado de orientación en película.

Tabla 5.17 Parámetros óptimos para la orientación de películas por fricción con el tejido T2

Temperatura de calentamiento	60 °C	Peso aplicado	2800 g
No. de deslizamientos del tejido	2	Velocidad de avance del carro	2 mm/s

5.3.5.3.- Orientación molecular uniaxial usando una poliimina alineada por fricción

Un proceso alternativo que ha demostrado su eficiencia en la alineación uniaxial de polímeros conjugados y cristales líquidos^{120, 121} consiste en el uso de una poliimida de estructura molecular rígida y lineal previamente orientada por medios mecánicos como el *rubbing* que sirva como plantilla para inducir la propia alineación del material deseado. Bajo este contexto probamos una poliimina denominada PI6 cuya estructura química se mostró en la parte experimental (figura 4.2) y que según estudios anteriores⁷⁷ había demostrado altos grados de orientación molecular lo que nos servirían para promover la alineación de la molécula fenilnetinilénica depositada sobre ella. Además, al ser un material no emisor se evita la interferencia con la emisión del propio material luminiscente. Debido a la pobre capacidad para autoensamblarse, la PI6 se depositó por centrifugado sobre los sustratos de cuarzo obteniéndose películas con un espesor de alrededor de 60 nm, valor bastante aceptable para usarse como patrón¹²². Los espectros de absorción de la poliimina PI6 en paralelo y en perpendicular a la dirección de la fricción se presentan en la figura 5.46.

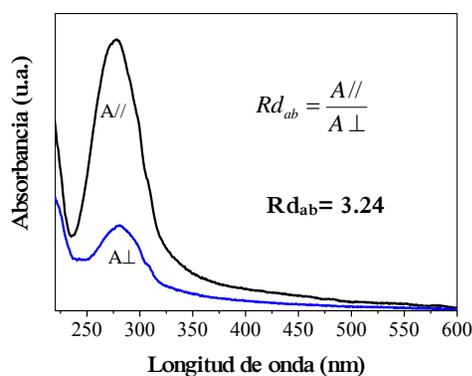


Figura 5.46 Espectro de absorción en luz polarizada de una película de PI6 orientada por fricción

A una longitud de onda máxima de 278 nm y después de tres deslizamientos del tejido T2 sobre la película se obtuvo un alto coeficiente de dichroísmo de 3.24, lo que quiere decir que

efectivamente puede ser empleada como sustrato alternativo para inducir orientación de cristales líquidos. El copolímero BzclstBzC9OH se depositó sobre la poliimina PI6 alineada tanto por autoensamblaje como por centrifugado mostrando en ambos casos un coeficiente de dicroísmo en absorción de 1.06 y en emisión de 2.2 estimados a la longitud de onda máxima, dejando claro que la técnica de depositación de película no influyó significativamente en la orientación de la molécula conjugada así como tampoco se modificó el grado de dicroísmo mostrado por la película de PI6. En la figura 5.47 se presentan los espectros de absorción y emisión polarizada de la película de BzclstBzC9OH sobre PI6 preorientada.

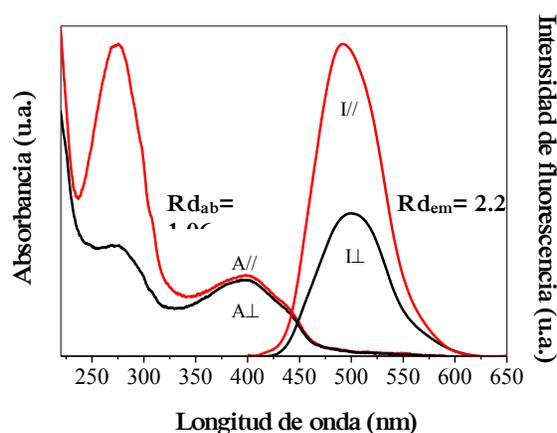


Figura 5.47 Espectros de absorción y emisión en luz polarizada de una película del copolímero BzclstBzC9OH depositada por AE sobre una capa de PI6 preorientada

5.3.5.4.- Efecto del tratamiento térmico sobre el grado de dicroísmo

Algunos poli(fluorenos)¹²³, poli(fenilvinilenos)¹²⁴ y poli(fenilnetinilenos)²¹ con propiedades líquido cristalinas han sido alineados en la dirección deseada cuando se les calienta a una temperatura crítica, generalmente aquella donde se presenta la transición LC, ayudando a que se consiga una mejoría significativa en el grado de dicroísmo. El 7BzclstE depositado sobre cuarzo se sometió al tratamiento por fricción bajo los parámetros experimentales expuestos en la tabla 5.17 y posteriormente se calentó a 140 °C durante 1 hora

manifestando una conducta óptica isotrópica al observarse la misma absorción en polarización paralela y en polarización ortogonal a la dirección de la fricción lo que implicó un coeficiente de dicroísmo de uno. Si recordamos, con el tejido T1 se había logrado un $R_d=1.2$ sin tratamiento post-fricción más sin embargo, el cambio de tejido trajo consigo la modificación de los resultados inicialmente obtenidos. Al depositar por AE esta misma molécula sobre una capa de PI6 previamente orientada por fricción se obtuvo un coeficiente de dicroísmo de 1.07, valor muy similar al conseguido con BzclstBzC9OH. Si bien, estas pruebas se realizaron con 7BzclstE bajo el argumento de que por sí solo manifestaba un arreglo supramolecular ordenado evidenciado por los perfiles de difracción de rayos X mostrados en la sección 5.2.2 y que por consiguiente pudiera facilitar su alineación sobre una capa preorientada en una dirección preferencial, no obstante, en base a los hechos podemos deducir que la anisotropía óptica observada fue promovida solamente por los microsurcos generados en la superficie de la capa de poliimida producidos por la fricción del tejido que actuaron como patrón de orientación para los esqueletos conjugados de 7Bzclst y BzclstBzC9OH dada su forma anisotrópica. Después de aplicarle el tratamiento térmico a 140 °C y retener la alineación adquirida mediante un enfriamiento rápido que suprima la posible cristalización, los espectros de absorción en luz polarizada revelaron un $R_d=1.08$ que se muestra en la figura 5.48. Como podemos ver, el tratamiento con calor incrementó muy ligeramente el grado de orientación e incluso podríamos decir que su contribución fue prácticamente nula como en el caso de la película de 7BzclstE sin PI6. Esto nos lleva a pensar que en realidad el dicroísmo obtenido fue gracias a la acción orientadora de la capa de PI6 más que por un efecto del calentamiento aún y cuando la temperatura elegida se encuentra en el rango de la primera transición endotérmica observada por DSC (figura 5.6) como sugieren diversos autores^{123, 125}. No obstante, la optimización de los regímenes de calentamiento pueden ser considerados como parámetros de evaluación de futuros trabajos.

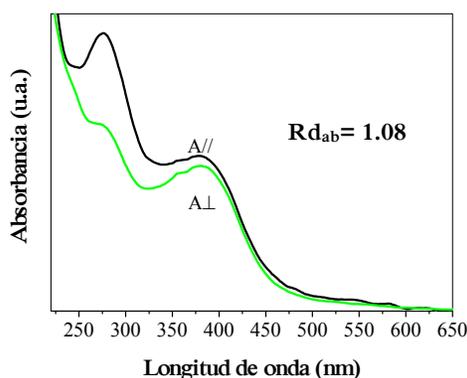


Figura 5.48 Espectro de absorción en luz polarizada de una película de 7BzclstE depositada por AE sobre una capa de PI6 preorientada obtenido después del tratamiento térmico

En conclusión general, creemos que el factor experimental que influyó en mayor medida fue el tipo de tejido sintético utilizado en estas pruebas ya que basados en la experiencia que nuestro equipo de trabajo tiene en la orientación inducida por fricción de esta clase de materiales, las interacciones de Van der Waals producidas entre la película y la tela son de gran importancia²¹. Debido a que el tejido utilizado es de procedencia comercial y su fabricación no está regulada bajo estándares estrictos que garanticen la obtención de una textura determinada para cada tipo de tela y en vista de que este factor influyó categóricamente en la orientación molecular, se sugiere que cuando se realicen estudios de esta naturaleza se prueben los diversos tejidos que se tengan a su disposición con la finalidad de escoger aquel con el que se obtengan mejores resultados, previendo que el tejido sufre desgaste y requiere de su cambio continuo para dar resultados reproducibles. Ahora bien, también hay que considerar que la estructura molecular es fundamental si se desea obtener buenos resultados. Debemos recordar que estas moléculas tienen el esqueleto aromático sustituido lateralmente con grupos colesterilo, un grupo bastante voluminoso conformado por ciertas partes rígidas que podrían obstaculizar o interferir de alguna manera en la alineación de la cadena conjugada. El hecho de que el copolímero BzclstBzC9OH haya exhibido una mayor capacidad de alineación nos impulsa a creer que la presencia de las cadenas alifáticas intervino de manera directa en los resultados obtenidos, por lo que sería conveniente revisar si el añadir un espaciador formado por algunas unidades metilénicas ayuda a que el grupo colesterilo se desacople del esqueleto

aromático y así le permita una mayor libertad de movimiento que repercuta en la orientación del sistema conjugado en la dirección definida por la fricción. Finalmente, el uso de la capa prealineada de poliimina así como el tratamiento térmico dieron pobres resultados pues no realizaron significativamente el grado de dicroísmo obtenido simplemente por la fricción directa sobre la película del material conjugado. Sin embargo, estos procesos han demostrado su eficiencia en otros sistemas poliméricos por lo que no se descartan para futuras investigaciones.

5.3.6.- Películas Langmuir-Blodgett y su caracterización

Además de los métodos mecánicos descritos anteriormente, la técnica Langmuir-Blodgett permite la depositación capa por capa de películas nanoestructuradas con propiedades anisotrópicas^{117,126}, de elevada calidad morfológica y espesor controlado producto de la formación de arquitecturas altamente ordenadas a nivel molecular. Tales razones se consideraron al momento de elegir una ruta alterna para la obtención de luminiscencia polarizada a partir de nuestros materiales. Hay que recordar que para aplicar esta técnica es indispensable que las moléculas posean un carácter anfifílico, es decir, que contengan grupos polares afines a la subfase además de grupos no polares que eviten su disolución en el medio acuoso, por tal motivo, el copolímero BzclstBzC9OH portador de cadenas alquílicas sustituidas en su extremo por un grupo hidroxilo fue el candidato ideal para realizar estas pruebas. Así mismo, se elaboraron películas LB con el polímero *n*BzC9OH sustituido únicamente con dichas cadenas alifáticas.

En la figura 5.49 se presentan las isotermas de presión superficial contra área molecular de BzclstBzC9OH registradas a temperatura ambiente (~23 °C), 30 y 40 °C. A temperatura ambiente, el copolímero BzclstBzC9OH mostró un comportamiento de líquido expandido desde el inicio de la compresión propiciado por el alto volumen de material esparcido observándose la presencia de bloques distribuidos en la superficie, los cuales coalescen de forma parcial durante la compresión a aproximadamente 23 mN/m formando zonas homogéneas acompañadas de bloques que permanecieron aislados. A una presión por encima

de 25 mN/m se manifestaron los indicios del colapso de la monocapa con la formación de defectos tipo estría.

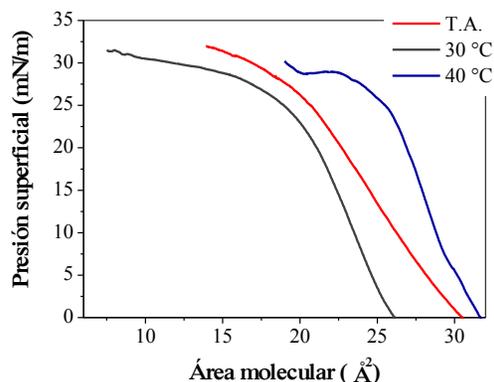


Figura 5.49 Isotermas de presión superficial vs área molecular del copolímero *BzclstBzC9OH* a diferentes temperaturas: T.A. (~23°C), 30 y 40 °C

Una serie de transferencias sobre sustratos de cuarzo tratados hidrofílicamente se realizó en dirección ascendente y bajo condiciones de temperatura ambiental consiguiéndose que sólo fragmentos de la monocapa fueran transferidos debido muy probablemente a la falta de homogeneidad de la película Langmuir, ya que dichos bloques de película podían ser observados fácilmente bajo la lámpara de luz UV a una longitud de excitación de 365 nm. Es de hecho la extrema rigidez de la capa monomolecular la responsable de que no se pudiera transferir al sustrato por lo que el calentamiento de la subfase podría conferir un cierto grado de movimiento a nivel molecular que permitiera un mejor empaquetamiento de las cadenas durante la compresión, incluso ha sido reportado para otros poli(fenilene-tinilenos) anfifílicos que las transferencias de calidad solamente fueron posibles a temperaturas cercanas a los 60 °C⁸⁵, sin embargo, por limitantes del equipo sólo nos fue posible trabajar a un máximo de 40 °C. Mientras que a 30 °C no se apreciaron resultados sobresalientes, a una temperatura de 40 °C y presión de 20 mN/m se observó a simple vista una mejora sustancial de la homogeneidad de la película Langmuir. Transferencias de tipo X se evaluaron sobre sustratos hidrófilos de cuarzo en donde la deposición sólo fue posible durante la emersión del sustrato a través de la

interfase agua-aire. Una tasa de transferencia (TR)^[18] menor a 0.6 se obtuvo para la primera capa, la cual fue disminuyendo para las siguientes transferencias. Este parámetro reflejó que a pesar de la uniformidad aparente de la monocapa existían huecos a nivel molecular que impidieron el empaquetamiento adecuado para transferir capas de calidad. Como hipótesis a este comportamiento inferimos que algunas moléculas no adoptaron el arreglo perpendicular a la subfase que es impulsado por el proceso de compresión sino que permanecieron paralelas a la superficie o sufrieron una reorganización que les impidió ubicarse en la posición apropiada lo que evitó que esa área pudiera ser transferida al sustrato, depositándose exclusivamente aquellas zonas en donde las cadenas portadoras del grupo hidrófilo estuvieran perfectamente orientadas hacia el agua y la parte hidrófoba hacia el aire. En la figura 5.50 se muestra un esquema del ordenamiento molecular y empaquetamiento de la monocapa en la interfase aire-agua que se debe llevar a cabo durante la compresión de las barreras en donde los grupos hidrófilos, en nuestro caso los hidroxilos, se orientan hacia la subfase acuosa indispensable para la transferencia de la película.

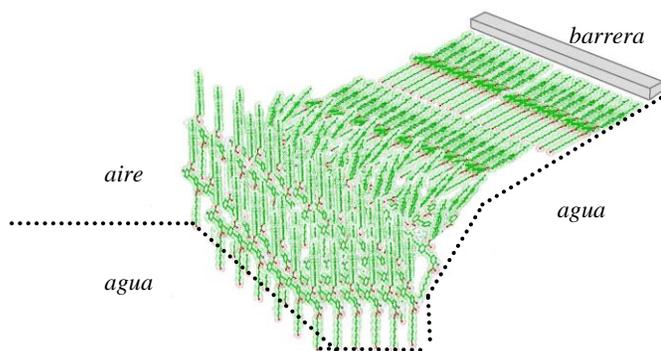


Figura 5.50 Esquema propuesto del ordenamiento molecular que se debe llevar a cabo durante el proceso de compresión de la monocapa Langmuir

^[18] La TR es un parámetro que refleja la calidad de la deposición y es calculado con el área de la monocapa que disminuyó durante la transferencia dividida entre el área del sustrato que atraviesa la monocapa. Entre más se acerque este valor a la unidad, de mayor calidad será la transferencia.

La caracterización óptica de las películas LB realizada por espectroscopía de UV-visible también reveló las inconsistencias en la transferencia de masa al mostrar incrementos variables de la absorbancia con respecto al número de capas transferidas como puede observarse en los espectros recopilados en la figura 5.51. Para la transferencia de la primera capa LB depositada por ambos lados del sustrato, el espectro mostró una absorbancia a la longitud máxima de absorción (λ_{max}) de 0.034, sin embargo, a medida que se transfirieron las capas subsecuentes este incremento fue irregular y se desvió de la linealidad como puede apreciarse en el gráfico insertado.

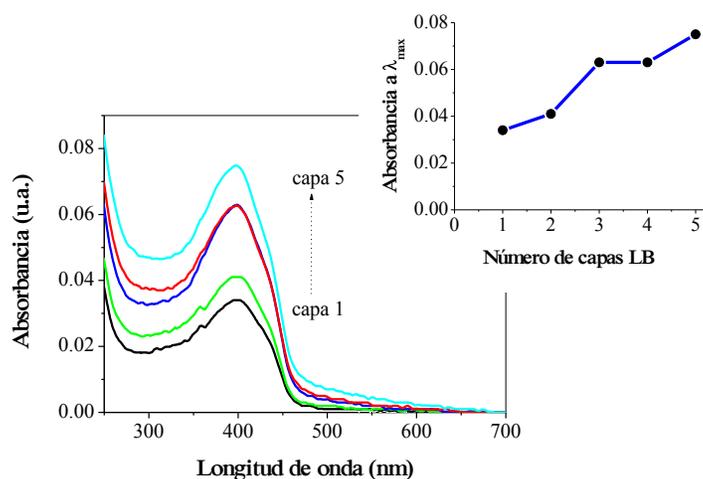


Figura 5.51 Espectros de UV-vis de películas LB del copolímero BzclstBzC9OH transferidas sobre un sustrato de cuarzo. **Figura insertada:** Dependencia de la absorbancia a λ_{max} con respecto al número de capas transferidas

El estudio óptico anisotrópico por espectroscopía de UV-Vis de una monocapa transferida mostró una relación entre la polarización en paralelo ($A_{//}$) y en perpendicular (A_{\perp}) a la dirección de extracción del sustrato a través de la interfase agua-aire igual a 1.11, lo que sugiere la presencia de un grado de dichroísmo menor en relación al mostrado por películas LB de otros materiales benzoato etnileno¹²⁷. Aún y cuando este valor fue cercano al obtenido por fricción de películas depositadas por AE, demuestra su importancia desde el punto de vista de que con el Langmuir-Blodgett la película no sufre ningún desbaste a diferencia del *rubbing*

donde la fricción con el tejido provoca una reducción del espesor y un deterioro de la calidad superficial de la muestra que en un momento dado afectaría el desempeño de un diodo electroluminiscente. No obstante, el principal inconveniente al cual nos enfrentamos fue que la transferencia de más de una película Langmuir se dio de forma irregular y elaborar un OLED con una sola capa tan extremadamente delgada sería improductivo. La figura 5.52 muestra la morfología de un área de $25 \mu\text{m}^2$ estudiada por AFM de una sola capa transferida sobre cuarzo hidrófilo que reveló una superficie regular con finos dominios columnares distribuidos por toda la película. El análisis por sección de la rugosidad confirmó la homogeneidad de la película exhibiendo un bajo valor de rugosidad promedio de 1.35 nm.

