



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PELÍCULAS LANGMUIR-BLODGETT DE NUEVOS DERIVADOS DE
OLIGOFENILENVINILENO Y SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ORGÁNICOS
ELECTROLUMINISCENTES

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. C. GABRIELA ALEJANDRA SOSA ORTIZ

DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., junio, 2021.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**PELÍCULAS LANGMUIR-BLODGETT DE NUEVOS DERIVADOS DE
OLIGOFENILENVINILENO Y SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS
ORGÁNICOS ELECTROLUMINISCENTES**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. C. GABRIELA ALEJANDRA SOSA ORTIZ

DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES



Ciudad Universitaria, junio, 2021.

Universidad Nacional Autónoma de México
Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

Jurado asignado:

Presidenta Dra. Alicia Negrón Mendoza
Vocal Dr. José Norberto Farfán García
Vocal Dr. José Manuel Saniger Blesa
Vocal Dr. Eduardo González Zamora
Secretaria Dra. Lioudmila Fomina

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la dirección de la Dra. María del Pilar Carreón Castro.

Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro
Tutora

M. C. Gabriela Alejandra Sosa Ortiz
Alumna

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por ser mi casa formadora por 15 años de mi vida, desde mi ingreso a la preparatoria, pasando por la licenciatura, la maestría y ahora el doctorado, hoy soy lo que soy por ser de la UNAM. Me queda el compromiso de regresarle a través de mi ejercicio profesional todo aquello que me ha brindado.

Al **Instituto de Ciencias Nucleares**, por ser un espacio maravilloso para trabajar y que día con día se preocupa de fomentar lo mejor en investigación aplicada, además de sus excelentes instalaciones.

A **CONACyT**, por la beca de doctorado con número de registro 429387, porque sin apoyos económicos para mis estudios de maestría y doctorado hubiera sido imposible seguirme formando.

A la **DGAPA-UNAM**, proyecto PAPIIT IN207421 por el apoyo económico para la realización de la tesis.

Al **Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas**, por su apoyo económico para mi participación en el Congreso XXVIII “International Materials Research Congress” 2019.

A la **Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro**, por la dirección de la tesis.

A los honorables miembros del jurado: **Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dr. José Norberto Farfán García, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dr. Eduardo González Zamora** y la **Dra. Lioudmila Fomina**, por la revisión de esta tesis y por sus valiosos comentarios.

A la **Mtra. Ma. Magdalena Sierra Flores**, Coordinadora de la Unidad de Información y Biblioteca “Marcos Rosenbaum” del ICN, por todo el apoyo otorgado para la realización de las búsquedas bibliográficas.

Al **Téc. Martín Cruz Villafañe**, de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática del ICN, por el apoyo técnico en cómputo otorgado.

A la **Dra. Violeta Álvarez Venicio**, por todo el apoyo para la realización de la caracterización espectroscópica y al **Dr. Jaime Octavio Guerra Pulido**, por el apoyo en la caracterización de las propiedades electrónicas.

Al **M. en C. Manuel Aguilar Franco**, a la **M. en C. Jaqueline R. D. Cañetas Ortega** y **Arq. Diego Quiterio Vargas** del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física, por los estudios de SEM y AFM.

Dedicatorias

A mi familia...

A mi madre que me has dado la vida, que me amas incondicionalmente, y que me has demostrado que siempre estarás conmigo.

A mi marido, el Dr. Tomás Guerrero, que eres el amor de mi vida, que me enorgulleces muchísimo y que me haces sentir bien conmigo misma todos los días, que tu apoyo incondicional me ha traído hasta aquí, junto a ti logré la reacción del 100% de eficiencia, no sólo una sino dos veces, nuestras hijas Alejandra y Mérida, y que las amamos con todo nuestro corazón.

A mis hijas Alejandra y Mérida que las amo, que son lo mejor de mi vida, y que día a día me enseñan que debo ser mejor.

A mis hermanas Ivonne y Adriana, a mis sobrinos Isaac y Josué y a mi cuñado Efraín, que juntos y a la distancia hemos formado una hermosa familia, y que estamos juntos a pesar de todas las penas y angustias que en la vida se nos puedan presentar.

A la Dra. Pilar Carreón Castro, un usted un ejemplo a seguir para mí, con una gran calidad humana es una mujer que ha roto el techo de cristal para demostrar hoy, que ser una mujer completa sí se

puede, que se puede ser doctora, madre, amiga, tutora, líder, directora, esposa, le agradezco haberme recibido con los brazos abiertos y darme la oportunidad de realizar mi doctorado. Espero que algún día ella se sienta igual de orgullosa de lo que yo me siento por usted.

A la Dra. Violeta Álvarez Venicio, por tu dedicación y compromiso que has tenido conmigo desde enseñarme tus técnicas en el laboratorio, como en el asesoramiento invaluable durante el proceso del doctorado y por tus acertados comentarios para la mejora de la tesis, gracias.

Al Posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, en el cual tuve gran apoyo en todos y cada uno de mis trámites, además de la gran oportunidad de aprender mucho de mi participación en el Comité Académico y en el SPIED, así como de conocer a excelentes personas que laboran en él y lo hacen funcionar día con día, a pesar de que algunos estudiantes los pongamos a prueba, al Dr. Emilio Orgaz, a la QFB. Josefina Tenopala, al Lic. Gumaro Viacobo, a la L.A. Mary Cruz, a Anita Nuñez y a Ana Valeria, a todos ustedes muchas gracias.

A la QFB Josefina Tenopala, que te considero mi amiga, que eres una mujer inteligente que me ha enseñado que su vocación va más allá de su función académica, que está dispuesta siempre, que se da tiempo, que escucha, que ama su trabajo y que se esmera cada día en dar más, gracias por ser mi amiga.

Publicación

Autores: Gabriela Alejandra Sosa-Ortiz; Violeta Álvarez-Venicio; Jaime Octavio Guerra-Pulido; Víctor Manuel Velazquez-Aguilar; Vladimir A. Basiuk; Maria del Pilar Carreón-Castro. "Fabrication and characterization of an Organic Light Emitting Diode based on Langmuir-Blodgett films using Oligo(phenylenevinylene) derivatives". J. Mater. Sci.: Mater Electron. 2020, 31, 337-346. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02527-y>.

Congreso:

XXVIII International Materials Research Congress (IMRC), en su parte de Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium. En modalidad de póster, "Thin films of novel oligophenylenevinylene derivatives for optoelectronic applications". Llevado a cabo del 18 al 23 de agosto del 2019, en Cancún, México.

ÍNDICE

Jurado asignado:	3
Publicación	8
Congreso:.....	8
Abreviaturas y símbolos	11
Resumen.....	12
Abstract	13
1 Introducción	14
2 Antecedentes.....	17
2.1 Sistemas π conjugados	18
2.2 Semiconductores orgánicos	21
2.2.1 Cristales moleculares.....	30
2.2.2 Películas moleculares amorfas.....	32
2.2.3 Películas de polímeros.....	33
2.3 Polímeros de PPV como semiconductores.....	34
2.4 Dendrímeros.....	41
2.5 Películas orgánicas ultradelgadas	45
2.6 Preparación y caracterización de películas ultradelgadas	47
2.6.1 Recubrimiento por giro (<i>Spin Coating</i>).....	47
2.6.2 Películas Langmuir.....	49
2.6.3 Caracterización de películas Langmuir	53
2.6.4 Películas Langmuir	57
2.6.5 Películas Langmuir-Blodgett con derivados PPV	66
2.6.6 Caracterización de películas Langmuir-Blodgett.....	70
3 Justificación.....	77
4 Objetivos.....	79
4.1 Objetivo general.....	80
4.2 Objetivos particulares.	80
5 Parte experimental	82
5.1 Preparación de las películas de Langmuir.	83
5.2 Caracterización de las películas Langmuir.....	84
5.3 Preparación de las películas Langmuir-Blodgett.....	84
5.4 Caracterización de las películas Langmuir-Blodgett.....	85

5.5	Cálculos teóricos.....	85
5.6	Preparación de películas spin coating.....	86
5.7	Preparación de los dispositivos tipo OLED.....	86
5.8	Caracterización morfológica y topográfica de las películas.....	87
5.9	Caracterización de los dispositivos tipo OLED.....	87
6	Resultados y discusión de resultados.....	88
6.1	Caracterización de las películas Langmuir.....	89
6.2	Caracterización de las películas Langmuir-Blodgett.....	96
6.3	Caracterización estructural y morfológica de las películas LB y SC.....	98
6.4	Cálculos computacionales.....	99
6.5	Espectroscopía de UV/Visible.....	101
6.6	Propiedades de emisión.....	102
7	Conclusiones.....	106
8	Referencias.....	109
9	Publicación y constancia de congreso.....	122