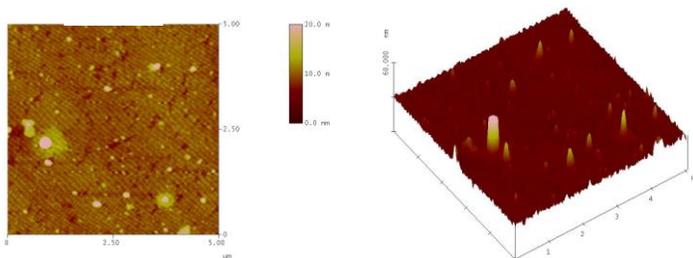


Figura 5.52 Imágenes por AFM de una capa LB del copolímero BzclstBzC9OH transferida sobre un sustrato de cuarzo

En la figura 5.53 se presentan las isoterma de compresión del polímero *n*BzC9OH obtenidas a diferentes temperaturas exhibiendo un comportamiento similar al observado para BzclstBzC9OH a temperatura ambiente. A presiones que rondan entre los 15-20 mN/m se observó una fase líquida expandida bastante homogénea con un área por molécula de alrededor de 33 \AA^2 . A presiones mayores a los 24 mN/m sobrevino el colapso de la película. En la transferencia de *n*BzC9OH a temperatura ambiente se encontró que únicamente la depositación de la primera capa se llevaba a cabo de forma homogénea ya que una vez concluida dicha transferencia se generaba un hueco sobre la película Langmuir que no podía ser rellenado por el material a pesar de la continua compresión por lo que fue imposible conseguir una segunda transferencia.

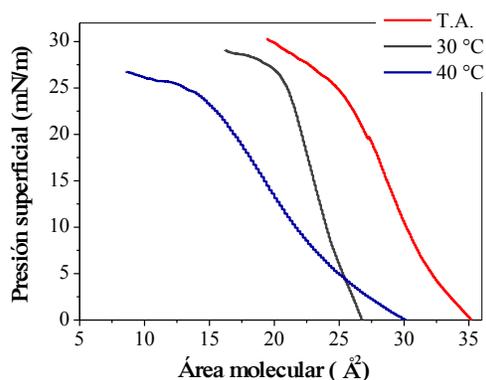


Figura 5.53 Isotermas de presión superficial vs área molecular del polímero *nBzC9OH* a diferentes temperaturas: T.A. (~23°C), 30 y 40 °C

Esto pareciera indicar que la presión de transferencia a la cual se estaba trabajando no fuera la suficiente para recuperar el área de material que estaba siendo transferido, sin embargo, sobrepasar dicha presión implicaría el ingreso a la zona de colapso de la monocapa, por lo que de la misma manera que para *BzclstBzC9OH* se consideró más viable el calentamiento de la subfase acuosa. Los avances conseguidos a 30 °C no fueron mayores a los obtenidos a 40 °C donde la transferencia de unas cuantas capas fue posible. No obstante, dichas transferencias nuevamente mostraron irregularidades evidenciadas por los incrementos variables principalmente a partir de la capa 4 donde el aumento en absorbancia entre capas se vio severamente disminuido como puede apreciarse en los espectros de UV-vis de la figura 5.54. En vista de los resultados obtenidos podemos decir que la transferencia de películas multicapa de tipo Langmuir-Blodgett de *BzclstBzC9OH* y *nBzC9OH* no fue estable a las condiciones probadas. Cabe señalar que es muy probable que la temperatura de calentamiento de la subfase estuviera implicada en el desarrollo de la monocapa rígida y frágil que caracterizó estas pruebas puesto que desafortunadamente se trabajó a temperaturas inferiores a las sugeridas para materiales fenilnetilénicos análogos como se mencionó anteriormente.

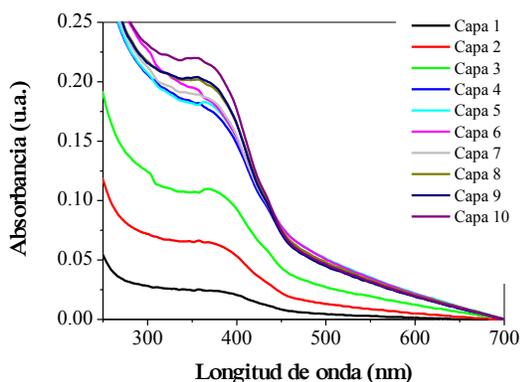


Figura 5.54 Espectros de UV-vis de películas LB del polímero *nBzC9OH* transferidas sobre un sustrato de cuarzo

Por otra parte, no nos fue posible definir alguna relación con respecto a la presencia del grupo colesterilo y al comportamiento del copolímero *BzclstBzC9OH* en la monocapa Langmuir dado que los resultados conseguidos con *nBzC9OH* fueron bastante limitados. Si bien, se corroboró que la técnica de Langmuir-Blodgett formó películas dotadas de orden molecular al observarse que una capa transferida de *BzclstBzC9OH* mostraba un dichroísmo por UV-visible en luz polarizada de 1.11, no pudimos determinar la existencia de orden anisotrópico en estructuras multicapa debido primordialmente a las transferencias inconsistentes. Sin duda creemos que estos experimentos establecieron las bases para darle seguimiento a la investigación que con la optimización estratégica de las condiciones experimentales, principalmente aquellas enfocadas a la temperatura de calentamiento de la subfase acuosa se obtendrán avances significativos.

5.3.7.- Propiedades eléctricas y electroquímicas

5.3.7.1.- Conductividad eléctrica

Los resultados de resistividad (ρ) permitieron calcular la conductividad eléctrica (σ) en película de cada uno de los materiales colesterilbenzoatoetnileno estudiados en esta tesis, los

cuales se presentan en la tabla 5.18. En términos generales, la conductividad eléctrica de los materiales se ubicó dentro del intervalo de los semiconductores tomando valores en el orden de 10^{-6} S/cm. Dado que la resistividad constituye el grado de oposición del material al paso de la corriente eléctrica, su valor es inversamente proporcional a la conductividad. En este aspecto, los materiales evaluados se encontraron en niveles de resistividad de 10^5 Ω -cm.

Tabla 5.18 Resistividad y conductividad eléctrica en película

Molécula	ρ (Ω-cm)	σ (S/cm)
3BzclstE	2.44×10^5	4.10×10^{-6}
5BzclstE	1.59×10^5	6.29×10^{-6}
7BzclstE	1.23×10^5	8.13×10^{-6}
7BzclstE-H	1.46×10^5	6.85×10^{-6}
nBzclstE	2.28×10^5	4.39×10^{-6}
FeBzclst	2.98×10^5	3.36×10^{-6}
BzclstBzC9OH	1.81×10^5	5.52×10^{-6}

La conductividad eléctrica (σ) en polímeros está definida por: *i*) La densidad de portadores de carga (n), es decir, el número de huecos y electrones, *ii*) La carga de dichos portadores (e) y *iii*) Su movilidad dentro del material (μ) y se relacionan según la ecuación 5.1:

$$\sigma = ne\mu \qquad \text{Ecuación 5.1}$$

Analizando los resultados obtenidos para la serie de oligómeros terminados en yodo observamos que aún y cuando todos los materiales se ubicaron en el mismo orden de magnitud se percibió un aumento de la conductividad en relación a la longitud del esqueleto conjugado tal y como se presenta en la gráfica de la figura 5.55, es decir, en base a la definición antes mencionada hay un aumento en la cantidad de portadores de carga y su movilidad dentro del

material. Por otra parte, también en la gráfica de la figura 5.53 observamos que la presencia del yodo impartió una mayor conductividad a 7BzclstE, lo cual podría atribuirse a la mayor electronegatividad del halógeno que por definición se traduce como la capacidad de un átomo para atraer electrones, es decir, que el yodo incrementó la deslocalización electrónica por efecto inductivo promoviendo la movilidad de cargas a lo largo de la cadena.

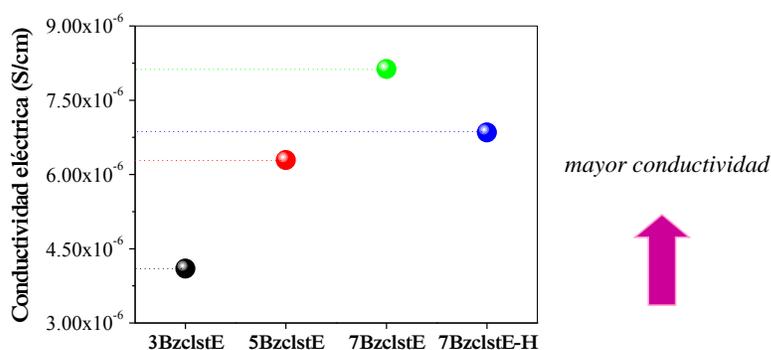


Figura 5.55 Tendencia de la conductividad eléctrica en película de la familia de oligómeros en relación a la longitud de la cadena conjugada y el átomo terminal

Es bien sabido que la conductividad en polímeros conjugados depende no sólo de la deslocalización electrónica a lo largo de una molécula aislada sino también de los saltos que experimentan los electrones entre cadenas contiguas, por lo que entre más separadas estén las cadenas conjugadas debido a los sustituyentes laterales que actúan como aislantes y que impiden estos saltos, más se dificultará la movilidad electrónica reflejándose en una baja conductividad¹²⁸. Todos los materiales de estudio están sustituidos con grupos laterales colesterilo de gran volumen, sin embargo, el efecto de este grupo no pudo ser cuantificado en la medición de la conductividad debido a que las moléculas no presentan una orientación regular unas con respecto a otras ni con el sustrato, por lo que no fue posible determinar si el espaciado generado por el colesterol interfirió con el flujo de los electrones.

5.3.7.2.- Caracterización electroquímica

La voltametría cíclica es un método electroquímico que mide la transferencia de electrones durante una reacción de oxidación-reducción equivalente a las transiciones electrónicas que ocurren durante la excitación de una molécula conjugada. Durante la etapa de reducción, un electrón es añadido al nivel LUMO mientras que al oxidarse un electrón es removido del nivel HOMO. De esta manera, en base a valores de energía absoluta con respecto al nivel de vacío podemos relacionar los potenciales de oxidación (E_{ox}) y reducción (E_{red}) para calcular los niveles de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO, así como la brecha energética entre ellos denominada banda gap electroquímica ($E_{g_{elect}}$) que complementa a la banda gap óptica ($E_{g_{op}}$) obtenida a través de la espectroscopia de UV-vis. En nuestro estudio, la voltametría cíclica de los materiales se llevó a cabo en película depositada por AE sobre sustratos de ITO evaluándose por separado en potencial de oxidación y de reducción. En la figura 5.56 podemos observar los voltagramas irreversibles de potencial contra corriente de los oligómeros 3BzclstE, 5BzclstE, 7BzclstE y 7BzclstE-H. El ciclo oxidativo en potencial positivo denotó un solo pico anódico correspondiente a la remoción de un electrón de la cadena conjugada que propicia la formación de un polarón^[19], mostrando potenciales de oxidación (E_{ox}) estimados al pico máximo de entre 1.8 y 2.5 V. De acuerdo a la literatura, la presencia de más de un pico de oxidación-reducción en moléculas conjugadas puede asociarse a la formación de bipolarones^[20], sin embargo, los procesos de formación de polarones y bipolarones pueden ser tan cercanos en energía que electroquímicamente coalescen en un solo pico^[29]. En potencial negativo encontramos que el inicio de la reducción ocurrió a valores mayores para 7BzclstE, lo que implica que al incrementarse la longitud de la cadena conjugada tiende a comportarse como un mejor aceptor de electrones. Así mismo, un cambio de color reversible asociado al estado de oxidación acompañó este proceso observándose una película amarilla en el estado neutro que se tornó café oscuro en su forma reducida, lo que pone en evidencia la capacidad electrocrómica de estos materiales conjugados. Para el cálculo de la banda gap electroquímica se consideró como potencial de

^[19] Radical formado por la distorsión estructural a nivel local de la molécula seguido por la remoción o adición de un electrón.

^[20] Di-radical formado por la remoción o adición de un segundo electrón.

reducción (E_{red}) el primer pico observado en corriente catódica. Todas las propiedades electroquímicas de los materiales bajo estudio se encuentran concentradas en la tabla 5.19.

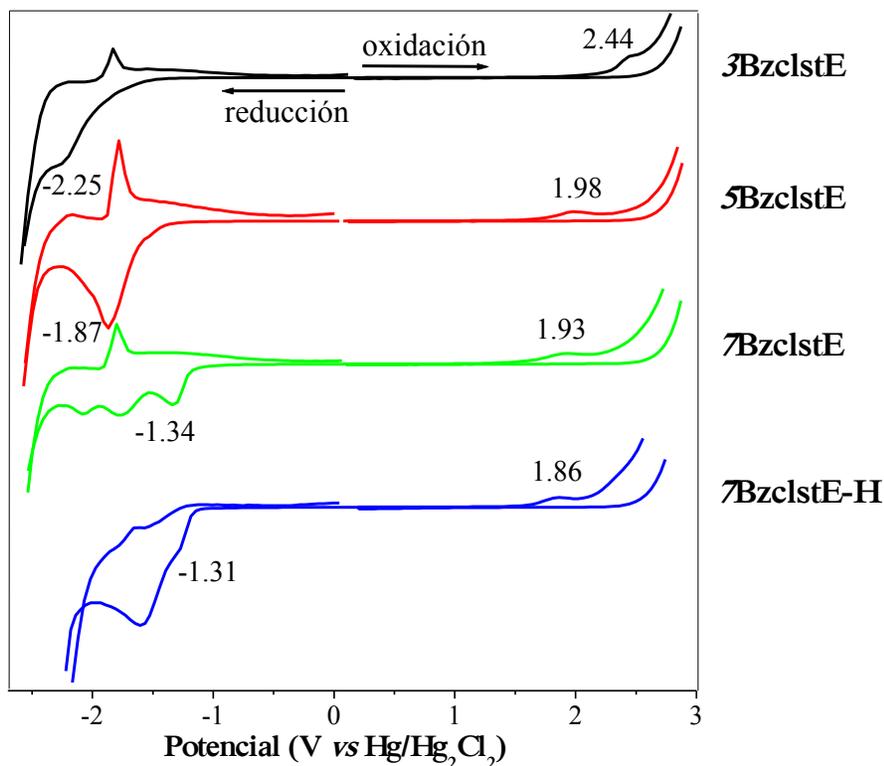


Figura 5.56 Voltagramas de los oligómeros depositados en película por AE sobre sustratos de ITO

Por su parte, los polímeros mostraron un comportamiento electroquímico muy similar al de los oligómeros representado por los voltagramas de la figura 5.57 que muestran una banda amplia de oxidación cercana a 2 V así como una serie de picos catódicos que inician alrededor de -1.1 V del ciclo dirigido hacia potencial negativo los cuales se resumen en la tabla 5.19.

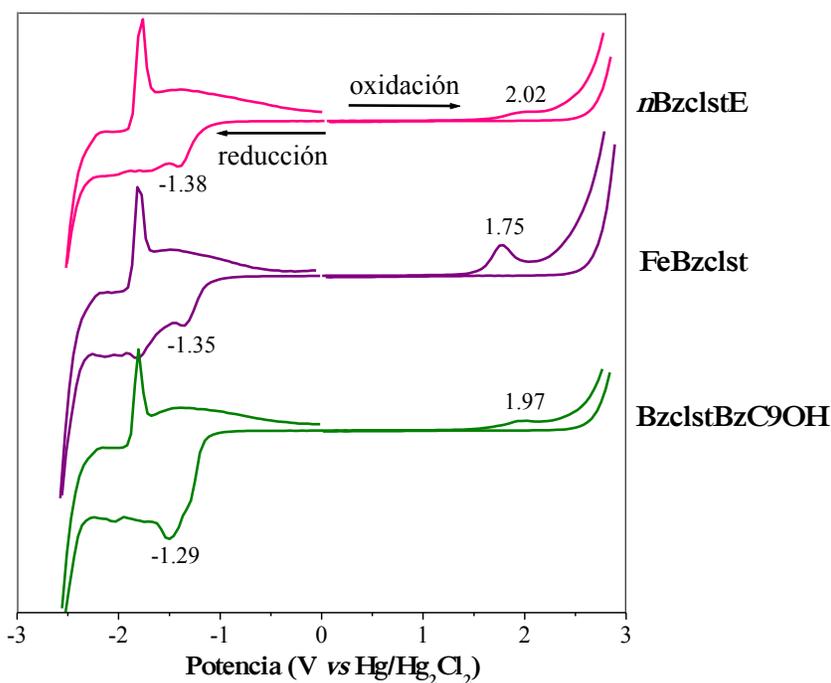


Figura 5.57 Voltagramas de los polímeros depositados en película por AE sobre sustratos de ITO

Los valores de $E_{g_{elect}}$ se mantuvieron entre 3.1 y 4.7 eV mostrando una tendencia decreciente a medida que la longitud del segmento conjugado de la familia de oligómeros se incrementaba: 3BzclstE (4.69 eV), 5BzclstE (3.85 eV), 7BzclstE (3.27 eV), lo cual concuerda con lo establecido en la literatura con respecto al comportamiento semiconductor de materiales conjugados de hasta 10 unidades repetitivas¹³⁰. Este concepto no es aplicado para los polímeros conjugados ya que la longitud de la conjugación varía debido a la presencia de defectos intrínsecos (ej. conformaciones torsionales) que rompen la conjugación. Como se aprecia en la tabla 5.19, el valor de la banda gap estimada electroquímicamente fue mayor al obtenido por métodos ópticos debido a que en este último sólo se cuantifica la energía necesaria para las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO sin contemplar la energía de *binding* o atrapamiento del excitón⁶³ que está relacionada con la

formación y destrucción de los radicales en la molécula cuya magnitud oscila entre 0.1-1 eV¹¹¹, no obstante, ambas metodologías muestran la misma tendencia. El valor de los niveles energéticos HOMO y LUMO de estos materiales se calcularon a partir de los potenciales de oxidación y reducción empleando las ecuaciones 4.11. Los valores HOMO relativos al vacío variaron entre -6.55 y -7.24 eV (ver tabla 5.19). El análisis electroquímico sugirió que el copolímero FeBzclst es el que se puede oxidar más fácilmente ($E_{ox}=1.75$) y presenta una mayor habilidad a la inyección de huecos (HOMO=-6.55 eV) debido muy posiblemente a la presencia de un menor número de sustituyentes de carácter electroatractor¹³¹. De hecho, la mayor parte de los polímeros fenilnetinileno tienden a ser mejores inyectores y transportadores de huecos que de electrones debido a su inherente abundancia de electrones π ¹³², no obstante, los bajos niveles LUMO observados en nuestros materiales que van de -2.55 a -3.51 eV demuestran su gran habilidad para la inyección de electrones al ser usados en un OLED gracias a que estos valores son cercanos a la función de trabajo del aluminio (-4.3 eV) utilizado como cátodo en el dispositivo.