Abreviaturas y símbolos

Å	Ángstrom
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BSE	Back-Scattered Electrons
cm	centímetro
ΔE	Diferencia energética
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DVD	Disco Versátil Digital
eV	electronvolt
FRET	Fluorescencia por transferencia de energía de resonancia de Förster
G	gas
Ga	Galio
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transport Layer
In	Indio
ITO	Óxido de Indio Estaño
L	Langmuir
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Líquido condensado
LE	Líquido expandido
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
cm	centímetro
m	metro
mL	mililitro
mm	milímetro
mN	miliNewton
OLED	Diodo Orgánico Emisor de Luz
OPV	Oligofenilenvinileno
PA	Poliamida
PAni	Polianilina
PAMAM	Poli(amidoamina)
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PET	Poli(etilentereftalato)
PDPMA	Poli(N-(p-difenilamina)fenilmetacrilamida)
PPP	Polipropileno
PPV	Polifenilenvinileno
SC	Spin-Coating
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
THF	Tetrahidrofurano
UV/Vis	Ultravioleta visible
V	Volt

Resumen

En el presente trabajo se describe la elaboración, caracterización y evaluación de un diodo orgánico emisor de luz (OLED) utilizando la técnica de fabricación de películas ultradelgadas de Langmuir-Blodgett (LB), su rendimiento se comparó con otro OLED fabricado con la técnica de spin-coating. Para la fabricación de las películas ultradelgadas se utilizaron como derivados orgánicos oligo(fenilenvinilenos) con dendrones (OPV) de primera a tercera generación con cadenas alifáticas como grupos apolares. Las películas de Langmuir fueron caracterizadas obteniendo las isothermas y las curvas de histéresis correspondientes, y mediante microscopía de ángulo de Brewster se determinó que compuesto formaba la monocapa más estable en la interfase agua-aire para ser transferida a un sustrato de vidrio recubierto con óxido de indio estaño (ITO) mediante la técnica LB. Se transfirieron 30 películas de LB al sustrato de vidrio-ITO y, luego, se depositó un electrodo metálico sobre la película LB. Como resultado, se obtuvo un diodo emisor de luz orgánico verde-amarillo, el cual se caracterizó mediante espectroscopia UV-Vis, fotoluminiscencia, electroluminiscencia y vida útil. Su comportamiento fue comparado con un OLED fabricado a través de la técnica de spin-coating, concluyendo que el OLED por LB tiene un voltaje de conducción más bajo con una vida útil similar. Además, para profundizar en la comprensión de las propiedades electrónicas de los compuestos estudiados se realizaron cálculos con la DFT para calcular los orbitales HOMO-LUMO cuyas diferencias energéticas son del orden de 2 eV, con lo que se concluye que los compuestos derivados de OPV obtenidos exhiben propiedades características de un semiconductor orgánico.

Abstract

The present work describes the development, characterization and evaluation of an organic light emitting diode (OLED) using the Langmuir-Blodgett (LB) technique for manufacturing it. Its performance was compared with another OLED manufactured with the spin-coating technique. To manufacture the ultrathin films, oligo (phenylenevinylenes) with dendrons (OPV) from first to third generation with aliphatic chains as apolar groups were studied. Langmuir films were characterized by obtaining the isotherms and the hysteresis curves and, by means of Brewster angle microscopy, it was determined which of all compounds formed the most stable monolayer at the water-air interface so that they could be transferred to a glass substrate coated with oxide indium tin (ITO) using the LB technique. 30 LB films were transferred to the glass-ITO substrate and then a metal electrode was deposited on the LB film. As a result, a green-yellow organic light-emitting diode was obtained, which was characterized by UV-Vis spectroscopy, photoluminescence, electroluminescence and service life were measured. Its behavior was compared with an OLED manufactured through the spin-coating technique, concluding that the OLED by LB has a lower conduction voltage with a similar useful life. In addition, to deepen the understanding of the electronic properties of the studied compounds, DFT calculations were carried to calculate the HOMO-LUMO orbitals whose bandgaps are of the order of 2 eV, with which it is concluded that the compounds derived from OPV exhibit properties of an organic semiconductor.

1 Introducción

En la actualidad, se conoce una amplia gama de moléculas orgánicas que llevan a cabo transiciones electrónicas con potencial aplicación en diversos dispositivos, capaces de sustituir y mejorar a sus análogos inorgánicos, razón por la cual, se ha incrementado el número de estudios para su aplicación como películas ultradelgadas. Sin embargo, resulta un reto el poder encontrar una técnica que permita un arreglo supramolecular ordenado para mejorar la eficiencia de las transiciones electrónicas del material orgánico. La técnica Langmuir-Blodgett, permite llevar a cabo depósitos sucesivos de monocapas de moléculas orgánicas con arreglos moleculares previamente orientados en la interfase agua-aire, sobre soportes sólidos. Los oligofenilenvinilenos (OPV) son moléculas orgánicas que presentan propiedades ópticas en disolución y si contienen grupos hidroxilo como cabeza polar, pueden formar monocapas Langmuir estables con un buen comportamiento reversible en curvas de histéresis. Es por ello, que resulta de nuestro interés realizar el estudio de la técnica de Langmuir-Blodgett para la obtención de películas ultradelgadas de derivados de oligo(fenilenvinileno) con grupos hidroxilo como grupo orientador y cadenas alifáticas $-C_3H_7$ y $-C_{12}H_{25}$ previamente publicados como sustrato orgánico que presentan, utilizando al grupo hidroxilo como grupo orientador y evaluar su diferencia de potencial.

Durante las últimas dos décadas, el diseño y preparación de dispositivos fotovoltaicos basados en moléculas orgánicas ha ido en aumento de manera considerable. Desde el punto de vista estructural, varios polímeros conjugados de poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV) se han estudiado ampliamente para formar dispositivos electroluminiscentes,¹ sin embargo, además de las dificultades para controlar el proceso de polimerización, los polímeros conjugados son altamente insolubles y forman agregados a través de interacciones π - π que tienden a formar películas no homogéneas con los consecuentes bajos rendimientos cuánticos.^{2,3}

Por otro lado, los dendrímeros pertenecen a la familia de los polímeros, y se definen como macromoléculas tridimensionales, no centrosimétricas, π -conjugadas y altamente ramificadas con grupos funcionales al final de cada monómero que se utilizan como iniciadores.⁴ Entre otras cosas, al ser moléculas altamente conjugadas que presentan propiedades electrónicas muy interesantes, entre esas propiedades, una de las más prometedoras por su amplio intervalo de aplicabilidad es como semiconductores, convirtiéndolos en una alternativa viable para una aplicación directa como diodos orgánicos emisores de luz (OLED) por sus siglas en inglés.^{5,6}

En el caso de los OLED, el material orgánico conjugado es responsable del transporte de carga y/o la generación de luz, por ello es importante recalcar que es indispensable plantear un diseño inteligente a través de la síntesis dirigida. De las ventajas que ofrece la síntesis de dendrímeros, es que estas estructuras macromoleculares se pueden construir de forma arborescente con métodos iterativos de síntesis. Con este tipo de síntesis es factible diseñar macromoléculas con propiedades químicas específicas de forma controlada en cada una de sus etapas, lo cual permite la inserción específica de ciertos grupos funcionales que ejerzan una función específica en la macromolécula.⁷

En este contexto, los derivados del oligo (fenilvinileno) (OPV) han surgido como excelentes candidatos con propiedades muy interesantes, tanto estructurales como morfológicas para materiales luminiscentes. Debido a su estructura molecular bien definida, y a la posibilidad de que a través de la síntesis dirigida se puedan introducir diferentes grupos funcionales como donadores y aceptores, da como resultado propiedades ópticas ajustables en la región espectral del ultravioleta-visible.^{8,9} Asimismo, el poder integrar a la estructura del OPV, un grupo polar en un extremo y una cadena alquílica en el otro extremo permite que cumplan con uno de los requerimientos básicos para la formación de películas Langmuir, que es tener un grupo hidrofílico y un grupo hidrofóbico en su estructura.

En cuanto a la fabricación del dispositivo, la técnica de Langmuir (L) para la formación de películas delgadas resulta un método eficiente para preparar monocapas en una interfaz agua-aire para después poder transferirlas a un sustrato sólido mediante la técnica Langmuir-Blodgett (LB), lo cual brinda la posibilidad de obtener películas monomoleculares altamente ordenadas de forma consecutiva. Dentro de las aplicaciones de las películas de LB están la fotónica y transferencia de carga,¹⁰ estos fenómenos dependen de manera importante del ordenamiento a nivel molecular y la organización entre capas moleculares, lo que las películas LB favorecen de manera particular, gracias al incremento en el orden de las monocapas previamente orientadas y el arreglo supramolecular de las películas delgadas.