Tabla 5.19 Propiedades electroquímicas en película de los materiales colesterilbenzoatoetnileno obtenidas por voltametría cíclica

Molécula	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{g_{elect}}$ (eV) ^a	$E_{g_{op}}$ (eV) ^b
3BzclstE	2.44	-2.25	-7.24	-2.55	4.69	3.08
5BzclstE	1.98	-1.87	-6.78	-2.93	3.85	2.84
7BzclstE	1.93	-1.34	-6.73	-3.46	3.27	2.65
7BzclstE-H	1.86	-1.31	-6.66	-3.49	3.17	2.68
nBzclstE	2.02	-1.38	-6.82	-3.4	3.40	2.63
FeBzclst	1.75	-1.35	-6.55	-3.45	3.10	2.57
BzclstBzC9OH	1.97	-1.29	-6.77	-3.51	3.26	2.66

^a Calculada al pico máximo de potencial de oxidación y reducción

^b Calculada al inicio del espectro de absorción en película aplicando la ecuación 4.1

Efecto de los grupos sustituyentes

Las cadenas alquílicas no influyen directamente en las propiedades electrónicas del material por estar constituidas por enlaces σ ¹³³, aseveración respaldada por innumerables experimentos que han abordado desde diferentes flancos el comportamiento electroquímico modulado por los diferentes grupos unidos al esqueleto conjugado que es propiamente el responsable de la respuesta observada en voltametría cíclica. A este respecto, un punto que ha sido considerado por algunos investigadores es el impedimento estérico inducido por los sustituyentes laterales que incrementa considerablemente el potencial de oxidación¹³⁴, premisa que comprobamos al comparar este parámetro electroquímico con el mostrado por otros fenilnetinilenos sustituidos con grupos alifáticos ($E_{ox}=1.5-1.6$)¹³⁵ que son menos voluminosos que el colesterilo presente en las moléculas de estudio. Por otro lado, la capacidad electrodonadora o electroattractora de dichos sustituyentes puede marcar una gran diferencia en el comportamiento electroquímico de las moléculas conjugadas¹³⁶ aún y si se trata de grupos impedidos estéricamente. Por naturaleza, el grupo alquino del esqueleto fenilnetinilénico presenta una alta afinidad electrónica^{137, 138} que se incrementa con la incorporación de grupos fuertemente electroattractores como son el grupo ciano¹³⁹, oxadiazol¹⁴⁰ y en nuestro caso el grupo éster^[21] propiciando la formación exitosa de radicales aniónicos mostrando bajos valores de E_{red} .

El efecto de los átomos terminales ha sido evaluado con anterioridad en nuestro equipo de trabajo mediante un estudio de las propiedades electroquímicas de oligo(fenilnetinilenos) encontrándose algunas variaciones en la E_{elect} asociadas a la electronegatividad de tales átomos. Los resultados obtenidos en esta tesis reafirman que efectivamente el átomo terminal (yodo o hidrógeno) impartió un efecto electrónico sobre el esqueleto conjugado que está íntimamente ligado a las propiedades electroquímicas así como también a algunas propiedades ópticas del sistema. Como se puede observar en el esquema de la figura 5.58, los potenciales del heptámero con terminación en yodo (7BzclstE) fueron mayores de tal manera que promediaron una banda gap electroquímica 0.1 eV más alta que la exhibida por su homólogo

^[21] Comparación entre los datos experimentales de una serie de fenilnetinilenos portadores de grupos alquiléter y alquiléster.

terminado en hidrógeno (7BzclstE-H). Este patrón nos indica que la incorporación de un átomo terminal de mayor electronegatividad, es decir $I > H$, repercute en la obtención de una mayor brecha energética entre los niveles HOMO-LUMO. El efecto del átomo terminal solamente puede ser evaluado en moléculas de tamaño definido por lo que no es posible aplicar este criterio para los sistemas polidispersos *n*BzclstE, FeBzclst y BzclstBzC9OH que cuentan con átomos de bromo en los extremos.

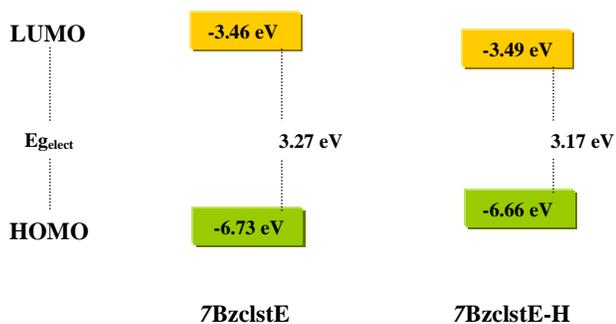


Figura 5.58 Comparación de los niveles energéticos HOMO-LUMO y E_{elect} entre 7BzclstE y 7BzclstE-H

5.4.- Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos

5.4.1.- Introducción

En años recientes los polímeros conjugados han despertado un gran interés debido a la fácil procesabilidad y propiedades mecánicas combinadas con las propiedades de semiconductores. Particularmente, la alta capacidad de electroluminiscencia de los PPE los ha convertido en candidatos ideales para formar parte activa de dispositivos optoelectrónicos como los diodos electroluminiscentes. No obstante, pese a los innumerables desarrollos científicos en esta área el mayor reto continúa siendo la optimización de la eficiencia del dispositivo y el entendimiento de los mecanismos particulares que rigen la conducta electroluminiscentes de una amplia gama de materiales que se encuentran bajo investigación.

En esta sección se discutirán las propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos elaborados con los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetileno enfocándose en aspectos de gran relevancia relacionados con el desempeño del dispositivo tales como *i*) el voltaje de umbral (V_u) y de encendido (V_L) *ii*) la eficiencia externa de electroluminiscencia (η_{EL}) y *iii*) la luminancia máxima (L_{max}) alcanzada por el OLED. En una primera instancia se discuten los resultados obtenidos con los dispositivos simples construidos en una configuración ITO/material conjugado/Al donde la capa emisora se depositó por autoensamblaje. Posteriormente, se muestra el progreso en la optimización de los parámetros de operación del dispositivo con la incorporación de la capa inyectora de huecos depositada entre el ánodo de ITO y la capa conjugada activa para formar un diodo electroluminiscente multicapa. La interpretación de los resultados se basó principalmente en el fenómeno de inyección de portadores de carga así como en los aspectos morfológicos e interfaciales entre los componentes del diodo electroluminiscente. Finalmente, se contemplan algunos de los fenómenos que posiblemente influyeron en las características de emisión observadas además de algunas recomendaciones enfocadas al entendimiento pleno de dichos fenómenos y al perfeccionamiento de la conducta electroluminiscente de los diodos lo cual podría incluirse en trabajos a futuro.

5.4.2.- Diodos electroluminiscentes orgánicos simples

Como se mencionó en los antecedentes un diodo electroluminiscente orgánico simple está compuesto por un ánodo que inyecta huecos, un cátodo que inyecta electrones y una capa del material emisor depositada entre ambos electrodos. Los dispositivos evaluados en este trabajo de tesis se fabricaron siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental 4.5 cuyo diseño se muestra en la figura 5.59.

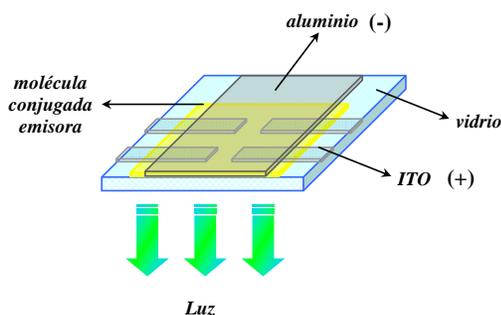


Figura 5.59 Configuración de un diodo electroluminiscente simple de ITO/molécula colessterilbenzoatoetinileno/Al con un área activa de 0.18 cm^2

El óxido de indio y estaño depositado sobre un sustrato de vidrio se eligió como ánodo debido a las propiedades que exhibe, tales como su elevada estabilidad a las condiciones ambientales, excelente conducción y una alta función de trabajo ($\sim 5 \text{ eV}$) cercana a los niveles HOMO de las moléculas colessterilbenzoatoetinileno además de que su transparencia asegura la nula interferencia en la emisión proveniente del material conjugado. A pesar de que existen otros metales como el calcio o el magnesio cuya función de trabajo es más afín al nivel LUMO de nuestros materiales, el aluminio ($\phi = 4.3 \text{ eV}$) prevalece como la mejor opción para preparar el cátodo de dispositivos altamente eficientes¹⁴¹ pues es menos propenso a la oxidación producida por el oxígeno y la humedad ambiental por lo que el tratamiento de encapsulado posterior a su deposición sobre la película orgánica no es del todo indispensable⁶⁸. La película orgánica constituye la parte activa del dispositivo pues en ella se desplazan y recombinan las cargas formando excitones que dan lugar a la emisión de fotones. Convencionalmente, los investigadores han adoptado al centrifugado como técnica para

depositar el material conjugado luminiscente sobre el ánodo. En esta tesis se prepararon con éxito los diodos por medio de la técnica de autoensamblaje tal y como se documenta a continuación.

Las características eléctricas y electroluminiscentes de los diodos orgánicos monocapa (tabla 5.20) construidos con los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetileno se evidenciaron con las curvas típicas (en forma de S) de densidad de corriente-voltaje y luminancia-voltaje que manifiestan las propiedades optoelectrónicas intrínsecas de cada molécula en particular. Bajo polarización directa todos los materiales mostraron el comportamiento típico de un diodo semiconductor confirmado por los perfiles de densidad de corriente contra voltaje. Los oligómeros más pequeños de la serie 3BzclstE y 5BzclstE (figura 5.60 a y b, ---□---) exhibieron propiedades luminiscentes con voltajes de umbral (V_u) de 6 y 5.8 V, respectivamente. En este punto, a medida que se incrementaba el potencial aplicado también la corriente sufría un rápido incremento hasta llegar a la saturación ($V_{sat} \sim 10$ V) en donde el flujo de corriente se estabilizó a pesar de seguir aplicando un potencial. El voltaje de falla producto del aumento de la temperatura por efecto Joule^[22] se presentó en el intervalo posterior a la saturación de la corriente. Aún y cuando en la curva no se apreció un voltaje específico, a simple vista se lograron percibir algunas “chispas” que manifestaron la degradación del diodo con la formación de pequeños puntos oscuros resultado de la delaminación del metal en la interfase con la película orgánica. Con las lecturas de flujo radiante recolectadas simultáneamente con las de corriente se corroboró la emisión de luz por parte de estos dispositivos y se determinó la luminancia máxima (L_{max}) que exhibieron, la cual fue de 2.2×10^{-3} cd/m² para 3BzclstE (figura 5.60 a, ---●---) y 5.1×10^{-3} cd/m² para 5BzclstE (figura 5.60 b, ---●---). La eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia estuvo en el rango de 10^{-7} % de fotones emitidos por electrón inyectado a partir de la pendiente (m) de la línea del gráfico respectivo de la densidad de radiación en función de la densidad de corriente ejemplificada por la figura 5.61 y posteriormente aplicando la ecuación 4.14.

Comentado [IM17]: no entiendo porque no esta determinado?

^[22] Al circular la electricidad, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido al choque que sufren los electrones con el material por el que circulan elevando la temperatura del mismo y desencadenando su degradación.

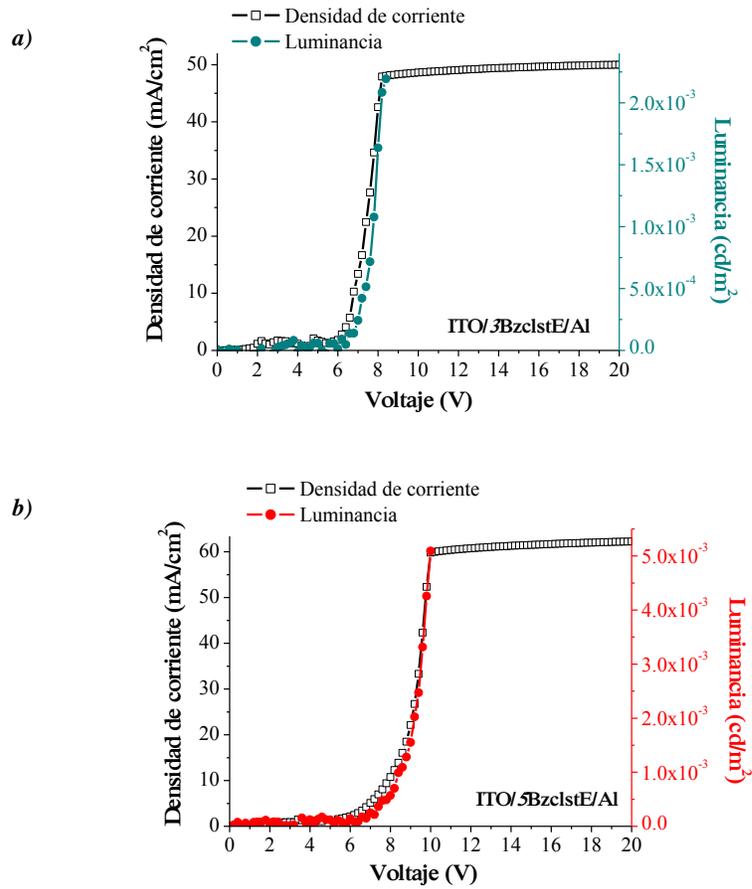


Figura 5.60 Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos simples elaborados con a) 3BzclstE, b) 5BzclstE

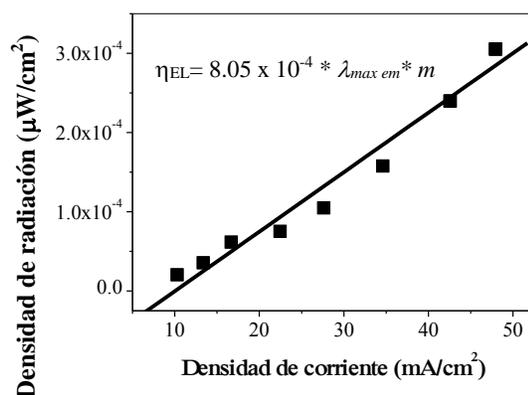


Figura 5.61 Densidad de radiación vs densidad de corriente para determinar el rendimiento cuántico de electroluminiscencia de un diodo en configuración ITO/3BzclstE/Al. Ecuación 4.14 insertada

El efecto del aumento en el tamaño de la cadena conjugada con respecto al voltaje de umbral y de saturación fue poco marcado pues tanto los oligómeros como el homopolímero se mantuvieron en el mismo rango y sin mostrar una tendencia claramente definida. En el caso del oligómero 7BzclstE, la eficiencia de la electroluminiscencia tiende ligeramente a incrementarse pero permaneció en el mismo orden de magnitud que el resto de los materiales, mientras que la luminancia máxima apenas sobrepasó 10^{-2} cd/m². Los polímeros *n*BzclstE y FeBzclst (figura 5.62) mostraron propiedades eléctricas y electroluminiscentes semejantes a las de la familia de oligómeros con voltajes de umbral de alrededor de 6.2 V, $\eta_{EL} \sim 10^{-7}$ % y $L_{max} \sim 10^{-3}$ cd/m², destacando el hecho de que para el copolímero BzclstBzC9OH se requirió de un voltaje menor para dar inicio al flujo de corriente eléctrica según se aprecia en la tabla 5.20. Cabe señalar que el flujo radiante y por consiguiente la luminancia máxima emitida por los dispositivos elaborados con estos materiales fue similar y en algunos casos superior en un orden de magnitud al reportado anteriormente en nuestro equipo de trabajo con homólogos de tipo alcoxifenilnetileno ($L_{max}=10^{-4}$ - 10^{-3} cd/m²) en la misma configuración y evaluados bajo condiciones experimentales semejantes.¹⁴² En la tabla 5.20 se reportan las características eléctricas y electroluminiscentes de todos los materiales estudiados en esta tesis obtenidos al evaluar los OLED simples.