El proceso de transferencia de carga y conductividad se lleva a cabo de forma eficiente. En este contexto, las estructuras dendriméricas son capaces de un arreglo supramolecular ordenado y controlable que las hacen un excelente sistema orgánico para construir películas Langmuir-Blodgett y por añadidura su aplicación al diseño de novedosos sistemas fotovoltaicos orgánicos.

2 Antecedentes

2.1 Sistemas π conjugados

Los sistemas π -conjugados, son moléculas orgánicas conformadas por dobles enlaces conjugados intercalados por enlaces sencillos. La conjugación electrónica es una consecuencia del traslape de orbitales atómicos p. La característica más importante en sistemas π conjugados resulta que los átomos de carbono forman una cadena en una dimensión, sobre la cual se sitúan los electrones π . Mientras que las cadenas laterales proveen de estabilidad térmica, solubilidad, hidrofilia, etc., las propiedades optoelectrónicas están definidas estrictamente por los electrones π .¹¹

El átomo de carbono consiste en un núcleo atómico y seis electrones siendo su configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ en su estado basal. En los sistemas conjugados, un electrón en el orbital 2s y dos electrones en orbitales 2p se hibridan en tres orbitales sp^2 idénticos que yacen en el mismo plano con ángulos de 120° , en consecuencia, con una geometría trigonal plana (Figura 1a). Cada carbono se combina con otro dando origen a la cadena hidrocarbonada mediante enlaces σ a partir de la interacción frontal de dos orbitales híbridos sp^2 , estos orbitales tienen una amplitud máxima en la dirección del enlace de manera que el traslape de orbitales σ es altamente efectivo, entonces, estos enlaces son fuertes y no pueden ser excitados por fotones en el visible.

Los orbitales p_z restantes, todos ellos no híbridos, experimentan un traslape lateral con otros orbitales no híbridos para generar el orbital π que, en consecuencia, genera los enlaces correspondientes arriba y abajo del plano descrito por los enlaces σ (Figura 1b). Los enlaces π son más cortos, más reactivos y relativamente más débiles que los enlaces σ .¹¹

Las propiedades optoelectrónicas derivan en las propiedades semiconductoras que podemos observar en los sistemas conjugados y en los electrones de los enlaces π , de hecho, para racionalizar las propiedades de estos sistemas es relevante saber que es posible extraer un electrón de esos enlaces sin necesidad de romper la molécula.

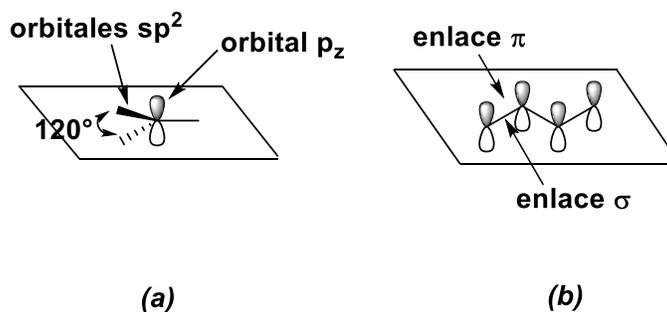


Figura 1. (a) estructura básica de un átomo de carbono híbrido sp^2 . (b) enlaces s y p en una estructura de sistema p conjugado. En ambas figuras los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

En un sistema conjugado los orbitales π forman la banda π , cada orbital tienen dos estados, alto spin y bajo spin, donde cada estado contiene un solo electrón dando como resultado una banda llena a la mitad, no obstante, los intervalos entre átomos de carbono hacen que los enlaces se alternen para reducir la energía total del sistema, esta alternancia divide la banda π en dos bandas separadas por un band-gap; la banda inferior está completamente llena y la superior está vacía, esta es otra manera de concebir los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO.¹² La energía que describe la separación, o gap, normalmente corresponde a la energía de un fotón en la región visible del espectro electromagnético lo que explica la respuesta de estos sistemas a la luz visible y a la distribución de los electrones en el sistema π conjugado. Otra consecuencia es que esa misma distribución de electrones se deslocaliza por completo a lo largo del sistema conjugado siendo el orbital LUMO la banda de conducción y el orbital HOMO la banda de valencia.¹³

Existe una relación directa entre la conjugación electrónica de dobles enlaces con la longitud de onda de absorción, a mayor conjugación, mayor longitud de onda de absorción, lo que aumenta la energía del orbital HOMO y disminuye la energía del orbital LUMO, por lo cual se requiere menor energía para llevar a cabo una transición electrónica en un sistema conjugado con respecto a un sistema no conjugado. A mayor conjugación de los dobles enlaces en una molécula, menor es la energía requerida para llevar a cabo las transiciones electrónicas permitidas, por lo tanto, será mayor la longitud de onda a la cual la transición electrónica ocurre, siendo características las transiciones $\pi-\pi^*$. Si un compuesto tiene suficientes dobles enlaces conjugados en su estructura entonces, absorberá luz visible ($\lambda_{\max} > 400 \text{ nm}$) y el compuesto será colorido.¹²

Dentro de los materiales orgánicos que han recibido una atención significativa, han sido particularmente exploradas las moléculas pequeñas π -conjugadas, principalmente las estructuras oligoméricas. Este tipo de estructuras exhiben una característica común, cuentan con enlaces π -conjugados, dando a lugar a la deslocalización electrónica y a orbitales frontera llenos y vacíos tipo π , los cuales definen sus propiedades optoelectrónicas.¹²

Las moléculas orgánicas π -conjugadas son capaces de transportar la carga e interactuar de forma eficiente con la luz de forma similar a sus análogos inorgánicos. Así pues, este tipo de sistemas pueden actuar como semiconductores en dispositivos optoelectrónicos, adicionalmente, la química orgánica ofrece la ventaja de adaptar las propiedades de los materiales funcionales a través de modificaciones de las unidades del núcleo molecular, abriendo a nuevas posibilidades para manufactura de dispositivos a bajo costo.

Además de la estructura electrónica y del aspecto electrónico de los dobles enlaces y los sistemas conjugados, las interacciones intermoleculares que se derivan de esto son especialmente importantes, sobre todo cuando se trata de racionalizar el ordenamiento molecular y la consecuencia de este en las propiedades de los materiales en fases condensadas, lo que explica la química supramolecular.

Los sistemas conjugados y su naturaleza estructural comprenden interacciones esencialmente no covalentes que pueden caracterizarse por su fuerza y direccionalidad como son dipolo-dipolo, catión- π , apilamiento π - π , CH- π , puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals. En este caso en particular, hay ciertas interacciones que son de especial relevancia, por ejemplo, las interacciones catión- π y el apilamiento π - π , que se define como una interacción electrostática débil que ocurre entre anillos aromáticos o en menor medida, heteroaromáticos.¹⁴

Hay dos tipos de interacciones π - π de relevancia para nuestra discusión, por un lado las interacciones cara-cara, en esta interacción dos anillos aromáticos se encuentran paralelos y separados por una distancia de aproximadamente 3.5 Å, el sistema se estabiliza cuando el centro de un anillo interactúa con el vértice de otro (Figura 2a) y por otro lado, interacciones borde-cara, en las cuales el átomo de hidrógeno del anillo aromático interactúa en una orientación perpendicular

respecto al centro de otro anillo (Figura 2b).¹⁴ Las interacciones π - π surgen de la atracción entre la densidad electrónica -carga negativa- de la nube de electrones π del anillo aromático o sistema conjugado y los orbitales σ del esqueleto hidrocarbonado de una molécula vecina.¹⁵

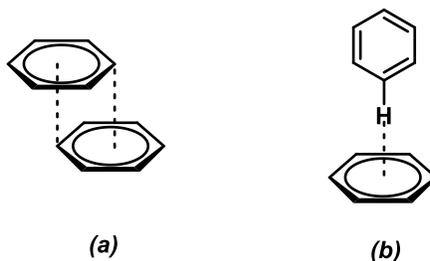


Figura 2. Dos tipos de interacciones p-p. (a) cara-cara; (b) borde-cara

Por ejemplo, la estructura del grafito se encuentra definida por interacciones débiles cara-cara, de ahí la estructura, hidrofobicidad y textura de la superficie de grafito. Como resultado se tienen estructuras laminares que son particulares a otros compuestos encontrados en la naturaleza, por ejemplo, el mismo tipo de interacciones se encuentran en la doble hélice de ADN.