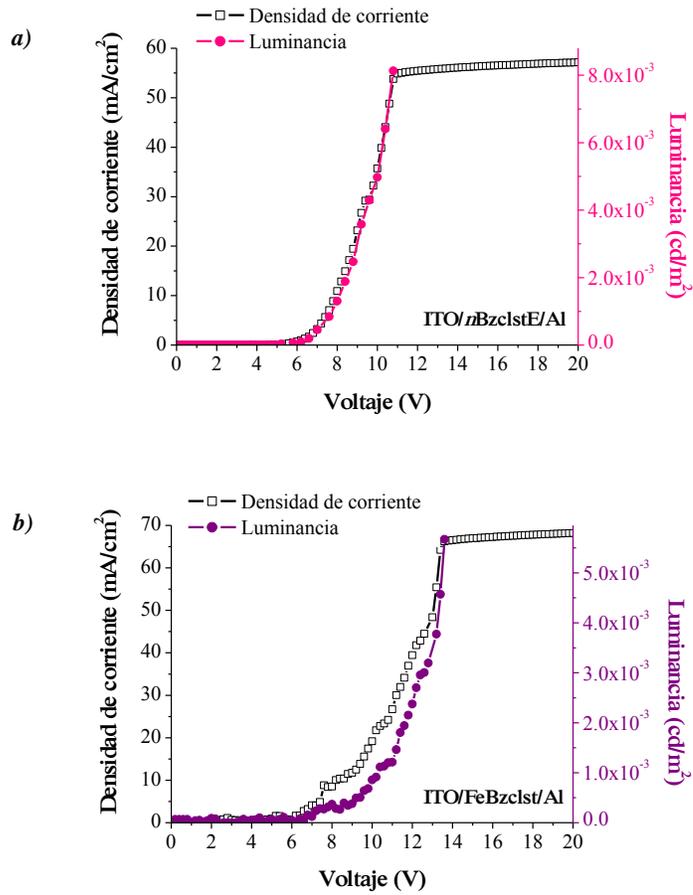


Figura 5.62 Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos simples elaborados con a) nBzclstE, b) FeBzclst

Tabla 5.20 Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos monocapa elaborados en una configuración ITO/molécula conjugada/Al

Diodo	V _u (V)	V _{sat} (V)	V _L (V)	L _{max} (cd/m ²)	η _{EL} (%)
ITO/3BzclstE/Al	6	8.2	6.2	2.2 x 10 ⁻³	2.5 x 10 ⁻⁷
ITO/5BzclstE/Al	5.8	10	6.4	5.1 x 10 ⁻³	4.9 x 10 ⁻⁷
ITO/7BzclstE/Al	5.8	11	6.4	1.1 x 10 ⁻²	7.8 x 10 ⁻⁷
ITO/7BzclstE-H/Al	6.2	14.6	7	2.8 x 10 ⁻³	5.9 x 10 ⁻⁷
ITO/nBzclstE/Al	6.2	11	6.2	8.1 x 10 ⁻³	7.8 x 10 ⁻⁷
ITO/FeBzclst/Al	6.2	13.6	6.8	5.7 x 10 ⁻³	3.8 x 10 ⁻⁷
ITO/BzclstBzC9OH/Al ^a	5.4	8	5.8	6.6 x 10 ⁻³	3.9 x 10 ⁻⁷

^a La película emisora se depositó a partir de una solución de 10 g/L

Cuando se analizan las propiedades eléctricas y electroluminiscentes de las moléculas conjugadas debemos tener en cuenta que los parámetros de operación como el voltaje, la densidad de corriente, la eficiencia de electroluminiscencia e incluso el tiempo de vida del dispositivo dependen de las propiedades intrínsecas tales como los niveles de energía HOMO-LUMO, la eficiencia en la inyección de portadores de carga y su transporte así como la formación eficiente de estados excitados singulete responsables de la luminiscencia que se manifiesta con el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia. Es por eso que con los niveles de energía HOMO y LUMO calculados a partir de los potenciales de oxidación y reducción obtenidos por voltametría cíclica con las ecuaciones 4.11 fue posible diseñar un diagrama de energía como el de la figura 5.63 en donde se visualizan las barreras energéticas que deben ser superadas para la inyección de huecos (ΔE_h) y electrones (ΔE_e) durante la operación del dispositivo, tomando en consideración el valor de la función de trabajo de los materiales utilizados como electrodos, es decir, el ánodo de ITO ($\varphi = 4.8$ eV) y cátodo de aluminio ($\varphi = 4.3$ eV) según lo dispuesto por las ecuaciones que a continuación se retoman de la parte experimental.

$$\Delta E_h = | \text{HOMO} - \text{función de trabajo del ánodo} |$$

$$\Delta E_e = | \text{Función de trabajo del cátodo} - \text{LUMO} |$$

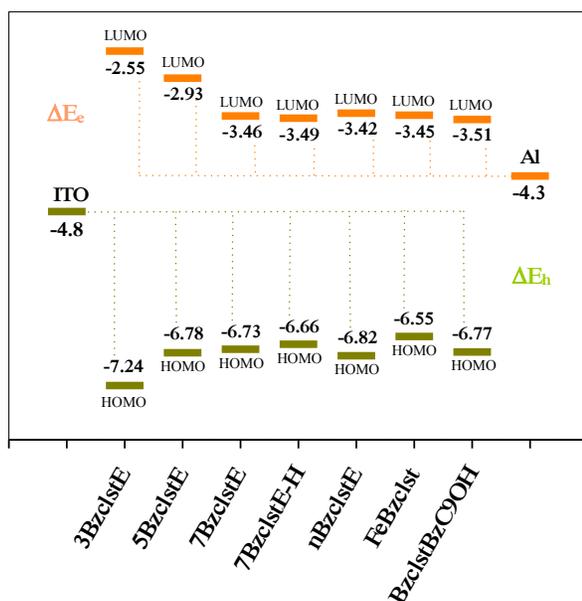


Figura 5.63 Diagrama de energía de los diodos electroluminiscentes monocapa con sus respectivas barreras de inyección de huecos ΔE_h y electrones ΔE_e

Como se puede ver en la tabla 5.21, las barreras de inyección de huecos (ΔE_h) fueron muy altas e incluso duplicaron el valor de las barreras de inyección de electrones (ΔE_e), lo que hace que estos materiales colesterilbenzoatoetileno se comporten como buenos transportadores de electrones contrario a la mayoría de los polímeros electroluminiscentes¹⁴³, así mismo, se aprecia que las magnitudes de ambas barreras se vieron influenciadas por el número de unidades repetitivas, de tal manera que para el sistema 3BzclstE se registraron las más altas barreras energéticas para la inyección de portadores de carga, valores que fueron disminuyendo a medida que se incrementaba la longitud del oligómero. Por esta razón es que el voltaje de encendido (V_L)^[23] de los diodos estuvo ligeramente desfasado del voltaje de umbral (V_u) ya que éste último se presenta indistintamente por el flujo de cualquier tipo de carga, ya sea por huecos o electrones. Basándonos en el diagrama de energía de los materiales pensamos que el V_u estuvo delimitado por la inyección y flujo de electrones debido a que

[23] Voltaje inicial al cual la emisión de luz comienza a aparecer.

presentaron una menor resistencia al flujo pues los valores de ΔE_e fueron bajos. En cambio, para definir el V_L es indispensable que ambas cargas (huecos y electrones) se movilizan dentro del material conjugado a fin de conseguir la recombinación efectiva y la formación de excitones singulete, por lo que asumimos que el potencial al cual se presentó la emisión de luz estuvo condicionado por la inyección de huecos considerando las altas barreras energéticas ΔE_h que mostraron estos dispositivos. Las mediciones de los niveles energéticos indicaron que la banda- π^* más baja desocupada (LUMO) se encontró entre -2.5 y -3.5 eV con respecto al vacío mientras que la banda- π más alta ocupada (HOMO) osciló entre -6.5 y -7.25 eV.

Tabla 5.21 Niveles de energía y barreras de inyección de cargas de los diodos electroluminiscentes monocapa en una configuración ITO/molécula conjugada/Al

Molécula	HOMO (eV)	ΔE_h (eV)	LUMO (eV)	ΔE_e (eV)
3BzclstE	-7.24	2.44	-2.55	1.75
5BzclstE	-6.78	1.98	-2.93	1.37
7BzclstE	-6.73	1.93	-3.46	0.84
7BzclstE-H	-6.66	1.86	-3.49	0.81
nBzclstE	-6.82	2.02	-3.42	0.88
FeBzclst	-6.55	1.75	-3.45	0.85
BzclstBzC9OH	-6.77	1.97	-3.51	0.79

Los valores HOMO fueron mucho más altos que los mostrados por algunos dialcoxifenilinetileno (~-6.3 eV), polifluorenos (~-5.8 eV)¹⁵ y otros polímeros conjugados como el PPV pionero en el estudio de la electroluminiscencia y sus derivados como el MEH-PPV (~-5.55 eV)¹⁴⁴ y CN-PPV (~-4.87 eV) y por lo tanto, las barreras a la inyección de huecos se consideran bastante elevadas. Sin embargo, al comportarse más bien como semiconductores de tipo *n* generan menor resistencia al flujo e inyección de electrones pues sus ΔE_e resultaron ser mucho menores. Estas barreras en la interfase sin duda dificultan la inyección de las cargas influyendo así en las propiedades de electroluminiscencia de los

dispositivos, no obstante, este problema no fue el único ni el principal responsable de su bajo funcionamiento pues es muy probable que los procesos de transporte y recombinación de cargas así como los fenómenos de decaimiento no radiativo tuvieron un fuerte efecto en su desempeño.

5.4.2.1.- Efecto de la estructura química

El voltaje de inicio de flujo de cargas denominado voltaje de umbral se mostró poco variante y sin señales claras de una tendencia en relación al incremento de la conjugación de la molécula, de hecho sólo se vislumbró una leve disminución entre 3BzclstE y su homólogo con 5 unidades repetitivas, manteniéndose constante para 7BzclstE y elevándose algunas décimas de volt para el polímero *n*BzclstE, sin embargo, de forma global estos valores son competitivos frente a aquellos mostrados por sistemas tales como CN-PPV (5 V)¹⁴⁵ en una configuración similar y sin aspectos de optimización adicionales. Por otra parte, la diferencia entre el átomo terminal yodo o hidrógeno de los heptámeros influyó en los parámetros eléctricos y electroluminiscentes evaluados de tal manera que 7BzclstE registró un voltaje de umbral 0.4 V menor al del 7BzclstE-H y una luminancia más alta del orden de 10^{-2} cd/m² (figuras 5.64). Así mismo, la densidad de corriente que fluyó por ambos dispositivos fue sustancialmente diferente, lo que equivalió a que el diodo ITO/7BzclstE/Al tuviera una mayor cantidad de portadores de carga que se desplazaron en el interior de la película y se recombinaron para formar los excitones singulete responsables de la emisión de luz aún y cuando las barreras de inyección de huecos y electrones fueron menores para el heptámero terminado en hidrógeno, lo cual presumiblemente podría encontrar explicación en el mayor grado de conductividad eléctrica que mostró 7BzclstE y por ende mejores propiedades de transporte de carga. Ahora bien, es necesario señalar que estos resultados discrepan de la mayoría de los análisis de eficiencia de electroluminiscencia reportados en la literatura que relacionan directamente el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia con la eficiencia de los dispositivos¹⁴⁵. Como recordaremos el heptámero con terminación en hidrógeno 7BzclstE-H mostró un alto Φ_F en solución y mantuvo su hegemonía en el estado sólido con el mayor valor de η_p . No obstante, parece ser que las propiedades eléctricas del material, en particular, su

baja conductividad comparada con la de su homólogo con terminación yodo fue importante para el proceso de transporte de cargas.

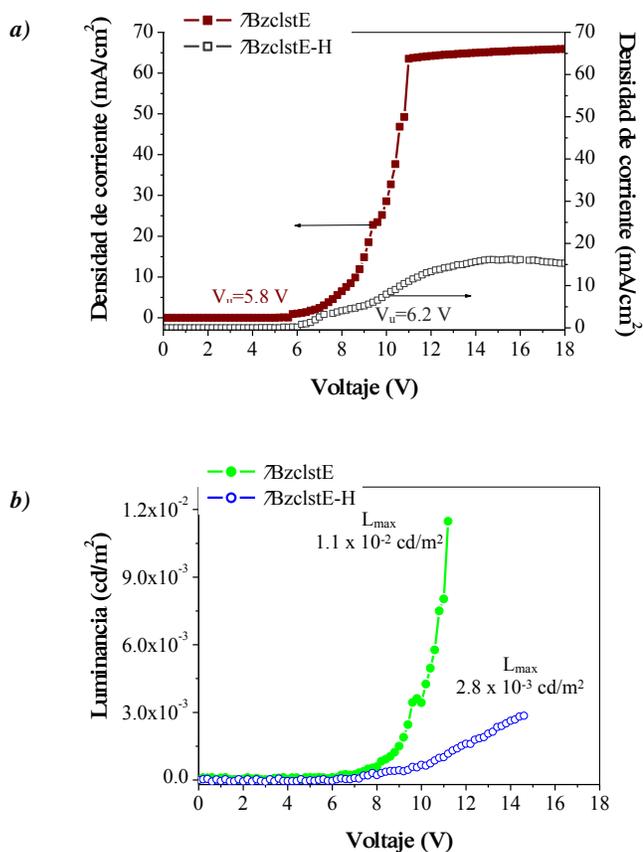


Figura 5.64 Comparación entre los perfiles de los diodos monocapa elaborados con $nBzclstE$ y $7BzclstE-H$ **a)** corriente-voltaje, **b)** luminancia-voltaje

Al comparar la serie de polímeros $nBzclstE$, $FeBzclst$ y $BzclstBzC9OH$ vemos que las características electroluminiscentes fueron muy similares, únicamente sobresale el voltaje de umbral de $BzclstBzC9OH$ (5.4 V) que indicó una menor resistencia al flujo de las cargas lo cual fue soportado por la baja barrera a la inyección de electrones como se discute en la siguiente sección.

5.4.2.2.- Importancia de las barreras energéticas para la inyección de cargas

Al comparar la respuesta eléctrica de los materiales coesterilbenzoatoetileno observamos que a través del diodo elaborado con el copolímero BzclstBzC9OH la corriente fluyó a un menor voltaje lo que se tradujo en un menor requerimiento de potencial, es decir, un menor V_u que en realidad representa el flujo de aquella carga que experimenta menor resistencia a su paso y que basados en el análisis del diagrama de energía mostrado anteriormente señala que son las cargas negativas, pues la ΔE_e entre BzclstBzC9OH y el cátodo de aluminio es de 0.79 eV, el valor más bajo registrado para todos los materiales de estudio. Teóricamente, la movilidad de los huecos es de 10^{-7} - 10^{-3} cm^2/Vs mientras que la de los electrones es menor por un factor de 10-100¹⁴⁶, lo que hace suponer que la inyección de portadores de carga por parte del electrodo metálico es menos eficiente¹⁴⁷. Sin embargo, esta limitante se vio enormemente favorecida por la baja ΔE_e propiciando una efectiva inyección de los electrones que se reflejó en la rápida manifestación del flujo de las cargas en el dispositivo. Los procesos de transporte y recombinación de cargas son cruciales en la operación del diodo, sin embargo, el garantizar una buena inyección a bajos voltajes de operación no asegura la eficiente recombinación de las cargas para la formación de especies neutras excitadas responsables de la electroluminiscencia, así mismo, es muy difícil medir el balance entre huecos y electrones que se movilizan en la capa orgánica y la proporción en que se recombinan para dar lugar a un estado fotoemisor. Es por eso que a pesar de que el diodo ITO/BzclstBzC9OH/Al satisface los requerimientos de ahorro de energía al demostrar la emisión de luz a un bajo voltaje, la eficiencia de electroluminiscencia externa (η_{EL}) así como la luminancia máxima (L_{max}) no se beneficiaron pues se encuentran en el rango promedio del resto de los oligómeros y polímeros, por lo que además de la inyección de cargas otros aspectos mucho más complejos relacionados con el transporte y recombinación de cargas dentro del material seguramente están involucrados en el desempeño electroluminiscente de los dispositivos, los cuales son difíciles de estudiar y sus mecanismos se mantienen escasamente comprendidos. No hay que olvidar que también hay una serie de procesos que disminuyen la eficiencia de la electroluminiscencia, siendo los más representativos el *intersystem crossing*, la reabsorción de la luz dentro del dispositivo y el efecto *quenching* de los electrodos que se aborda más adelante. Queda como trabajo pendiente y a futuro el estudio

de rendimiento de fosforescencia y de espectroscopia ultrarrápida y/o de dos fotones para determinar si estos materiales pudieran ser considerados para dispositivos fosforescentes.

Comentado [G18]:

Comentado [G19]: Revisar estas técnicas

5.4.2.3.- Propiedades ópticas y morfológicas de las películas depositadas sobre ITO

Para conocer la morfología de la capa activa de los diodos fue necesario evaluar aquellas películas depositadas sobre el sustrato utilizado para la fabricación de los mismos. Las películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para la deposición de la capa emisora de los diodos electroluminiscentes mostraron propiedades ópticas de absorción y emisión equivalentes a aquellas obtenidas sobre cuarzo (sección 5.3.4) demostrándose la transparencia óptica de la capa de ITO (transmitancia ~80 %)^[24]. El estudio representativo realizado por microscopía de fuerza atómica de las películas de los sistemas poliméricos *n*Bzclst, FeBzclstE y BzclstBzC9OH depositados sobre ITO reveló una topografía montañosa bastante regular con unos pocos defectos consistente con lo descrito en la sección 5.3.2 al utilizarse sustratos de cuarzo. Si bien, los valores de rugosidad cuadrática media se consideran aún bajos, estas muestras fueron ligeramente más rugosas que las obtenidas en cuarzo. En la figura 5.65 se presentan las imágenes tridimensionales de áreas de 25 μm^2 acompañadas de la rugosidad promedio calculada en el análisis de sección en donde se puede visualizar la morfología previamente descrita. En cuanto al espesor es preciso mencionar que se obtuvieron películas con unos cuantos nanómetros menos en comparación a las depositadas sobre cuarzo lo que nos hace suponer que el tratamiento de limpieza con detergente “Alconox” generó en el sustrato de ITO una superficie con una afinidad menor por estos sistemas conjugados basándonos en la premisa de que el autoensamblaje está cimentado en las interacciones existentes entre el sustrato y la molécula así como en las interacciones intermoleculares. Por lo tanto, es probable que al verse afectada la afinidad sustrato-molécula se manifieste en un arreglo menos homogéneo que explique las diferencias de rugosidad observadas.