2.2 Semiconductores orgánicos

En la actualidad, llevar a cabo la investigación de materiales conlleva un reto muy importante al plantear el desarrollo de materiales energéticos verdes para afrontar la actual situación del cambio climático con vistas al desarrollo sostenible. Estudios recientes¹⁶ han mostrado que los materiales orgánicos exhiben gran cantidad de interesantes propiedades ópticas, eléctricas y fotoeléctricas en estado sólido, lo cual se ha visto reflejado en un gran número de potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como son: sensores, diodos, transistores, semiconductores, fotoconductores, entre otros, como componentes de circuitos integrados para el proceso y almacenaje de la información, así como del control de sistemas en dispositivos: electroluminiscentes, computadoras, celulares, pantallas, celdas solares, etc.¹⁶ Es por ello, que la investigación de nuevos materiales orgánicos resulta de gran relevancia para poder proponer nuevas moléculas orgánicas, con propiedades electrónicas y funcionalidades mejoradas como requisito para dar solución a los importantes problemas de la vida moderna.

Dependiendo de la capacidad de un material para conducir electricidad, en especial en estado sólido se pueden clasificar en aislantes, semiconductores y conductores (Figura 3). En este contexto, los materiales aislantes cuentan con una banda de valencia llena y la banda de conducción vacía debido a que el intercambio o promoción electrónica entre ambas bandas no se encuentra favorecida y de ahí la falta de conductividad.

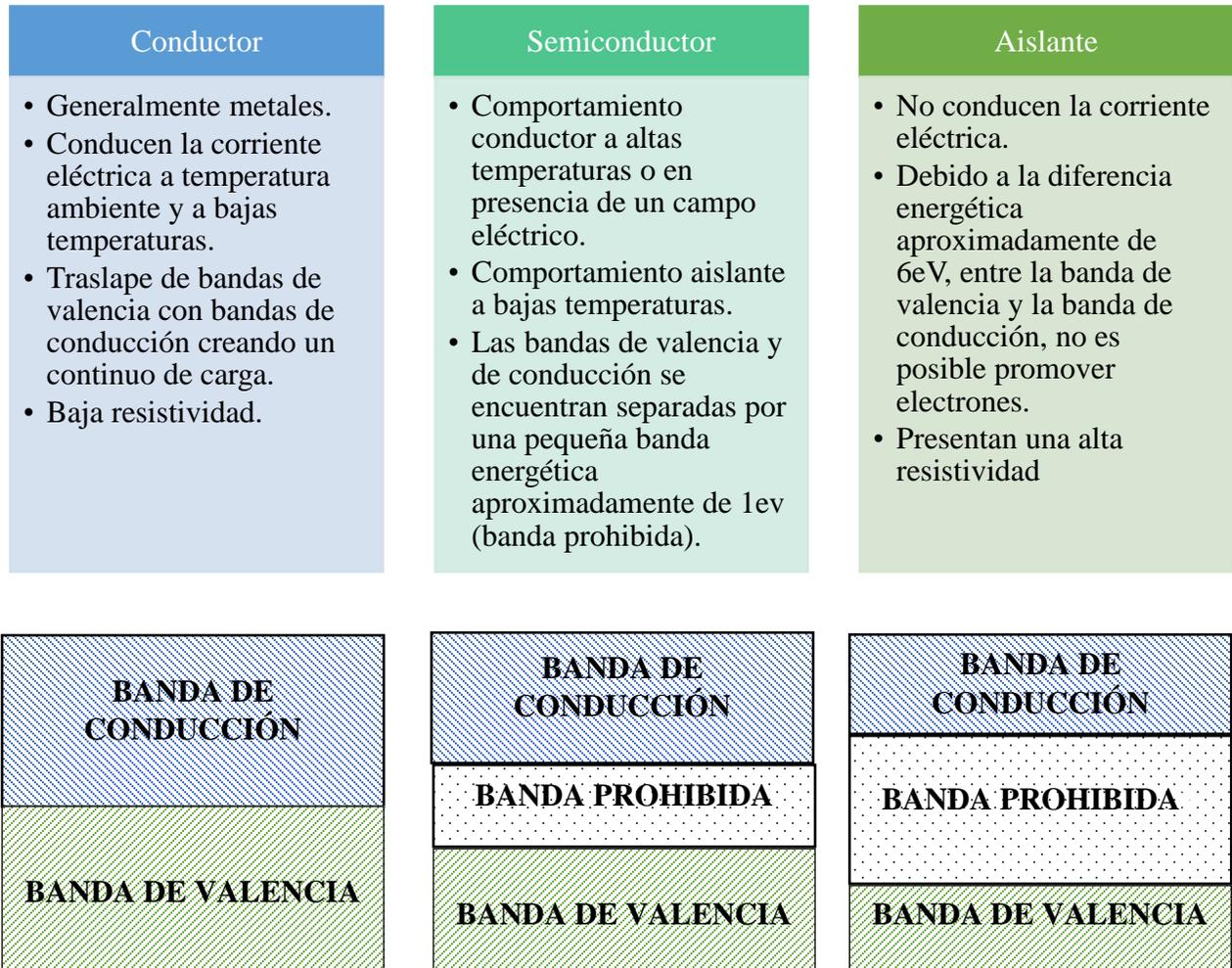


Figura 3. Clasificación de materiales de acuerdo con su conductividad, pueden clasificarse en conductores, semiconductores y aislantes.

Por otro lado, en el extremo opuesto, se encuentran los materiales conductores que, normalmente se encuentran compuestos de centros metálicos, estos metales cuentan con una banda de valencia parcialmente llena y la banda de conducción exhibe un traslape efectivo con la banda de valencia lo

que proporciona “el espacio” para una adecuada movilidad de electrones y la conductividad que podemos observar.¹⁷

En este caso nos centraremos en los materiales semiconductores cuya conductividad, como su nombre lo indica, se encuentra en algún punto intermedio entre los materiales aislantes y los semiconductores. En el caso de estos materiales la banda de valencia se encuentra completamente llena y la banda de conducción vacía –a lo que se atribuye la parte aislante del mismo- no obstante, la separación entre ambas bandas es menor por efecto de una alta conjugación -*vide infra*- lo que permite que en presencia de energía exista la promoción de los electrones entre ambas bandas dando origen a la parte conductora.

Tradicionalmente, elementos como el silicio, el germanio fueron, por mucho tiempo los materiales semiconductores arquetípicos¹⁸ hasta el descubrimiento de compuestos como el arseniuro de galio y el fosfuro de indio, que son materiales donde uno de los elementos se conoce como “dopante”, el cual añade, ya sea un exceso de electrones a la banda de valencia o un exceso de huecos a la banda de conducción, facilitando con esto el proceso electrónico.¹⁹

Los semiconductores orgánicos son una clase de materiales que combinan las ventajas electrónicas de los materiales semiconductores con los beneficios químicos y mecánicos de los compuestos orgánicos.²⁰ Es posible definir a un semiconductor orgánico como aquel material cuya estructura molecular se encuentra conformada mayoritariamente por átomos de carbono e hidrógeno, con la presencia minoritaria de algunos heteroátomos como azufre, oxígeno, y nitrógeno, debido a su estructura molecular tienen la habilidad de presentar fenómenos de absorción y emisión de luz en la región del espectro del espectro visible, así como, un grado de conductividad que es suficiente para la operación de dispositivos clásicos semiconductores, tales como, diodos emisores de luz (LEDs), celdas solares, y transistores de efecto de campo (FETs).²¹ Su estructura orgánica puede ser fácilmente modificada con métodos de síntesis, con el fin de modular sus propiedades electrónicas como, por ejemplo, la longitud de onda de emisión deseada, hacerlo más soluble, mecánicamente robusto, ligero y flexible para su uso en películas delgadas.

El grupo de Akamatu y Nagamatsu, examinaron los patrones de difracción de rayos X de las moléculas de violantrona (**1**), isoviolantrona (**2**) y pirantrona (**3**) y señalaron la analogía que guardaban estas estructuras con la del grafeno (**4**) (Figura 4), concluyendo que en todas se observaban planos hexagonales conformados de átomos de carbono con hibridación sp^2 , altamente conjugados.²² En 1950, Akamatu e Inokuchi demostraron que las resistividades eléctricas de **4** y del carbón negro eran atribuibles a sus estructuras moleculares, conformadas por estos planos de redes de dobles enlaces de átomos de carbono conjugados con electrones π . Posteriormente, determinaron las resistividades de las moléculas (**1-3**), sugiriendo que estos compuestos orgánicos eran semiconductores intrínsecos cuyos valores de brecha de energía estaban alrededor de 0.8-1.1 eV.²³

En 1954, Inokuchi midió la foto-conducción eléctrica en una película delgada de **1** (figura 4), cuya medición exitosa confirmó el concepto de que un material orgánico era eléctricamente conductor y determinó los valores de resistencia eléctrica, resaltando la necesidad de hacer dichas determinaciones en atmósferas libres de oxígeno, debido a su efecto en la resistencia eléctrica.^{24,25} Como parte de los trabajos de Akamatu y Matsunaga, los hidrocarburos aromáticos fueron reconocidos como materiales conductores por primera vez, y a partir de su descubrimiento se han estudiado las propiedades electrónicas de un gran número de moléculas orgánicas.

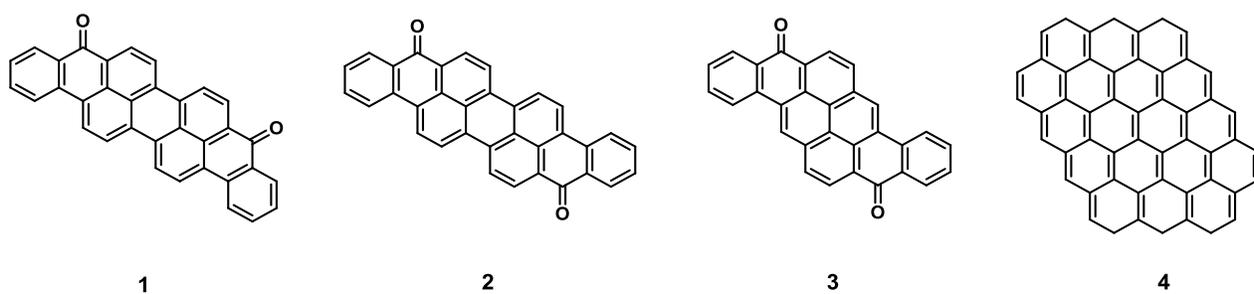


Figura 4. Moléculas orgánicas altamente conjugadas estudiadas por el grupo de Akamatu y Nagamatu.

En 1948, Eley y Vartanyan, mientras estudiaban los procesos electrónicos en sistemas biológicos y polímeros conjugados, descubrieron que los cristales de ftalocianina (**5**) y Cu-ftalocianina (**6**) previamente determinados por difracción de rayos X exhibían propiedades semiconductoras (Figura 5). De acuerdo con sus investigaciones, seleccionaron a estos cristales como sistemas orgánicos adecuados para llevar a cabo estudios cuantitativos sobre sus propiedades eléctricas. Las energías de activación (E) de las muestras cristalinas **5** y **6** eran 1.2 y 1.1 eV (figura 5), respectivamente, lo cual sugería que la banda de energía estaba conformada por el traslape intermolecular de los orbitales π de la ftalocianina y que esto le brindaba sus propiedades electrónicas conductoras.^{26,27}

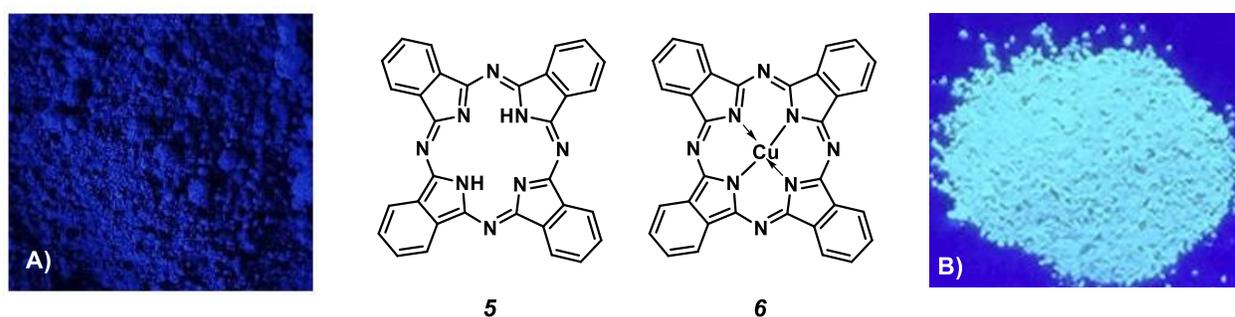


Figura 5. A) Fotografía de compuesto de ftalocianina (<http://phthaloscience.com/cpc.html>), B) Cu-ftalocianina bajo la lámpara de luz UV.²⁸

Para comprender el funcionamiento de un material orgánico semiconductor resulta relevante entender que todos los materiales semiconductores tienen un origen en común, sus estados excitados y sus propiedades fotofísicas varían ligeramente dependiendo del orden y el arreglo supramolecular en el sólido. Como se describe a continuación, la naturaleza semiconductor de una molécula orgánica π conjugada está directamente relacionada con los niveles de energía de los electrones π predominantes.²⁸

Posteriormente, a partir de la década de los 60's y la primera observación de la electroluminiscencia de cristales orgánicos de antraceno **7** (figura 6)^{29,30} se inicia formalmente el estudio de moléculas orgánicas discretas como potenciales materiales semiconductores (Figura 6).

Antraceno

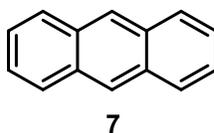


Figura 6. Molécula de antraceno como potencial material semiconductor.

No obstante, la baja eficiencia y el corto tiempo de vida del efecto en comparación con los cristales inorgánicos conocidos provocaron que se dejara de lado el desarrollo de semiconductores orgánicos hasta que, eventualmente, Tang y VanSlyke³¹ por un lado y Saito y Tsutsui^{32,33} por el otro, desarrollaron una nueva generación de diodos emisores de luz a partir de fluoróforos basados en moléculas orgánicas discretas. En ambos trabajos se utilizaron diaminas (**8**, **9**) como transportadores de carga y tris(8-hidroxiquinolin)aluminio (**10**, Alq₃) y compuestos policíclicos aromáticos como el coroneno (**11**) y perileno (**12**) como emisores.^{34,35}

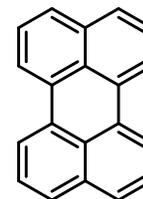
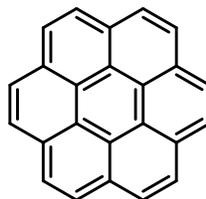
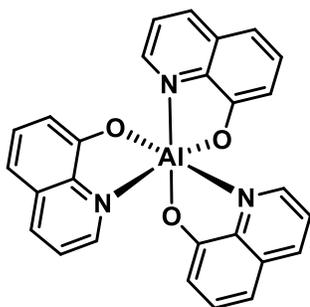
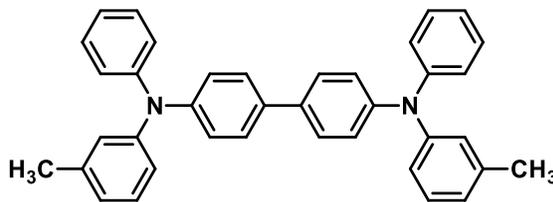
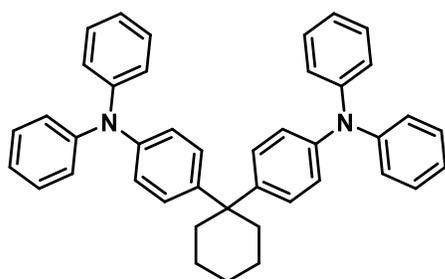


Figura 7. Ejemplo de fluoróforos orgánicos para el desarrollo de semiconductores.

Un elemento característico de los materiales inorgánicos es la poca libertad que se tiene para obtener diferentes arreglos, ya que en los sólidos inorgánicos los átomos se encuentran dispuestos en un arreglo bien definido de acuerdo a su química, por otro lado, un aspecto fundamental de los compuestos orgánicos es la libertad con que se cuenta para realizar una sintonía fina de sus propiedades fotofísicas mediante cualquier cantidad de las metodologías sintéticas existentes, lo que dio acceso a una gran cantidad de colores que en un principio se consideraron inaccesibles.³⁶

De las estructuras **8-12**, se pueden evidenciar ciertos aspectos estructurales que son característicos, en principio son moléculas discretas de bajo peso molecular, son esencialmente monoméricas y contienen sistemas π -conjugados. La presencia de enlaces π confiere la posibilidad de presentar transiciones π - π^* con valores de entre 1.5 y 3 eV lo que es importante con respecto a la absorción y emisión en la región de UV-Vis. Por otro lado, la longitud del sistema conjugado reduce de manera sustancial la diferencia HOMO-LUMO hasta prácticamente 0.5 eV.³⁷

Otro aspecto muy interesante que exhiben las moléculas orgánicas a diferencia de sus contrapartes inorgánicas son la alta procesabilidad, flexibilidad mecánica y la facilidad con que se obtienen películas ordenadas y bastante homogéneas lo que se deriva de su planaridad, lo que será discutido más adelante.