^[24] Proporcionada por el proveedor.

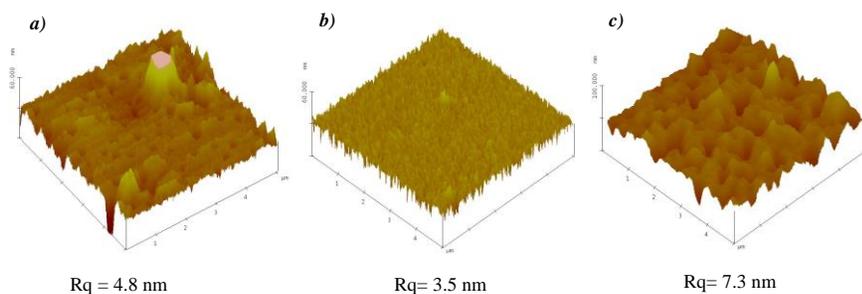


Figura 5.65 Imágenes tridimensionales de AFM de películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO: **a)** *n*BzclstE, **b)** FeBzclst, **c)** BzclstBzC9OH

Si bien, en la literatura frecuentemente se encuentra reportado que el espesor ideal de la capa emisora de un diodo electroluminiscente orgánico debe ser de alrededor de 100 nm, durante este trabajo de tesis los espesores máximos alcanzados por autoensamblaje sobre sustratos de ITO a una concentración de 20 g/L en cloroformo no superaron los 70 nm tal y como se muestra en la tabla 5.22, siendo el copolímero BzclstBzC9OH el único material con el que se duplicó el espesor al incrementarse la concentración de la solución de 10 a 20 g/L superando los 100 nm (tabla 5.23).

Tabla 5.22 Espesor de películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO a partir de soluciones de 20 g/L en CHCl₃

Molécula	Espesor (nm)	Molécula	Espesor (nm)
3BzclstE	56	7BzclstE-H	55
5BzclstE	66	nBzclstE	41
7BzclstE	48	FeBzclst	68

Tabla 5.23 Espesor de películas depositadas por AE sobre sustratos de ITO de BzclstBzC9OH a diferentes concentraciones

Concentración BzclstBzC9OH (g/L)	Espesor de película (nm)
10	63
20	116

El espesor de la capa orgánica merece una atención particular puesto que es clave en el diseño, construcción y desempeño de un diodo electroluminiscente, por esta razón en la siguiente sección se evalúa este aspecto en relación a la conducta mostrada por los diodos construidos con los materiales de estudio.

5.4.2.4.- Efecto del espesor de la película emisora

Los OLED elaborados bajo las condiciones de concentración de BzclstBzC9OH en cloroformo antes mencionadas demostraron que el espesor de la película fue un elemento clave en el funcionamiento del dispositivo. El diodo fabricado con la capa activa mayor a 100 nm mostró una eficiencia externa de electroluminiscencia de 2.7×10^{-6} % de fotones emitidos por electrón inyectado así como una luminancia máxima de 2.7×10^{-2} cd/m² los cuales fueron superiores a los observados por su contraparte portadora de una capa emisora de ~ 60 nm como puede apreciarse en los perfiles de L vs V de la figura 5.66. El estudio de las propiedades eléctricas mediante sus respectivos perfiles de densidad de corriente contra voltaje (figura 5.67) mostró que el incremento en el espesor de la película vino acompañado también de un ligero aumento del voltaje de umbral así como del voltaje de saturación (V_{sat}). Este fenómeno se ha venido observando desde los inicios del estudio de la electroluminiscencia en materiales orgánicos donde el uso de películas más gruesas implicaba un mayor requerimiento energético³.

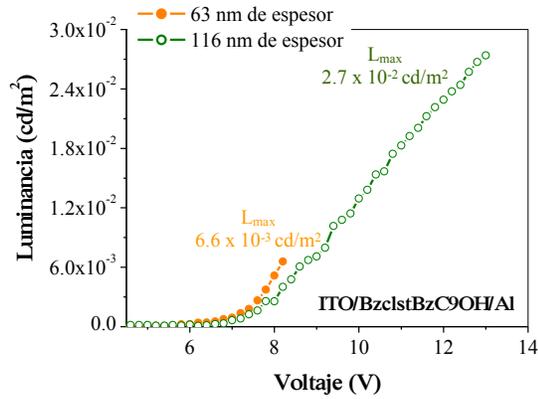


Figura 5.66 Perfiles de luminancia-voltaje de diodos monocapa con película de BzclstBzC9OH de diferente espesor

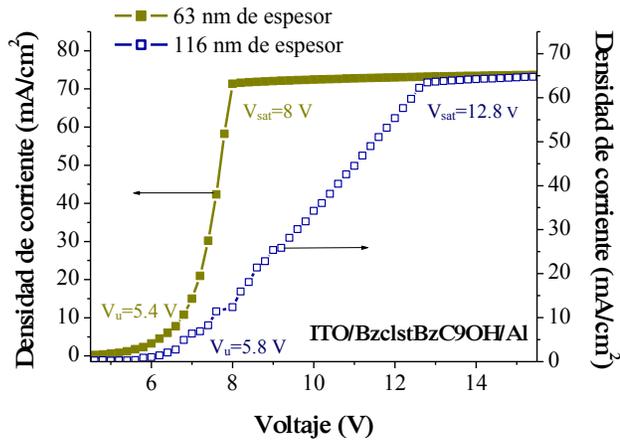


Figura 5.67 Perfiles de corriente-voltaje de diodos monocapa con película de BzclstBzC9OH de diferente espesor

Las propiedades eléctricas y electroluminiscentes de estos diodos se encuentran reunidas en la tabla 5.24.

Tabla 5.24 Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos ITO/BzclstBzC9OH/Al en función del espesor de la capa emisora

Diodo	Espesor capa activa (nm)	V _u (V)	V _{sat} (V)	V _L (V)	L _{max} (cd/m ²)	η _{EL} (%)
ITO/BzclstBzC9OH/Al	63	5.4	8	5.8	6.6 x 10 ⁻³	3.9 x 10 ⁻⁷
ITO/BzclstBzC9OH/Al	116	5.8	12.8	7	2.7 x 10 ⁻²	2.7 x 10 ⁻⁶

El motivo por el cual se recomienda emplear espesores ≥ 100 nm es debido a que en películas más delgadas puede presentarse el efecto inhibitor o *quenching* de la electroluminiscencia por la proximidad con los electrodos, principalmente con el cátodo metálico que actúa como un espejo provocando una interferencia destructiva entre la radiación emitida y la radiación reflejada por la imagen especular, particularmente cuando la distancia promedio entre el espejo y el emisor es muy pequeña sobreviene la reducción de la luminiscencia¹¹¹. Investigaciones realizadas por Greenham y col.¹⁴⁸ y confirmadas por otro equipo de científicos¹⁴⁹ han demostrado que la luminiscencia es inhibida en una región de 30 nm adyacentes al cátodo donde se espera que la recombinación de cargas se lleve a cabo conduciendo sin duda a una disminución de la eficiencia del dispositivo en espesores $\ll 100$ nm, por lo tanto, la eficiencia externa de electroluminiscencia se encuentra en función del espesor del material conjugado. Ahora bien, los dispositivos elaborados con 7BzclstE mostraron los mejores resultados de luminancia máxima y eficiencia de electroluminiscencia aún y cuando la capa activa era realmente delgada lo que deja de manifiesto las excelentes propiedades electroluminiscentes intrínsecas de este material. Como se discutió anteriormente, con el copolímero BzclstBzC9OH se alcanzó un espesor de película superior a los 100 nm lo que se tradujo en el aumento de un orden de magnitud de la eficiencia de electroluminiscencia así como de la luminancia máxima exhibida por el dispositivo. A pesar del esfuerzo realizado para conseguir el espesor deseado con el resto de los materiales, los resultados mostraron que sólo con los sistemas 7BzclstE, nBzclstE y FeBzclst era posible incrementar el espesor en unos pocos nanómetros cuando se empleaba una solución de concentración de 25 g/L (sección

5.3.2.2), no obstante, creemos que este ligero incremento sería muy poco significativo y no favorecería la conducta electroluminiscente del diodo pues aún los espesores de película se encontraron por debajo de los 100 nm y en ocasiones muy parecidos a los obtenidos a una concentración de 20 g/L, razón por la cual en la etapa de optimización que se presenta en la siguiente sección se continuó con la misma concentración utilizada en los diodos simples. Debido principalmente a la baja eficiencia que mostraron los dispositivos fue imposible recolectar el espectro de electroluminiscencia. Así mismo, bajo el mismo argumento no se consideró conveniente elaborar un diodo electroluminiscente con la capa emisora orientada por fricción puesto que para su evaluación era necesario recurrir al uso de polarizadores que por sí solos absorben luz, lo que daría una emisión mucho menor que no podría ser detectada.

En conclusión general, los resultados anteriormente discutidos revelaron íntegramente el comportamiento eléctrico y electroluminiscente intrínseco de los materiales que sirvió como base para la siguiente etapa de investigación dedicada a la optimización del dispositivo en la que se contempló primeramente la adición de una capa transportadora de huecos, lo cual se aborda en la próxima sección de este documento.

5.4.3.- Diodos electroluminiscentes orgánicos multicapa

5.4.3.1.- Introducción

Como se detalló desde el inicio de este documento, el transporte de portadores de carga y su recombinación es fundamental para el desempeño de un diodo electroluminiscente orgánico, por lo que una eficiente inyección de cargas determinará en gran medida las características eléctricas del mismo. A su vez, la inyección de huecos y electrones se hace dependiente de la naturaleza de los electrodos y de qué tan cercanas son sus funciones de trabajo con respecto a los niveles energéticos HOMO y LUMO del material luminiscente, rigiéndose por estos valores las barreras de inyección de huecos (ΔE_h) y electrones (ΔE_e) exclusivas de cada dispositivo. La flexibilidad en el diseño del dispositivo permite elegir el ánodo y el cátodo más adecuado siempre y cuando cumplan con las características operacionales básicas, sin embargo, la fabricación de un diodo multicapa que balace la

inyección de cargas constituye una opción bastante recomendable antes de optar por el cambio del material que compone al electrodo. Una gran variedad de materiales han sido probados como capa transportadora de huecos, sin embargo, el poli(3,4-etilendioxi-2,4-tiofeno) dopado con poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS) ha sido el que más comúnmente se emplea gracias a las excelentes propiedades de procesamiento en película, conducción, transparencia óptica y estabilidad ambiental¹⁵⁰. Como hemos visto, la barrera energética en la interfase ánodo-molécula emisora de los diodos simples duplicó el valor de la barrera a la inyección de electrones sugiriendo que una proporción asimétrica de cargas está siendo inyectada y transportada a través del dispositivo. Para abordar este problema se desarrolló una segunda generación de diodos electroluminiscentes en donde se añadió una película nanométrica de PEDOT:PSS entre el ánodo y la película emisora con lo cual se viera favorecida la inyección de las cargas positivas a consecuencia de la disminución de ΔE_h tal y como se muestra más adelante en el correspondiente diagrama de energía (figura 5.69). Las propiedades optoelectrónicas de los dispositivos construidos en una configuración tipo sándwich de ITO/PEDOT:PSS/material conjugado/Al (figura 5.68) se discuten a lo largo de esta sección.

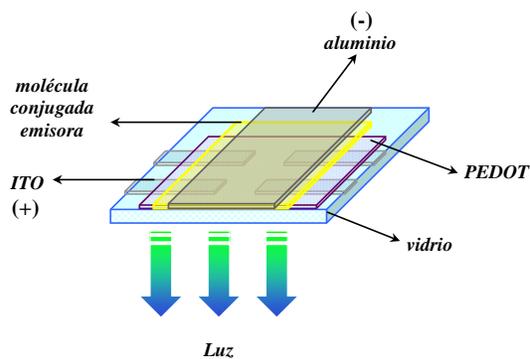


Figura 5.68 Configuración de un diodo electroluminiscente simple de ITO/PEDOT/molécula colestirilbenzoatoetileno/Al con un área activa de 0.18 cm^2

A partir del análisis de las características eléctricas y electroluminiscentes mostradas por cada sistema colestirilbenzoatoetileno se determinó la contribución de la capa transportadora de huecos para la optimización de los parámetros de funcionamiento del dispositivo como son el voltaje de umbral y máxima luminancia así como la eficiencia externa de electroluminiscencia.

Además se presenta el análisis superficial por microscopía de fuerza atómica de los aspectos morfológicos que prevalecieron en las interfaces entre el ánodo, la capa transportadora de huecos y la película emisora y que pudieron intervenir en el proceso de emisión de los OLED.

5.4.3.2.- Caracterización eléctrica y electroluminiscentes

En el diagrama de energía de la figura 5.69 podemos ver como la adición de la capa transportadora de huecos trajo consigo una reducción del 15-20 % en la barrera de inyección de cargas positivas ΔE_h . En esta configuración multicapa la energía necesaria para la inyección de cargas y el cálculo de ΔE_h estuvo determinado por la función de trabajo de la capa transportadora de huecos de PEDOT ($\phi=5.2$) en vez de la del ánodo así como por el nivel HOMO de la molécula conjugada, mientras que la barrera a la inyección de electrones ΔE_e fue la misma que para los diodos monocapa según lo establecido por las ecuaciones 4.11.

$$\Delta E_h = | \text{HOMO} - \text{función de trabajo del PEDOT} |$$

$$\Delta E_e = | \text{Función de trabajo del aluminio} - \text{LUMO} |$$

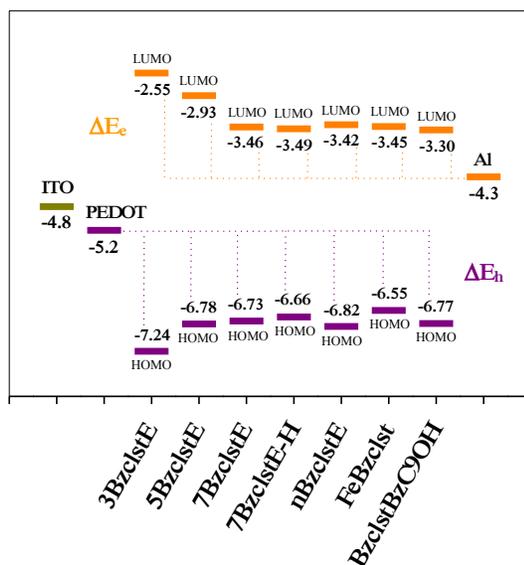


Figura 5.69 Diagrama de energía de los diodos electroluminiscentes multicapa que representa las barreras de inyección de huecos ΔE_h y electrones ΔE_e

En la tabla 5.25 se resumen las barreras de inyección de huecos y electrones y se retoman los valores de los niveles energéticos HOMO y LUMO de cada uno de los oligómeros, polímero y copolímeros colesterilbenzoatoetileno calculados por métodos electroquímicos. En ella podemos observar como aún y con la adición de la capa de PEDOT las barreras energéticas que deben ser superadas para la inyección de huecos permanecen altas si se comparan con las de materiales altamente luminiscentes derivados del PPV que es del orden de 0.1-0.3 eV¹⁵¹.

Tabla 5.25 Niveles de energía y barreras de inyección de cargas de los diodos electroluminiscentes multicapa en una configuración ITO/PEDOT:PSS/molécula conjugada/Al

Molécula	HOMO (eV)	ΔE_h (eV)	LUMO (eV)	ΔE_e (eV)
3BzclstE	-7.24	2.04	-2.55	1.75
5BzclstE	-6.78	1.58	-2.93	1.37
7BzclstE	-6.73	1.53	-3.46	0.84
7BzclstE-H	-6.66	1.46	-3.49	0.81
nBzclstE	-6.82	1.62	-3.42	0.88
FeBzclst	-6.55	1.35	-3.45	0.85
BzclstBzC9OH	-6.77	1.57	-3.51	0.79

En el grupo de figuras 5.70-5.73 se presentan los perfiles típicos de corriente-voltaje-luminancia de los oligómeros, polímero y copolímeros, cada uno de ellos debidamente identificado. Bajo la aplicación de un potencial positivo los dispositivos en configuración ITO/PEDOT:PSS/material emisor/Al mostraron emisión de luz con bajos voltajes de umbral situados entre 5.2 y 7 V a partir de los cuales dio inicio el rápido incremento de la corriente característico de un diodo semiconductor hasta llegar al voltaje de saturación donde permaneció constante. Los datos de flujo radiante colectados de forma simultánea se transformaron a flujo luminoso obteniéndose las curvas respectivas de luminancia-voltaje que probaron la emisión de luz por parte de los dispositivos. De forma general, la luminancia máxima registrada se mantuvo oscilante entre 10^{-2} y 10^{-3} cd/m² y la eficiencia externa de

electroluminiscencia permaneció en el rango de 10^{-6} - 10^{-7} % de fotones emitidos por electrón inyectado.