En cuanto a sus propiedades optoelectrónicas, las moléculas discretas como semiconductores se clasifican en portadores de hueco (tipo p) o de electrones (tipo n), dependiendo de la abstracción de electrones de un orbital molecular repleto y la aceptación de un electrón en un orbital molecular vacío. Los materiales tipo p (responsables de flujo de cargas positivas) tienen bajos potenciales de ionización y baja afinidad electrónica, por otro lado, los materiales tipo n poseen altas afinidades electrónicas y altos potenciales de ionización. Así, se puede generalizar que los materiales portadores de carga con propiedades donadoras de densidad electrónica -de electrones- funcionan moviendo huecos mientras que los materiales con propiedadesceptoras funcionan moviendo electrones. Por supuesto, la variedad estructural de compuestos orgánicos implica la posibilidad de existir moléculas que exhiban propiedades como transportadores de electrones y de huecos.³⁸

Con respecto a los semiconductores de tipo p, sabemos que su función primordial es como acarreadores de huecos, o de cargas positivas, en este sentido, es importante mencionar que si el nivel de Fermi de la fuente se encuentra cerca de la energía del orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) del semiconductor orgánico, las cargas positivas podrán ser extraídas por los electrodos tras establecerse una diferencia de potencial, los materiales de tipo p tienen la habilidad de conducir, de manera específica las cargas positivas, dentro de las moléculas como semiconductores de tipo p, a este respecto, sistemas como el dipirazino-tetratriafulvaleno (**13**) y el ditiofen-tetratriafulvaleno (**14**) que son sistemas planos, el primero no aromático con 14 electrones π ha mostrado buenos resultados en forma de cristales y películas delgadas (Figura 8).³⁹ La idea de incluir los anillos de piperazina y tiofeno en la estructural del tetratriafulvaleno es disminuir la capacidad electrodonadora y por ende aumentar la estabilidad en atmósfera abierta, con lo que se mejoran en mucho las propiedades electrónicas como son la corriente de entrada, baja relación encendido/apagado y la capacidad para evitar la saturación.⁴⁰

Por otro lado, los oligómeros de carbazolvinileno (**15**) han sido sintetizados⁴¹ y para el diseño de esos sistemas se ha considerado el grado de ordenamiento y la orientación molecular que se alcanza por la presencia del anillo de carbazol y que se presta en gran medida para la migración de cargas a nivel intermolecular lo que hace de estos sistemas buenos semiconductores con un excelente desempeño, el fragmento de vinileno se eligió como espaciador simplemente por mantener la conjugación, disminuir aún más el gap electrónico y modular las propiedades optoelectrónicas.

Finalmente, varios truxenos y oligotiofenos con forma de estrella (**16**) han sido sintetizados y evaluados mostrando excelentes propiedades como semiconductores, además de la forma, la conjugación y la estabilidad han permitido la formación de películas por la técnica de spin coating mostrando muy buenas propiedades de movilidad a medida que se incrementa la longitud del sistema conjugado.⁴²

Las propiedades de estos materiales, como la movilidad de huecos, distancia de difusión del excitón, la morfología de las películas delgadas, el band-gap HOMO-LUMO y el coeficiente de absorción, afectan el desempeño de los dispositivos que han sido evaluados.

Por otro lado, tenemos a los semiconductores tipo n, a ese respecto es necesario aclarar que el carácter ambipolar (tipo n – tipo p) es inherente al hecho de que una molécula orgánica tenga un alto grado de conjugación, sin embargo, es deseable que el diseño de un semiconductor orgánico sea realizado para que domine un tipo de semiconductor sobre el otro de forma selectiva. Las moléculas ideales son aquellas en que los materiales tipo n y tipo p poseen propiedades eléctricas y físicas muy similares difiriendo en los acarreadores de carga. Los materiales de tipo n -transporte de electrones- se seleccionan considerando orbitales frontera LUMO relativamente bajos en energía y por tanto con una alta afinidad electrónica, lo que normalmente puede modificarse mediante transformaciones simples como la introducción de grupos electrodonadores con técnicas como la perfluoración.⁴³

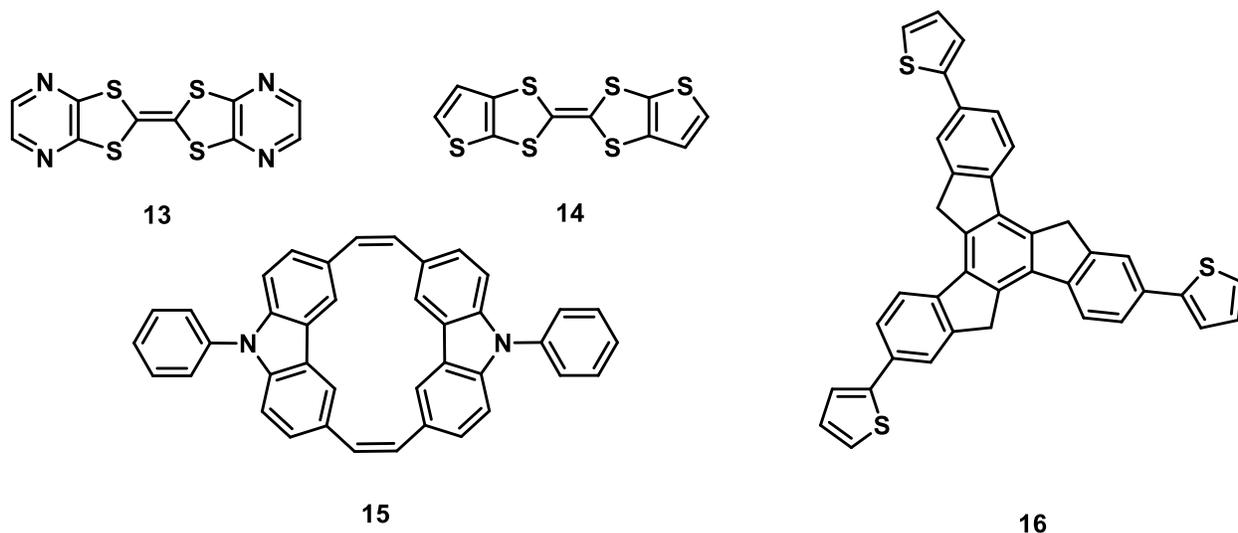


Figura 8. Ejemplos de moléculas altamente conjugadas con excelente desempeño como semiconductores.

De las moléculas más utilizadas para la obtención de semiconductores de tipo n se encuentran los derivados del dianhídrido del perileno (**PTCDA**), donde la modificación sintética más común es la introducción de átomos de nitrógeno para la obtención de las amidas correspondientes (**17**, **18**), donde el átomo de nitrógeno no altera en realidad las propiedades electrónicas de manera significativa y que sin embargo favorece de manera sustancial la eficiencia en el transporte de electrones al llevar a cabo procesos de autoensamble donde las cadenas alifáticas actúan para controlar dicho proceso (Figura 9).⁴⁰

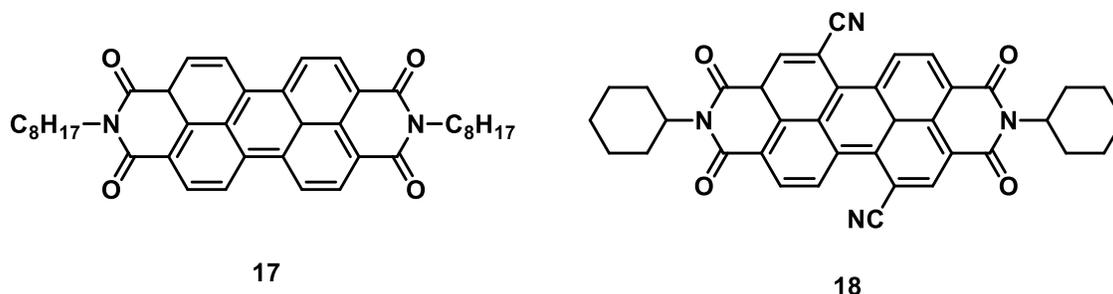


Figura 9. Moléculas utilizadas para la obtención de semiconductores de tipo *n*.

En este momento queda claro que la presencia de sistemas π conjugados es una condición estructural básica para que un material sea utilizado como semiconductor, en función del arreglo supramolecular que presenten los sistemas conjugados se han distinguido de forma general tres variedades de materiales: *cristales moleculares*, *películas moleculares amorfas* y *películas poliméricas*,⁴⁴ los cuales se explicarán más adelante.

2.2.1 Cristales moleculares

Por definición, un cristal molecular es aquel arreglo cristalino donde las moléculas se encuentran orientadas en el espacio debido a interacciones intermoleculares débiles, y normalmente conforman una red cristalina de patrones definidos y repetitivos donde los átomos que la componen se encuentran perfectamente ordenados.⁴⁴ De la misma manera que los átomos de silicio pueden formar un cristal con enlaces covalentes, o que los átomos de sodio y cloro pueden formar un cristal a partir de enlaces iónicos, las moléculas orgánicas pueden formar cristales moleculares a partir de interacciones de van der Waals. Las moléculas orgánicas típicas de los cristales moleculares suelen ser compuestos aromáticos, cuyas características son: planas, altamente conjugadas, cumplen la regla de Hückel, y que presentan anisotropía en el sistema aromático, tales como los poliacenos, en particular, naftaleno (**19**), tetraceno (**20**), pireno (**21**),^{14,45} por citar algunos ejemplos (figura 10).

Estas moléculas tienen llenos sus orbitales externos y son electrónicamente neutras; las movilidades de carga obtenidas por cristales moleculares pueden ser comparadas en magnitud por aquellos materiales orgánicos no cristalinos. El arreglo de estas moléculas orgánicas dentro de la estructura

cristalina les confiere diferentes propiedades fisicoquímicas, prueba de ello, es el incremento en el punto de fusión de estos compuestos al aumentar el tamaño del cristal molecular, desde naftaleno 80°C (**19**), tetraceno 216°C (**20**) y pireno 357°C (**21**) (figura 10).¹¹

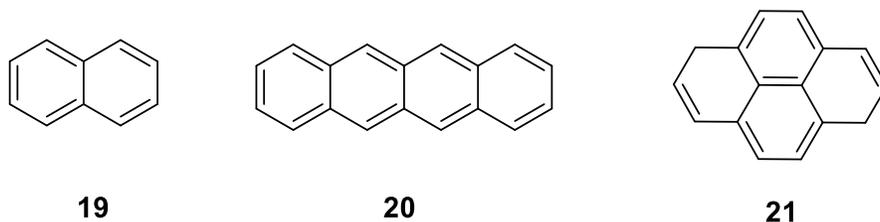


Figura 10. Ejemplos de cromóforos orgánicos.

El concepto de las interacciones de van der Waals entre dos moléculas está basado en el hecho de que las moléculas no tienen un momento dipolo estático, pero si tienen una distribución de carga dinámica, una fluctuación temporal en la distribución de carga en una molécula implica un momento dipolo temporalmente fluctuante, lo que induce un dipolo fluctuante en la molécula adyacente. La interacción electrostática entre los momentos dipolo fluctuantes de las dos moléculas vecinas resulta en una fuerza atractiva, una interacción de van der Waals. Esta fuerza depende fuertemente de la distancia (r) entre las moléculas, y en la habilidad de inducir un momento dipolo en una distribución de carga, es decir, la polarizabilidad α de una molécula. Cuantitativamente, la energía potencial asociada con este tipo de fuerzas se encuentra dada, por: $V_{VDW} \propto \frac{\alpha^2}{r^6}$.

De acuerdo con esta ecuación anterior, las fuerzas de van der Waals dependen directamente de la polarizabilidad (α), lo que implica que los cristales moleculares serán preferentemente formados por moléculas con orbitales externos llenos, más amplios y altamente deslocalizados, de tal manera, que los electrones puedan moverse a través de la molécula orgánica conjugada, siendo el caso de los sistemas π conjugados, como los poliacenos. El incremento en la polarizabilidad explica el porqué del incremento en los puntos de fusión de los cristales moleculares de los poliacenos cuando estos incrementan en tamaño.⁴⁶ En segundo lugar, estas fuerzas incrementan al disminuir la distancia, lo cual sugiere moléculas compactas. Algunas de las aplicaciones más importantes para los cristales moleculares han sido en los Transistores Orgánicos de Efecto de Campo (OFET),⁴⁷ para el cual se

considera la pureza, la estructura del material cristalino, así como, la orientación de las moléculas para el transporte de carga.^{45,48}

2.2.2 Películas moleculares amorfas.

Por este término, se entiende aquellas moléculas orgánicas depositadas como una película amorfa utilizando técnicas de depósito al vacío⁴⁹ o recubrimiento por giro (spin-coating).⁵⁰ La diferencia de la técnica de depósito a utilizar depende de las propiedades fisicoquímicas de las moléculas orgánicas, para la técnica de depósito al vacío, es necesario que la molécula sea térmicamente estable y para spin-coating, se requiere que la molécula sea altamente soluble en disolventes orgánicos, como: cloroformo, clorobenceno o tolueno (Figura 11a). Varios complejos de iridio cumplen con estas características y como películas moleculares amorfas,⁵¹ son usualmente empleadas en la fabricación de dispositivos OLED, o en películas de polímeros molecularmente dopado (MDP) utilizadas en xenografía.⁵²

Existe un gran número de moléculas empleadas en la formación de películas moleculares amorfas, sin embargo, la mayoría de estas moléculas están conformadas por estructuras orgánicas similares, usualmente, fenilos, anillos de cinco o seis miembros con heteroátomos como azufre, nitrógeno u oxígeno y ocasionalmente, por átomo de carbono conjugados o de cadena sencilla (Figura 11b).⁵³ La función que una molécula puede tener en la estructura de un dispositivo depende de la energía en la cual puede absorber o emitir, y de la energía de los orbitales moleculares relacionados con las funciones de trabajo del electrodo relativas a otros materiales usados.

En general, resulta casi imposible optimizar químicamente los niveles de energía en una molécula de tal manera que, al mismo tiempo sea adecuada para el transporte de carga positiva, de carga negativa, que emita luz, y que absorba luz eficientemente en el intervalo de longitud de onda deseado, razón por lo cual, es una práctica común en la síntesis de moléculas orgánicas que cumplan con una de estas propiedades. De tal manera que, las moléculas cuyo rendimiento cuántico de luminiscencia sea alto pueden ser empleadas como emisores de luz eficientes en OLEDs, aquellos

con una alta sección transversal de absorción a la longitud de onda de interés son utilizados como absorbentes o moléculas recolectoras de luz en celdas solares (Figura 11c).⁵⁴