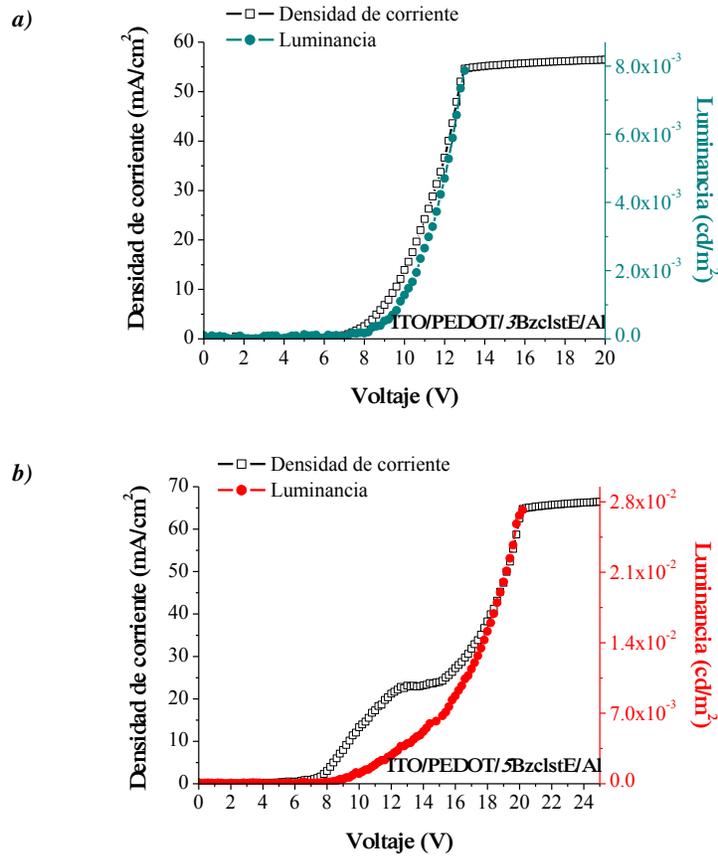


Figura 5.70 Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos multicapa elaborados con **a)** 3BzclstE, **b)** 5BzclstE

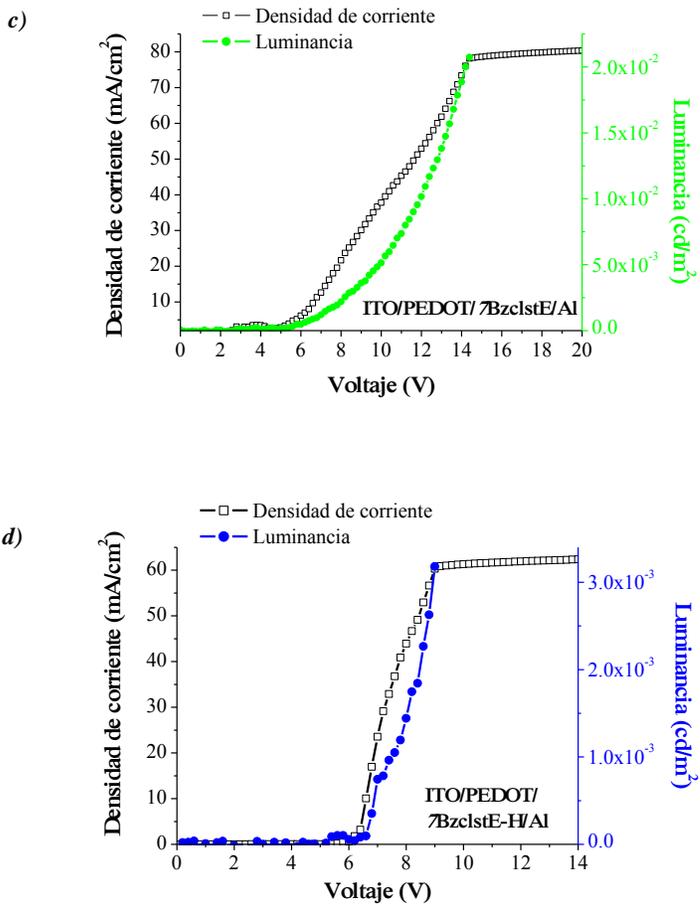


Figura 5.71 Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos multicapa elaborados con c) 7BzclstE, d) 7BzclstE-H

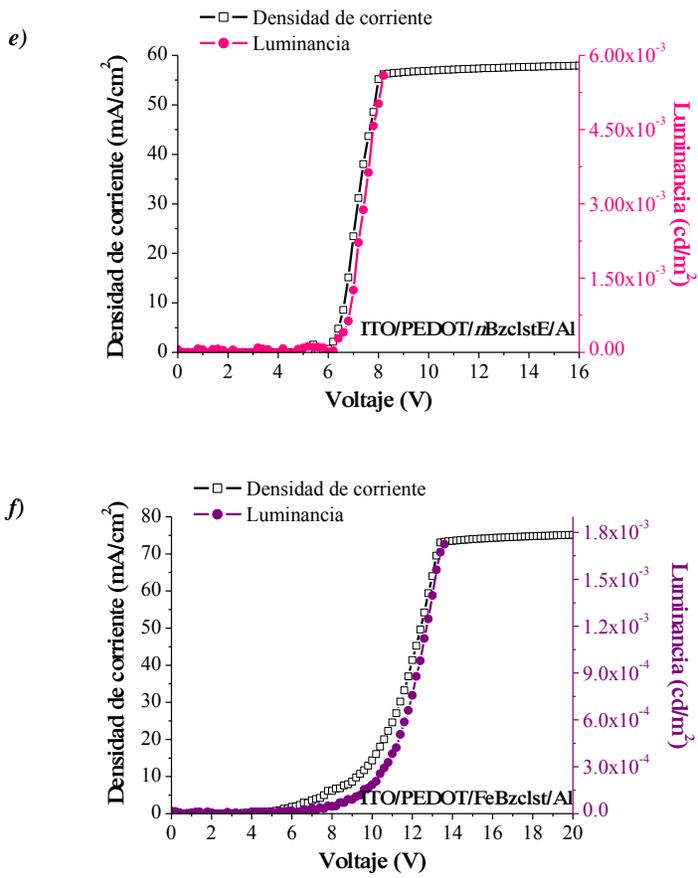


Figura 5.72 Perfiles corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los diodos multicapa elaborados con e) nBzclstE, f) FeBzclst

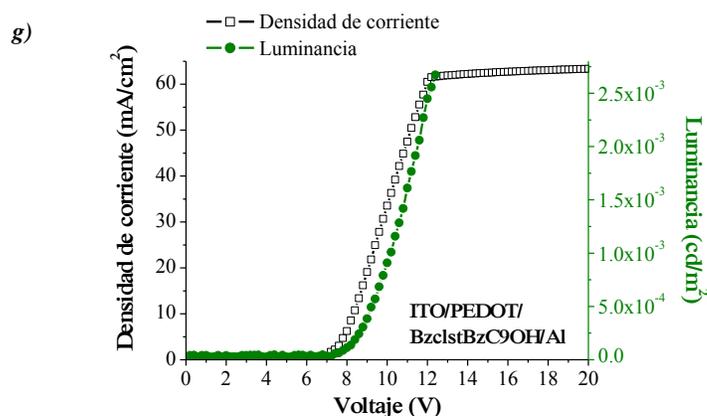


Figura 5.73 g) Perfil corriente-voltaje y luminancia-voltaje de un diodo multicapa elaborado con BzclstBzC9OH

Todas las características eléctricas y electroluminiscentes de los diodos multicapa se condensan en la tabla 5.26. Diversas investigaciones en esta área han determinado que la construcción de diodos de doble capa contribuye a la reducción significativa del voltaje de operación y consumo de energía y al mismo tiempo incrementa el brillo del dispositivo¹⁵¹. Los resultados revelaron que la adición de la capa de PEDOT fue poco productiva para nuestros materiales, no obstante, en algunos casos las características electroluminiscentes fueron muy similares a las mostradas por los diodos simples. Lo que vale la pena señalar es que *i)* el potencial requerido para encender estos dispositivos sigue siendo menor al citado para los diodos multicapa elaborados con otro tipo de PPE (~ 14 V)⁶³ y *ii)* desde el punto de vista energético, la incorporación de la capa transportadora de huecos disminuyó la barrera para la inyección de dichas cargas tanto para el 7BzclstE como para el FeBzclst observándose un menor voltaje de umbral. Por su parte, el comportamiento electroluminiscente de 5BzclstE y FeBzclst mejoró en un orden de magnitud, alcanzado los valores mostrados por 7BzclstE y BzclstBzC9OH ($L_{\max} \sim 10^{-2}$ cd/m² y $\eta_{EL} \sim 10^{-6}$ %) en la configuración simple, los cuales se mantuvieron sin cambio para la configuración multicapa. El hecho de que las propiedades de 3BzclstE y *n*BzclstE no mejoraran está definitivamente relacionado con sus respectivas barreras de inyección de huecos que fueron las más altas de toda la serie de materiales, lo que

nos lleva a establecer que la inyección de cargas constituyó un proceso ampliamente dominante en el comportamiento eléctrico y electroluminiscente de los dispositivos.

Tabla 5.26 Propiedades eléctricas y electroluminiscentes de los diodos multicapa elaborados en una configuración ITO/PEDOT/molécula conjugada/Al

Diodo ^a	V _u (V)	V _{sat} (V)	V _L (V)	L _{max} (cd/m ²)	η _{EL} (%)
ITO/PEDOT/3BzclstE/Al	7	13	7.4	7.9 x 10 ⁻³	7.6 x 10 ⁻⁷
ITO/PEDOT/5BzclstE/Al	7	20.2	8.6	2.7 x 10 ⁻²	2.9 x 10 ⁻⁶
ITO/PEDOT/7BzclstE/Al	5.2	14.4	5.6	2.1 x 10 ⁻²	2.2 x 10 ⁻⁶
ITO/PEDOT/7BzclstE-H/Al	6.2	9	6.4	3.2 x 10 ⁻³	3.2 x 10 ⁻⁷
ITO/PEDOT/nBzclstE/Al	6.2	8.2	6.4	5.6 x 10 ⁻³	7.0 x 10 ⁻⁷
ITO/PEDOT/FeBzclst/Al	5.4	13.4	7.2	1.2 x 10 ⁻²	9.6 x 10 ⁻⁷
ITO/PEDOT/BzclstBzC9OH/Al	6.2	12.2	7.8	1.5 x 10 ⁻²	1.6 x 10 ⁻⁶

^a La película emisora se depositó a partir de una solución de 20 g/L en CHCl₃

Otro de los principios por los cuales se aplica la capa transportadora de huecos consiste en el refinamiento del ánodo de ITO. Para indagar en este aspecto se evaluaron por AFM las topografías a nivel nanométrico de cada componente, lo cual se presenta en la siguiente sección.

5.4.3.3.- Estudio de la morfología interfacial ánodo-PEDOT-material fenilnetinilénico

Basados en la teoría de bandas se ha entendido que el voltaje para la inyección de cargas está determinado por las funciones de trabajo de los electrodos, esto implica que la barrera intrínseca para la inyección de cargas únicamente depende de dichas funciones de trabajo y de los niveles HOMO y LUMO del material^{152, 153}. No obstante, algunos autores manifiestan que en realidad el voltaje de inyección de cargas también se ve influenciado por un factor externo que tiene su origen en el contacto interfacial entre los componentes del diodo

que produce una barrera extra de energía para la inyección de portadores de carga. Esto depende fuertemente del contacto existente en la interfase electrodo-material conjugado y por lo tanto de las condiciones de procesamiento de la película orgánica y el electrodo¹⁵⁴. Por una parte, existe un contacto directo entre el cátodo metálico y la película orgánica debido al mecanismo de depositación por evaporación ya que los átomos metálicos pueden difundirse hasta varios nanómetros dentro de la película orgánica llenando todos aquellos espacios vacíos de la película y creando un área máxima de contacto, por lo que en este caso la barrera de energía depende íntegramente de la barrera de inyección de electrones entre el electrodo negativo y el material orgánico¹⁵⁵. En contraste, es imposible que el ITO se difunda en el material emisor para generar un contacto perfecto libre de barreras adicionales, además, la evaporación del solvente puede crear una cantidad significativa de espacios vacíos dentro de la película emisora. En otras palabras, la componente derivada del contacto depende de la calidad de la interfase ánodo-película orgánica, la cual a su vez está ligada a la morfología del material. Por lo tanto, la barrera de energía total deberá ser más alta que la barrera intrínseca¹⁵⁶ por lo que cualquier mejoramiento de la interfase ánodo-material emisor reduciría enormemente la ΔE_h . Como la inyección de huecos es muy sensible a la morfología y por lo tanto a la calidad del ITO, el uso de una capa de PEDOT¹⁵⁷ entre el ánodo y la película emisora es la forma más viable de mejorar el contacto entre ambas fases y al mismo tiempo reducir la barrera intrínseca de inyección de huecos.

Es por esto que para conocer los aspectos morfológicos que definieron la calidad del contacto entre ánodo-PEDOT y PEDOT-material fenilnetinilénico se realizó el análisis superficial por microscopía de fuerza atómica de cada uno de estos componentes a fin de investigar como es que la capa inyectora de huecos participó en la etapa de optimización del dispositivo. Al analizar la capa de ITO comercial se observaron morfologías montañosas de gran altura coexistiendo con zonas relativamente planas. Por su parte, la película de PEDOT depositada sobre ITO mostró una morfología del mismo tipo pero mucho más homogénea, pues a diferencia de la anterior se registró una estrecha distribución de alturas de los sistemas montañosos con una baja rugosidad (figura 5.74).

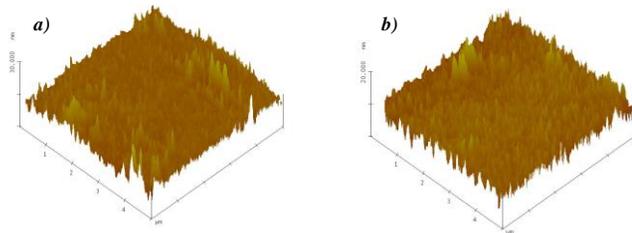


Figura 5.74 Imágenes tridimensionales de AFM de: **a)** Sustrato comercial cubierto de ITO, **b)** Película de PEDOT depositada por AE sobre ITO

En la figura 5.75 se presentan las imágenes tridimensionales obtenidas por AFM de las películas de los oligómeros, polímero y copolímeros coesterilbenzoatoetileno depositadas sobre PEDOT por AE a partir de soluciones de 20 g/L en cloroformo. En ellas podemos observar la morfología montañosa característica de estos materiales en donde algunos defectos coexisten con zonas planas de gran uniformidad. Si bien, los espesores de película fueron muy similares a los obtenidos sobre ITO (sección 5.4.2.3), la destacada reducción de la R_q significó una considerable mejoría de la calidad de la película del material conjugado observándose valores muy por debajo de los 5 nm como se aprecia en la tabla 5.27. Como se pudo constatar la capa de PEDOT efectivamente formó un recubrimiento mucho más homogéneo que el ITO generando una superficie regular que interactuó con el material emisor. Si bien, las interacciones que dominaron el autoensamblaje entre el PEDOT y la molécula fenilnetilénica fueron las mismas que con el ITO por el hecho de haberse obtenido espesores equivalentes es evidente que contribuyó a que las propiedades morfológicas de rugosidad y homogeneidad del material emisor también resultaran beneficiadas.

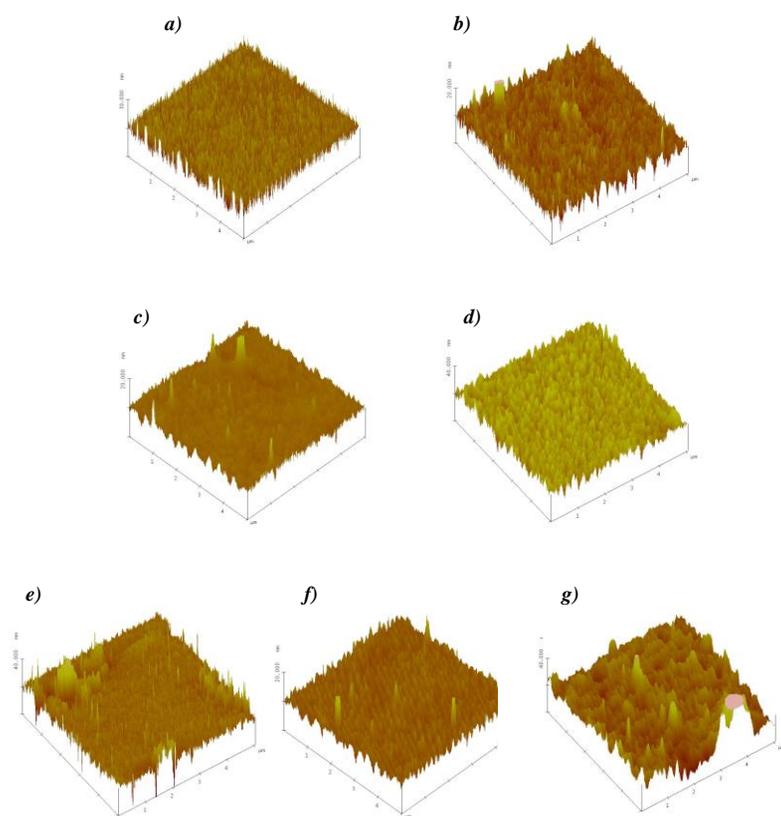


Figura 5.75 Imágenes tridimensionales de AFM de películas depositadas sobre PEDOT a partir de soluciones de concentración de 20 g/L en CHCl_3 : **a)** 3BzclstE, **b)** 5BzclstE, **c)** 7BzclstE, **d)** 7BzclstE-H, **e)** nBzclstE, **f)** FeBzclst, **g)** BzclstBzC9OH

Tabla 5.27 Propiedades morfológicas de películas depositadas por AE sobre PEDOT a una concentración de 20 g/L

Material	Espesor (nm)	Rq (nm) ^b
ITO	60-100 ^a	1.8
PEDOT	20	1.4
3BzclstE	60	2.7
5BzclstE	69	2.2
7BzclstE	51	1.2
7BzclstE-H	53	3.1
nBzclstE	44	3.6
FeBzclst	65	1.3
BzclstBzC9OH	109	4.2

^a Proporcionado por el fabricante

^b Determinada por AFM

Comentado [IM20]: en algun punto habria que explicar porque se hizo el estudio para intentar incrementar el espesor obteniendo que con 25 g/L sí se podía y luego los diodos se siguieron haciendo con 20 g/L

5.4.4.- Fenómenos involucrados en el mecanismo de electroluminiscencia de los diodos

Inyección y transporte de portadores de carga

En lo que respecta al proceso de inyección, la barrera de inyección de electrones ΔE_e , que si bien es más baja que la de huecos, debe ser considerada como un impedimento más que dificulta la inyección de portadores de carga. En este aspecto sería recomendable incluir una delgada capa de LiF entre el cátodo de aluminio y la película emisora pues disminuye la función de trabajo hasta 3.4 eV, evitándose con esto el uso de metales inestables a las condiciones ambientales tales como el calcio y el magnesio así como la adición de una capa transportadora de electrones^{63, 68} y mantiene la condición de mejorar la eficiencia y reducir el voltaje de operación del dispositivo. En este sentido sale a relucir el siguiente punto en donde hay que tomar en cuenta las consideraciones teóricas que indican que la movilidad de los electrones es inferior a la de los huecos para evitar la sobrepoblación de un solo tipo de carga

que desencadenara un desbalance de cargas y una pobre recombinación. Bajo este contexto, es bastante complicado predecir la proporción de portadores de carga que transitan en la película orgánica y los resultados se limitan al monitoreo de la respuesta eléctrica y electroluminiscente del diodo al variar alguno de sus componentes. Pero si se desea tener una perspectiva particular del proceso de transporte de cargas del sistema conjugado que está bajo investigación es necesario realizar un estudio por Tiempos de vuelo (TOF) que precise la movilidad de los huecos y los electrones y que se sugiere sea realizado como trabajo a futuro en el Centro de Investigaciones en Óptica.

Como se ha venido describiendo, diversos autores señalan que para lograr una eficiente electroluminiscencia se debe contar con un material altamente fotoluminiscente, un balance entre la inyección de huecos y electrones así como un buen transporte de cargas que asegure su recombinación radiativa dentro del dispositivo¹⁴⁵. Sin embargo, el cumplir con el requisito de alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia no fue suficiente para conseguir dicho objetivo lo que apunta hacia el dominio de los procesos de transporte y recombinación en la conducta electroluminiscente de las moléculas estudiadas. En lo que respecta a la inyección de portadores de carga hemos discutido que depende de las funciones de trabajo de los electrodos, de los niveles energéticos HOMO-LUMO intrínsecos del sistema conjugado y de la componente morfológica derivada del contacto interfacial principalmente entre el ánodo y la capa emisora. Los huecos y los electrones viajan a lo largo de la cadena conjugada y dan saltos entre las cadenas vecinas definiendo así el grado de conductividad del material, sin embargo, la transferencia electrónica se ve limitada si los grupos sustituyentes laterales del esqueleto aromático son muy voluminosos pues pueden actuar como aislantes, por lo que cabe la posibilidad de que este factor contribuyera a la obtención de un bajo brillo y baja eficiencia de electroluminiscencia de los dispositivos. Sin embargo, en la literatura hay controversia al respecto, puesto que no siempre los grupos voluminosos son vistos como perjudiciales para el funcionamiento del dispositivo pues señalan que con su presencia, además de impartir solubilidad, impiden la formación de especies no emisoras como los excímeros y agregados que han sido identificados como uno de los responsables de la reducción de la luminiscencia en los PPE¹⁵⁸. Bajo este contexto, debe procurarse una buena solubilidad pero sin descuidar la eficiencia cuántica de luminiscencia, lo cual es difícil de definir pues no existen reportes

precisos que establezcan cual es la distancia óptima intercadena para que se asegure un balance entre los aspectos antes mencionados, además de que se encuentran bajo investigación una amplia variedad de grupos sustituyentes laterales¹⁵⁹. Si bien, el grupo colesterilo definitivamente impartió al sistema conjugado una buena solubilidad en solventes orgánicos como el cloroformo, cloruro de metileno, tetrahidrofurano y tolueno, no fue posible precisar si el gran volumen que ocupa este sustituyente generó un efecto aislante entre las cadenas aromáticas impidiendo el salto electrónico entre ellas y de esta manera determinar si el transporte de carga, y en específico la conductividad del material se vio afectada por este factor ya que sería necesario sintetizar una serie de oligómeros similares pero variando la longitud de la cadena lateral.

Las características de transporte de carga también se ven influenciadas por el grado de desorden entre las moléculas en el estado sólido de tal manera que una mayor entropía genera una menor conducción. En este contexto, el grado de orden molecular estaría determinado por la técnica de procesamiento de la película. Está reportado que el método Langmuir-Blodgett ofrece la oportunidad de obtener estructuras altamente ordenadas que beneficiaría el desplazamiento de las cargas, sin embargo, tanto el centrifugado como el autoensamblaje raramente favorecen una orientación preferencial a largo alcance de las cadenas aromáticas, lo que se constató mediante la evaluación por espectroscopia de UV-vis en luz polarizada que reveló su condición óptica isotópica. Aún y cuando el autoensamblaje puede llegar a conceder un cierto grado de acomodo entre las moléculas debido a las atracciones electrostáticas indispensables para la formación de la película, así como la alta homogeneidad de su morfología pueden predisponer a la obtención de un mayor grado de conductividad de portadores de carga, no obstante, este acomodo molecular no es suficientemente ordenado para precisar el origen de la conductividad observada. Al respecto, se recomienda profundizar en la evaluación de las propiedades eléctricas en relación al tipo del grupo sustituyente para establecer una perspectiva más a fondo de su contribución.

Recombinación de cargas

Siendo la recombinación hueco/electrón la etapa final en el mecanismo de emisión de un diodo electroluminiscente, es indispensable abundar en los aspectos más significativos que intervienen en el proceso ya que en base a los resultados obtenidos interpretamos que los fenómenos involucrados en la movilidad y recombinación de cargas fueron determinantes en el desempeño de los diodos electroluminiscentes. En primer lugar es primordial que la densidad y el transporte de cargas esté bien balanceado, sin embargo, garantizar y monitorear la recombinación de huecos y electrones que deriven en la emisión de luz es una tarea difícil y más aún cuando se tiene una serie de eventos que compiten con ella. Uno de los factores que más suprimen la eficiencia de electroluminiscencia reduciéndola hasta en un 75 % es la alta probabilidad de formar estados excitados de triplete (3:1 con respecto al singulete) los cuales como recordaremos relajan al estado basal en forma no radiativa¹⁶⁰. Para el estudio del *intersystem crossing* se requiere de técnicas especializadas tales como espectroscopía de absorción fotoinducida (PIA) y resonancia de electrón-espín fotoinducida las cuales sobrepasan los alcances de esta tesis pero que están contempladas para realizarse en un futuro en los laboratorios de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos.

Por último, la proporción de luz que emite el dispositivo disminuye en gran medida por la reflexión y reabsorción en el interior de la película emisora provocando un decaimiento no radiativo. Así mismo, en la región cercana a los electrodos, principalmente del cátodo, toma lugar el *quenching* de la luminiscencia, por lo que se debe evitar trabajar con películas orgánicas demasiado delgadas o en todo caso incluir una capa transportadora de electrones para favorecer la recombinación en la interfase entre las dos capas orgánicas lejos del electrodo, lo cual debe ser considerado como una posible actividad para la continuación de este trabajo.

VI

CONCLUSIONES

- En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades ópticas, estructurales y optoelectrónicas de una familia de oligómeros del tipo colesterilbenzoatoetinileno y de un homopolímero homólogo a la serie así como de un copolímero con fenilnetinileno y uno con 9-nonanol benzoatoetinileno.
- Los cálculos teóricos indicaron que para la familia de oligómeros y el polímero la conformación tipo peine con los grupos colesterilo orientados en la misma dirección es más estable que la alternada. Esta conformación permite una arquitectura supramolecular ordenada característica de un comportamiento de líquido cristalino en bicapas según lo observado por difracción de rayos X en polvo. El orden de la mesofase depende, sin embargo, de la longitud de la cadena conjugada pasando de una fase mesomórfica de tipo esméctica A para el 3BzclstE y el 5BzclstE a una mesofase nemática para el heptámero y polímero. Al tener una estructura alternada debido a la copolimerización con un fenilnetinileno se mantiene un arreglo lamelar ensamblado en bicapas pero interdigitado. Por el contrario, al alternar el benzoato de colesterilo con el 9-nonanol benzoatoetinileno se pierde el orden molecular dando lugar a un material amorfo, que se caracterizó por un halo difuso a grandes ángulos en el patrón de difracción de rayos X. *Por primera vez*, se realizó un estudio por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las moléculas conjugadas en película, lo cual permitió elucidar la organización molecular y supramolecular de los oligómeros en estado sólido, que en conjunto con los resultados obtenidos por difracción de rayos X y la simulación molecular se demostró que las moléculas se comportan como estructuras sanídicas, es decir, que se ordenan en bloques. Sin

embargo, estos bloques se autoensamblan dando lugar a fibrillas, las cuales se alinean entre sí periódicamente pero con cierto ángulo una con respecto a la otra. Por lo tanto, este arreglo lleva a una falta de orientación a nivel macromolecular en el plano, lo cual a su vez explica los bajos valores de dichroísmo óptico observados para películas orientadas por *rubbing*.

- El análisis de los resultados de caracterización óptica en solución aunado a la simulación molecular demostró que los sustituyentes laterales de tipo colesterol no afectan las propiedades ópticas intrínsecas, las cuales son más bien debidas al esqueleto conjugado observándose un efecto batocrómico de los picos de absorción y emisión al incrementarse la longitud de la cadena. De forma similar a lo reportado en la literatura para otros fenilnetinilenos, los valores de desplazamiento de Stokes y el ancho de las bandas ópticas indican que también estas moléculas adoptan una conformación más planar en el estado excitado promoviendo pérdidas de energía de excitación no radiativa que explica los bajos-medios valores de rendimiento cuántico. La sustitución como grupo terminal de un átomo pesado como el yodo incrementa particularmente estos procesos de decaimiento, favoreciendo la formación de estados excitados de triplete, lo cual lleva a rendimientos cuánticos menores.
- Las propiedades ópticas de los colesterilbenzoatoetnileno fueron similares con respecto a las de otros benzoatoetnilenos reportados en la literatura, así mismo, la presencia del sustituyente lateral de tipo colesterol incrementó sustancialmente la solubilidad desde los oligómeros hasta el polímero y copolímeros, dando lugar a la obtención de películas por autoensamblaje a partir de soluciones de hasta 30 g/L y logrando en una sola inmersión espesores de 50-75 nm con bajos valores de rugosidad promedio. De esta manera, se logró la elaboración de diodos electroluminiscentes por esta técnica. Cabe señalar que no hay reportes en la literatura sobre el uso del autoensamblaje para este fin, ya que normalmente los espesores que se alcanzan son de máximo 40-50 nm. Incluso, para el copolímero BzclstBzC9OH se obtuvieron espesores mayores a 100 nm al incrementarse la concentración. Así mismo, sólo con este material fue posible elaborar películas multicapa, por lo que se concluye que las

interacciones de puente de hidrógeno generadas entre los grupos OH podrían ser las que favorecieron el autoensamblaje capa por capa, sin embargo, no se descarta el hecho de que entre más solubles sean los materiales menor es la capacidad para la formación de multicapas, ya que la primer capa puede re-disolverse. Para el resto de los materiales, el uso de concentraciones superiores a 20 g/L dio un incremento del espesor poco significativo. Las propiedades optoelectrónicas intrínsecas estudiadas en los diodos electroluminiscentes confirmaron el carácter de semiconductor de estos materiales, el cual se determinó mediante: *i*) mediciones eléctricas, en las cuales las curvas corriente-voltaje presentaron la forma típica de “S”, *ii*) la determinación de la banda gap por espectroscopía UV-Vis y *iii*) por voltametría cíclica. En general, los diodos presentaron un bajo voltaje de umbral (5.4-6.2 V), una luminancia del orden de 10^{-2} - 10^{-3} cd/m² y una eficiencia externa de electroluminiscencia de 10^{-7} %. La baja eficiencia obtenida no se puede relacionar únicamente al bajo rendimiento de formación de excitones singulete ya que el heptámero con terminación yodo (7BzclstE) mostró mejores propiedades electroluminiscentes intrínsecas que el heptámero con terminación hidrógeno (7BzclstE-H) a pesar de tener un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia menor. Al respecto, se sugiere que el proceso de transporte de cargas fue también un factor limitante en la eficiencia ya que fue mejor para el 7BzclstE en acuerdo con la mayor conductividad eléctrica. Las barreras energéticas hacia los electrodos fueron muy altas, particularmente del lado del ánodo a pesar de haber incorporado una capa de PEDOT como material inyector de huecos, lo cual tiene que considerarse como otra causa de la baja eficiencia de los dispositivos.

Conclusiones

VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa; *Macromolecules*, **35**, (2002), 1137
- ² M. Pope, C. E. Swenberg; *Electronic processes in organic crystals and polymers*, 2^a. Ed., Oxford University press, (1999)
- ³ M. Pope, H. P. Kallamann, P. Magnante; *J. Chem. Phys.*, **38**, (1963), 2042
- ⁴ C. W. Tang, S. A. Van Slyke; *Appl. Phys. Lett.*, **51**, (1987), 913
- ⁵ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. H. Holmes; *Nature*, **347**, (1990), 539
- ⁶ Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, J. L. Bredas; *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000), 131
- ⁷ a) C. Adachi, T. Tsusui, S. Saito; *Optoelectron: Devices Technol.*, **6**, (1991), 25; b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen; *J. Appl. Phys.*, **65**, (1989), 3610
- ⁸ a) A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft; *Appl. Phys. Lett.*, **61**, (1992), 2793; b) I. D. Parker, Q. Pei, M. Marroco; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, (1994), 1272
- ⁹ S. H. Jin, M. S. Jang, H. S. Suh; *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 643
- ¹⁰ a) L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason; *Appl. Phys. Lett.*, **70**, (1997), 152; b) G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, (1998), 1185
- ¹¹ C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito; *Appl. Phys. Lett.* **57**, (1990), 531
- ¹² C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, (1987), L269
- ¹³ S. A. VanSlyke, C. W. Tang; *U.S. Patent*, **4**, 432, 720
- ¹⁴ Y. Yang, A. J. Heeger; *J. Appl. Phys.*, **64**, (1994), 1245

- ¹⁵ Q. Peng, Z. Y. Lu, Y. Huang, M. G. Xie, S. H. Han, J. B. Peng, Y. Cao; *Macromolecules*, **37**, (2004), 260
- ¹⁶ F. Jonas, W. Krafft, B. Muys; *Macromol. Symp.*, **100**, (1995), 169
- ¹⁷ a) T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast; *Appl. Phys. Lett.*, **75**, (1999), 1679; b) S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott; *Appl. Phys. Lett.*, **70**, (1997), 2067
- ¹⁸ A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidhar, N. Nikolov, Z. H. Kafafi; *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 557
- ¹⁹ H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley; *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (2000), 406
- ²⁰ L. Kloppenburg, D. Jones, J. B. Claridge, H. C. zur Loye, U. H. F. Bunz; *Macromolecules*, **32**, (1999), 4460
- ²¹ I. Moggio, J. Le Moigne, E. Arias, D. Issautier, A. Thierry, D. Comoretto, G. Dellpiane, C. Cuniberti; *Macromolecules*, **34**, (2001), 7091
- ²² a) D. H. Hwang, H. K. Shim; *Thin solid films*, **417**, (2002), 166; b) T. Nishizawa, H. K. Lim, K. Tajima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, (2009), 2464; c) M. W. Lauhof, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, V. Vill, F. Scheliga, E. Thorn Csányi; *Synth. Met.*, **157**, (2007), 222
- ²³ a) D. W. Berreman; *Phys. Rev. Lett.*, **28**, (1972), 1683; b) D. W. Berreman; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23**, (1973), 215; c) J. M. Geary, J. W. Gooby, A. R. Kmetz, J. S. Patel; *J. Appl. Phys.*, **62**, (1987), 4100
- ²⁴ H. C. Lin, C. M. Tsai, G. H. Huang, J. M. Lin; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, (2006), 783
- ²⁵ E. Arias, T. Maillou, I. Moggio, D. Guillon, J. Le Moigne, B. Geffroy; *Synth. Met.*, **127**, (2002), 229
- ²⁶ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977), 578
- ²⁷ a) M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast; *Polymer*, **30**, (1989), 1060; b) S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner; *Macromolecules*, **29**, (1996), 5136
- ²⁸ M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom; *Nature*, **372**, (1994), 444

-
- ²⁹ T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton; *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995), 4886
- ³⁰ M. V. Lakmikantham, J. Vartikar, Y. J. Kwan, M. P. Cava, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid; *Polym. Prep.*, **24**, (1983), 75
- ³¹ H. Dieck, R. F. Heck; *J. Organomet. Chem.*, **93**, (1975), 259
- ³² M. Moroni, J. Le Moigne; *Macromolecules*, **27**, (1994), 562
- ³³ P. F. Van Hutten, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou; *Acc. Chem. Res.*, **32**, (1999), 257
- ³⁴ T. Yamamoto, W. Yamada, M. Takagi, K. Kizu, Y. Maruyama, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaino, K. Kuboyta; *Macromolecules*, **27**, (1994), 6620
- ³⁵ H. Li, D. R. Powell, R. K. Hayashi, R. West; *Macromolecules*, **31**, (1998), 52
- ³⁶ C. Weder, M. S. Wrighton; *Macromolecules*, **29**, (1996), 5157
- ³⁷ D. C. Walker, H. E. Ries; *Nature*, **203**, (1964), 292
- ³⁸ R. Geisa, R. C. Shulz; *Makromol. Chem.*, **191**, (1990), 857
- ³⁹ Y. Matsunaga, K. Takechi, T. Akasaka, A. R. Ramesh, P. V. James, K. G. Thomas, P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*, **112**, (2008), 14539
- ⁴⁰ M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. García Garibay; *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 4259
- ⁴¹ P. V. James, P. K. Sudeep, C. H. Suresh, K. G. Thomas; *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 4329
- ⁴² D. Steiger, P. Smith, C. Weder; *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, (1997), 643
- ⁴³ I. G. Voigt Martin, P. Simon, D. Yan, A. Yakimansky, S. Bauer, H. Ringsdorf; *Macromolecules*, **28**, (1995), 243
- ⁴⁴ I. G. Voigt Martin, P. Simon, S. Bauer, H. Ringsdorf; *Macromolecules*, **28**, (1995), 236
- ⁴⁵ U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, L. Kloppenburg, D. Jones, K. D. Shimizu, J. B. Claridge, H. C. zur Loye, G. Lieser; *Chem. Mater.*, **11**, (1999), 1416
- ⁴⁶ W. Y. Huang, W. Gao, T. K. Kwei, Y. Okamoto; *Macromolecules*, **34**, (2001), 1570
- ⁴⁷ C. A. Breen, T. Deng, T. Breiner, E. L. Thomas, T. M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 9942
- ⁴⁸ E. Arias; “*Synthèse d’oligomères et de polymères amphiphiles conjugués; élaboration en couches de Langmuir-Blodgett et étude de leurs propriétés photo-électroniques*”, Tesis doctoral, Univesidad Louis Pasteur, (2000)
- ⁴⁹ J. Le Moigne, A. Soldera, D. Guillon, A. Skoulios; *Liq. Cryst.*, **6**, (1989), 627

- ⁵⁰ A. K. Li, S. S. Yang, W. Y. Jean, C. S. Hsu; *Chem. Mater.*, **12**, (2000), 2741
- ⁵¹ S. H. Chen., J. C. Mastrangelo, B. M. Conger, A. S. Kende, K. L. Marshall; *Macromolecules*, **31**, (1998), 3391
- ⁵² S. H. Chen, B. M. Conger, J. C. Mastrangelo, A. S. Kende, D. U. Kim; *Macromolecules*, **31**, (1998), 8051
- ⁵³ a) M. L. Tsai, S. H. Chen; *Macromolecules*, **23**, (1990), 1908; b) H. P. Chen, D. Katsis, J. C. Mastangelo, K. L. Marshall, S. H. Chen; *Chem. Mater.*, **12**, (2000), 2275; c) D. Katsis, D. U. Kim, H. P. Chen, L. J. Rothberg, S. H. Chen; *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 643
- ⁵⁴ a) J. Le Moigne, A. Soldera, D. Guillon, A. Skoulios; *Liq. Cryst.*, **6**, (1989), 627; b) A. T. M. Marcellis, A. Koudijs, Z. Karczmarzyk, E. J. R. Sudhölter; *Liq. Cryst.*, **11**, (2003), 1357; c) S. K. Ahn, L. T. Nguyen Le, R. J. Kasi; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, (2009), 2690
- ⁵⁵ K. Akagi, H. Shirakawa; *Macromol. Symp.*, **104**, (1996), 137
- ⁵⁶ C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith; *Science*, **279**, (1998), 835
- ⁵⁷ a) P. Wautelet, M. Moroni, L. Oswald, J. Le Moigne, A. Pham, J. Y. Bigot; *Macromolecules*, **29**, (1996), 446, b) M. Moroni, J. Le Moigne, T. A. Pham, J. Y. Bigot; *Macromolecules*, **30**, (1997), 1964
- ⁵⁸ E. Arias, I. Moggio, D. Navarro, J. Romero, L. Larios, J. Le Moigne, D. Guillon, T. Maillou, V. González, B. Geffroy; *Revista de la Sociedad Química de México*, **46**, (2002), 23
- ⁵⁹ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, (1998), 402
- ⁶⁰ M. S. Liu, X. Jiang, S. Liu, P. Herguth, A. K. Y. Jen; *Macromolecules*, **35**, (2002), 3532
- ⁶¹ H. Li, Y. Zhang, Y. Hu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang; *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, (2004), 247
- ⁶² M. Remmers, D. Neher, J. Grüner, R. H. Friend, G. H. Gelinck, J. M. Warman, C. Quattrocchi, D. A. dos Santos, J. L. Brédas; *Macromolecules*, **29**, (1996), 7432
- ⁶³ N. G. Pschirer, T. Miteva, U. Evans, R. S. Roberts, A. R. Marshall, D. Neher, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz; *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 2691
- ⁶⁴ Y. Yang, A. J. Heeger; *J. Appl. Phys. Lett.*, **64**, (1994), 1245
- ⁶⁵ S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, M. Angelopoulos; *Synth. Met.*, **80**, (1996), 111
- ⁶⁶ W. H. Kim, G. P. Kushto, H. Kim, Z. H. Kafafi; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, (2003), 2522
- ⁶⁷ C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto; *Appl. Phys. Lett.*, **67**, (1995), 3853

-
- ⁶⁸ S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M. F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, N. R. Armstrong; *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 2324
- ⁶⁹ a) D. Braun, A. J. Heeger; *Appl. Phys. Lett.*, **58**, (1991), 1982; b) I. D. Parker; *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994), 1656
- ⁷⁰ A. Montali, P. Smith, C. Weder; *Synth. Met.*, **97**, (1998), 123
- ⁷¹ G. Castruita; “*Síntesis y caracterización por resonancia magnética nuclear de materiales π -conjugados del tipo colesterilbenzoatoetinileno*”, Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, (2005)
- ⁷² A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller; *Analyst*, **108**, (1983), 1067
- ⁷³ W. H. Melhuish; *J. Phys. Chem.*, **65**, (1961), 229
- ⁷⁴ J. M. Demas, G. A. Crosby; *J. Phys. Chem.*, **75**, (1971), 991
- ⁷⁵ J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend; *Adv. Mater.*, **9**, (1997), 230
- ⁷⁶ I. Levine; *Quantum Chemistry*, 5^a. ed., (2000)
- ⁷⁷ V. H. Flores Sánchez, R. A. Vázquez García, O. Coreño Alonso, J. Coreño Alonso, M. I. Reyes Valderrama, E. Arias, I. Moggio, M. Martínez García; *Materials Science Forum*, in press 2010
- ⁷⁸ M. Thelakkat, H. W. Schimdt; *Adv. Mater.*, **10**, (1998), 219
- ⁷⁹ N. Tessler, N. T. Harrison, D. S. Thomas, R. H. Friend; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, (1998), 732
- ⁸⁰ S. K. Ahn, L. T. Nguyen Le, R. M. Kasi; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, (2009), 2690
- ⁸¹ V. A. Solomin, W. Heitz; *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, (1994), 303
- ⁸² D. Steiger, P. Smith, C. Weder; *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, (1997), 643
- ⁸³ W.Y. Huang, D. Matsuoka, T.K. Kwei, Y. Okamoto; *Macromolecules*, **34**, (2001), 7166
- ⁸⁴ T. Miteva, L. Palmer, L. Kloppenburg, D. Neher, U. H. F. Bunz; *Macromolecules*, **33**, (2000), 652
- ⁸⁵ E. Arias, J. Le Moigne, T. Maillou, D. Guillon, I. Moggio, B. Geffroy; *Macromolecules*, **36**, (2003), 3570
- ⁸⁶ H. Schnablegger, M. Antonietti, C. Göltner, J. Hartmann, H. Cölfen, P. Samorí, J. P. Rabe, H. Häger, W. Heitz; *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, (1999), 24
- ⁸⁷ G. Castruita, E. Arias, I. Moggio, F. Pérez, D. Medellín, R. Torres, R. Ziolo, A. Olivas, E. Giorgetti, M. Muniz; *J. Molec. Struc.*, **936**, (2009), 177

- ⁸⁸ *Organic light-emitting devices: a survey*; editor J. Shinar, Springer-Verlag, Nueva York, (2004)
- ⁸⁹ N. Li, K. Jia, A. Xia; *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007), 9393
- ⁹⁰ A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera; *Chem. Rev.*, **100**, (2000), 1973
- ⁹¹ Q. Chu, Y. Pang; *Macromolecules*, **36**, (2003), 4614
- ⁹² a) C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer Martínez, U. H. F. Bunz; *Macromolecules*, **31**, (1998), 8655; b) R. Fiesel, C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer Martínez, U. Sherf, U. H. F. Bunz; *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, (1999), 107
- ⁹³ S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl; *J. Polym. Sci. B*, **25**, (1987), 1071
- ⁹⁴ P. K. Sudeep, P. V. James, K. G. Thomas, P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 5642
- ⁹⁵ I. B. Berlman; *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2^a ed., Academic press, New York, (1971)
- ⁹⁶ N. N. Kruk, A. S. Starukhin, N. Z. Mamardashvili, V. B. Sheinin, Y. B. Ivanova; *J. Appl. Spect.*, **74**, (2007), 831
- ⁹⁷ J. R. Lakowicz; *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3^a ed., Ed. Springer, (2006)
- ⁹⁸ S. A. Green, D. J. Simpson, G. Zhou, P. S. Ho, N. V. Blough; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990), 7337
- ⁹⁹ M. R. Eftink, Y. W. Jia, D. E. Graves, W. Wicz, I. Gryczynski, J. R. Lakowicz; *Photochem. Photobiol.*, **49**, (1989), 725
- ¹⁰⁰ S. R. Amrutha, M. Jayakannan; *Macromolecules*, **40**, (2007), 2380
- ¹⁰¹ T. Ahn, S. W. Ko, J. Lee, H. K. Shim; *Macromolecules*, **35**, (2002), 3495
- ¹⁰² M. Sun, P. Kjellberg, W. J. D. Beenken, P. Tonu; *Chem. Phys.*, **327**, (2006), 474
- ¹⁰³ V. González, R. Cabriales, I. Moggio, E. Arias; *Polym. Bull.*, **V58**, (2007), 627
- ¹⁰⁴ Y. Shi, J. Liu, Y. Yang; "Polymer morphology and device performance in polymer electronics" en *Organic light-emitting devices: a survey*; editor J. Shinar, Springer-Verlag, Nueva York, (2004).
- ¹⁰⁵ Q. Chu, Y. Pang; *Macromolecules*, **38**, (2005), 517

-
- ¹⁰⁶ M. J. Banach, R. H. Friend, H. Sirringhaus; *Macromolecules*, **37**, (2004), 6079
- ¹⁰⁷ M. Kemerink, J. K. J. van Duren, A. J. J. M. van Breemen, J. Wildeman, M. M. Wienk, P. W. M. Blom, H. F. M. Schoo, R. A. J. Janseen; *Macromolecules*, **38**, (2005), 7784
- ¹⁰⁸ P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe; *Chem. Eur. J.*, **5**, (1999), 2312
- ¹⁰⁹ J. Xu, C. Z. Zhou, L. H. Yang, N. T. S. Chung, Z. K. Chen; *Langmuir*, **20**, (2004), 950
- ¹¹⁰ E. Wyn Jones, J. Gormally; *Aggregation process in solution*, Elsevier Scientific, Amsterdam, (1983)
- ¹¹¹ Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger; *Nature*, **397**, (1999), 414
- ¹¹² W. B. Stockton, M. F. Rubner; *Macromolecules*, **30**, (1997), 2717
- ¹¹³ H. Li, D. P. Powell, R. K. Hayashi, R. West; *Macromolecules*, **31**, (1998), 52
- ¹¹⁴ D. A. M. Egbe, C. P. Roll, E. Bickner, U. W. Grummet, R. Stockmann, E. Klemm; *Macromolecules*, **35**, (2002), 3825
- ¹¹⁵ a) J. S. Yang, T. M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 5321; b) J. S. Yang, T. M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 11864
- ¹¹⁶ M. W. Lauhof, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, V. Vill, F. Scheliga, E. Thorn Csányi; *Synth. Met.*, **157**, (2007), 222
- ¹¹⁷ V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner; *Adv. Mater.*, **8**, (1996), 146
- ¹¹⁸ X. L. Chen, Z. Bao, B. J. Sapjeta, A. J. Lovinger, B. Crone; *Adv. Mater.*, **12**, (2000), 344
- ¹¹⁹ a) D. W. Berreman; *Phys. Rev. Lett.*, **28**, (1972), 1683; b) D. W. Berreman; *Mol. Lyq. Cryst.*, **23**, (1973), 215; c) J. M. Geary, J. W. Gooby, A. R. Kmetz, J. S. Patel; *J. Appl. Phys.*, **62**, (1987), 4100
- ¹²⁰ B. S. Ban, Y. B. Kim; *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 3869
- ¹²¹ Y. Iinuma, K. Kishimoto, Y. Sagara, M. Yoshio, T. Mukai, I. Kobayashi, H. Ohno, T. Kato; *Macromolecules*, **40**, (2007), 4874
- ¹²² G. Lüssem, E. Geffarth, A. Greiner, W. Heitz, M. Hopmeier, M. Oberski, C. Unterlechner, J. H. Wendorff; *Liq. Cryst.*, **21**, (1996), 903
- ¹²³ M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo; *Adv. Mater.*, **9**, (1997), 798
- ¹²⁴ A. K. Li, S. S. Yang, W. Y. Jean, C. S. Hsu; *Chem. Mater.*, **12**, (2000), 2741
- ¹²⁵ K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke, P. Strohriegel; *Appl. Phys. Lett.*, **76**, (2000), 2946

- ¹²⁶ E. Arias, I. Moggio, D. Navarro, J. Romero, L. Larios, J. Le Moigne, D. Guillon, T. Maillou, V. González, B. Geffroy; *Revista de la Sociedad Química de México*, **46**, (2002), 23
- ¹²⁷ E. Arias, J. C. Arnault, D. Guillon, T. Maillou, J. Le Moigne, B. Geffroy, J. M. Nunzi; *Langmuir*, **16**, (2000), 4309
- ¹²⁸ a) J. Liu, Y. Shi, Y. Yang; *J. Appl. Phys.*, **88**, (2000), 605; b) J. Liu, Y. Shi, Y. Yang; *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 3668
- ¹²⁹ P. Chandrasekhar; *Conducting polymers, fundamentals and applications: A practical approach*, Kluwer Academic Publishers, E. U. A., (1999)
- ¹³⁰ A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su; *Rev. Mod. Phys.*, **60**, (1988), 781
- ¹³¹ J. N. Wilson, P. M. Windscheif, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz; *Macromolecules*, **35**, (2002), 8681
- ¹³² A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, (1998), 402
- ¹³³ G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon; *Macromolecules*, **34**, (2001), 3889
- ¹³⁴ M. Jayakannan, P. A. Van Hal, R. A. J. Janssen; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, (2002), 2360
- ¹³⁵ *Artículo en progreso*
- ¹³⁶ Q. Peng, Z. Y. Lu, Y. Huang, M. G. Xie, S. H. Han, J. B. Peng, Y. Cao; *Macromolecules*, **37**, (2004), 260
- ¹³⁷ T. Yamamoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, (1999), 621
- ¹³⁸ D. A. M. Egbe, B. Cornelia, J. Nowotny, W. Günther, E. Klemm; *Macromolecules*, **36**, (2003), 5459
- ¹³⁹ M. S. Liu, X. Jiang, S. Liu, P. Herguth, A. K. Y. Jen; *Macromolecules*, **35**, (2002), 3532
- ¹⁴⁰ W. Huang, H. Meng, W. L. Yu, J. Gao, A. J. Heeger; *Adv. Mater.*, **10**, (1998), 593
- ¹⁴¹ C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, A. Montali, K. Feldman, P. Smith, C. Weder; *Adv. Funct. Mater.*, **11**, (2001), 41
- ¹⁴² H. Barrientos, E. Arias, I. Moggio, J. Romero, O. Rodríguez, E. Giorgetti, T. del Rosso; *Synth. Met.*, **147**, (2004), 267
- ¹⁴³ N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes; *Nature*, **365**, (1993), 628
- ¹⁴⁴ R. Cervini, X. li, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend; *Synth. Met.*, **84**, (1997), 359

-
- ¹⁴⁵ N. C. Greenham, R. H. Friend; "Light-emitting diodes based on poly(*p*-phenylenevinylene) and its derivatives" en *Organic light-emitting devices: a survey*; editor J. Shinar, Springer-Verlag, Nueva York, (2004).
- ¹⁴⁶ J. Shinar, V. Savvateev; "Introduction to organic light emitting devices" en *Organic light-emitting devices: a survey*; editor J. Shinar, Springer-Verlag, Nueva York, (2004)
- ¹⁴⁷ R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D.C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes; *J. Phys.: Condens. Matter.*, **6**, (1994), 1379
- ¹⁴⁸ a) N. C. Greenham; *Bull. Am. Phys. Soc.*, **43**, (1998), 14; b) N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, H. B. Holmes, R. H. Friend; *Chem. Phys. Lett.*, **241**, (1995), 89
- ¹⁴⁹ a) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vleggaar; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, (1996), 3308; b) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, M. G. Munster; *Phys. Rev. B*, **55**, (1997), 656; c) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, S. Breedijk; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, (1997), 930
- ¹⁵⁰ W. H. Kim, G. P. Kushto, H. Kim, Z. H. Kafafi; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, (2003), 2522
- ¹⁵¹ S. H. Jin, M. S. Jang, H. S. Suh, H. N. Cho, J. H. Lee, Y. S. Gal; *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 643
- ¹⁵² G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott; *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 1583
- ¹⁵³ L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs; *Appl. Phys. Lett.*, **75**, (1999), 3557
- ¹⁵⁴ G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott; *Phys. Rev., B*, **58**, (1998), R13413
- ¹⁵⁵ a) W. Salaneck, M. Logdlund, J. Birgersson, P. Barta, R. Lazzaroni, J. Bredas; *Synth. Met.*, **85**, (1997), 1219; b) E. I. Haskal, A. Curioni, P. F. Seidler, W. Andreoni; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, (1997), 1151; c) L. S. Huang, C. W. Tang; *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999), 3209
- ¹⁵⁶ J. Liu, Y. Shi, Y. Yang; *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 578
- ¹⁵⁷ Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger; *Synth. Met.*, **87**, (1997), 171
- ¹⁵⁸ U. H. F. Bunz; *Chem. Rev.*, **100**, (2000), 1605
- ¹⁵⁹ D. T. McQuade, J. Kim, T. M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 5885
- ¹⁶⁰ D. D. C. Bradley; *Synth. Met.*, **54**, (1993), 401

Referencias Bibliográficas _____