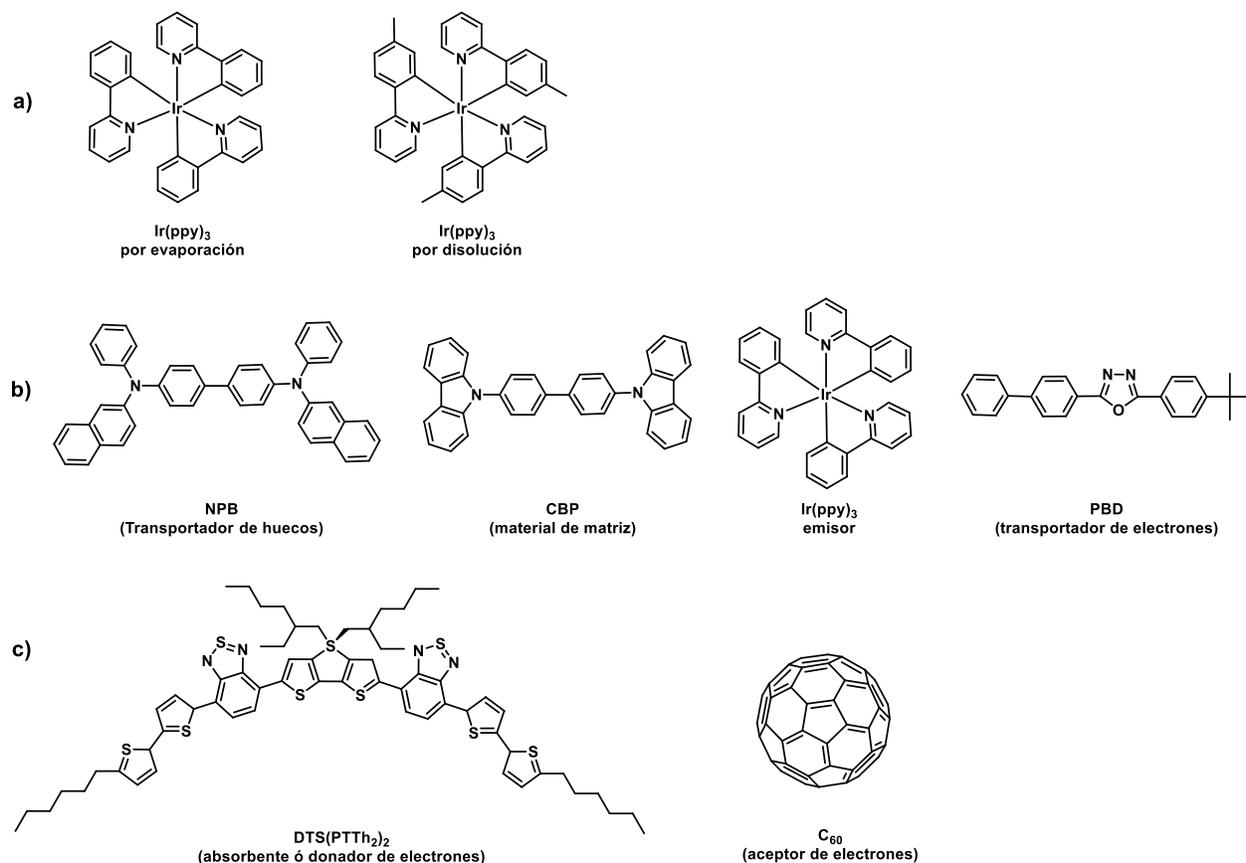


Figura 11. Ejemplos y clasificación de moléculas π -conjugadas, a) por método de procesamiento, b) por función en un OLED y c) por función en celda solar.

2.2.3 Películas de polímeros.

Se refiere a aquellas películas delgadas formadas por polímeros semiconductores, esto es, polímeros conjugados con orbitales moleculares de tipo π a lo largo de la cadena polimérica y que forman películas delgadas a través de interacciones covalentes a lo largo de su estructura, normalmente son utilizadas en disolución para técnicas de deposición como ink-jet o spin coating. Diferentes tipos de

estos polímeros como poliacetileno (PA),⁵⁵ poli(p-fenileno) (PPP),⁵⁶ poli(p-fenilenvinileno) (PPV),⁵⁷ polianilina (PAni),⁵⁸ polipirrol (PPy)⁵⁹ y politiofeno (PT)⁶⁰ han sido desarrollados e investigados.

En cuanto a las películas, de los primeros polímeros utilizados para esta aplicación está el PPV⁶¹ con una configuración del material de tipo ITO/PPV/Al que evidenció una inyección de carga por debajo de los 14 V, con una emisión en la región amarillo-verde del espectro electromagnético y una eficiencia cuántica del 0.05%. La incorporación del material suele hacerse mediante la disolución del precursor monomérico y su aplicación mediante aspersion en películas delgadas, la obtención de PPV se logra mediante tratamiento térmico de la película generada. En ese sentido, se sabe que la calidad de la película es muy importante y ésta depende de los pasos del proceso, en ese sentido el que ha sido objeto de un estudio más extenso es el efecto de la temperatura en las propiedades de la película.^{62,63} Las películas delgadas PPV también se han generado por otros procedimientos como de autoensamble⁶⁴⁻⁶⁶ o técnicas de Langmuir-Blodgett,^{67,68} el objetivo ha sido incrementar el ordenamiento de las moléculas y, en consecuencia, la eficiencia de los dispositivos.

2.3 Polímeros de PPV como semiconductores

La palabra polímero proviene de las palabras en griego πολυ (muchos) y μέρος (partes), lo que da origen a su definición como una macromolécula compuesta de muchas unidades únicas repetidas llamadas monómeros (del griego *mono*: uno, unidad), las cuales utilizadas en el contexto de polímeros semiconductores “muchos” es de al menos 100 unidades repetidas.⁶⁹ Usualmente, los polímeros son procesados a partir de una disolución, lo cual permite aplicarlas en una amplia variedad de técnicas de deposición para la formación de películas delgadas (spin-coating, ink-jet, etc.) y se unen con facilidad al sustrato sólido, ya que son menos susceptibles a la cristalización, que las moléculas más pequeñas como los cristales moleculares.⁷⁰

Algunos de los ejemplos comerciales más significativos de los polímeros semiconductores son los derivados de PPV (polifenilenvinilenos) o polifluorenos con un peso molecular dentro de los 50000-100000 Da, lo que implica entre 200-400 unidades repetidas, y se refiere como oligómero a

cualquier cadena conformada por 20 unidades repetidas.⁶⁹ El arreglo de las unidades repetidas puede variar para dar lugar a distintas clases de polímeros. En primer lugar, se encuentran los homopolímeros, donde el polímero se encuentra formado por unidades repetidas idénticas entre sí, por otra parte, los copolímeros, se encuentran formados por unidades repetidas diferentes entre sí.

Los polímeros semiconductores actualmente utilizados pueden ser homopolímeros (polímeros de cadena principal, polímeros de cadena lateral) y copolímeros. Los polímeros de cadena principal son aquellos donde la parte electrónicamente relevante de las unidades repetidas forma parte del esqueleto del polímero (figura 12-ii). Los polímeros de cadena lateral son aquellos donde el esqueleto está conformado por secciones moleculares electrónicamente inertes, mientras que, los fragmentos electrónicamente activos están localizados en la cadena lateral del polímero (figura 12-i).^{71,72} La clasificación dentro de la familia de copolímeros depende básicamente del lugar en el polímero donde se repite las unidades diferentes, las cuales pueden ser siguiendo una forma alternada, aleatoria o estadística o por bloques. Por ejemplo, para dos unidades A y B, la secuencia ...ABABABAB... define un copolímero alternado, ... ABBAABABBBA... es un copolímero estadístico o aleatorio, y ... AAAABBBB... es un copolímero de bloque. Como ejemplo, se muestra el PCDTBT, el cual se considera un copolímero alternado (figura 12-iii).

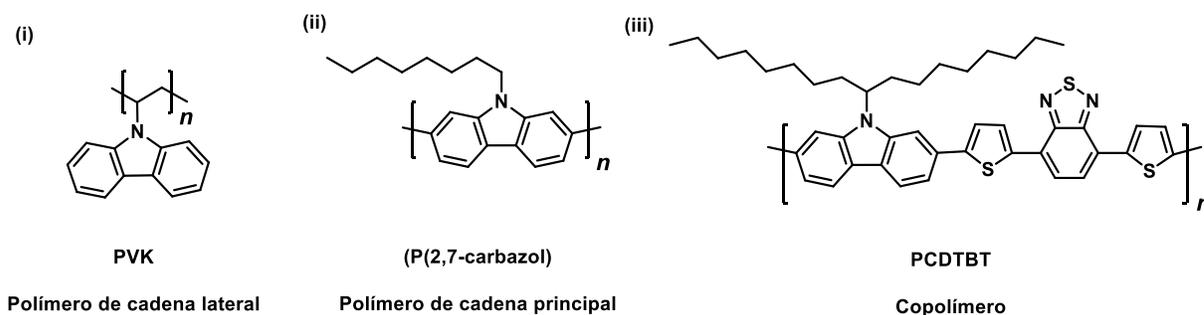
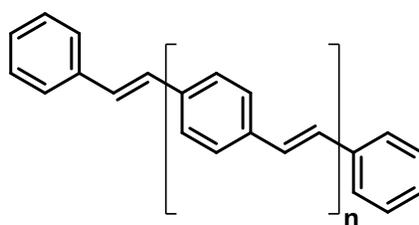


Figura 12. Ejemplo de carbazol como monómero de polímeros (i) cadena lateral, (ii) cadena principal y (iii) copolímero alternado.⁷²

El desarrollo tecnológico de los semiconductores orgánicos inició su ascenso con el descubrimiento de la electroluminiscencia en películas delgadas amorfas orgánicas de 100 nm. En 1987, Tang y Van Slyke³¹ reportaron la fabricación de un LED a partir de una película delgada amorfa utilizando una diamina aromática como molécula orgánica, con una eficiencia cuántica externa de 1%, un valor alto para aquel momento, eficiencia luminosa (1.51 mW^{-1}), y brillo ($>1000 \text{ cdm}^{-2}$), teniendo en cuenta el reducido grosor de la película delgada (100 nm) y obtenidos con un voltaje de conducción por debajo de los 10V, muy por debajo del voltaje que utilizan los semiconductores hechos por cristales molecularmente dopados (MDPs). En 1990, le siguió el reporte de electroluminiscencia por debajo de los 14 V de una película delgada de 100 nm de un polímero π -conjugado no dopado, el polímero de poli(*para*-fenilenvinileno) (PPV) (Figura 13).⁷³



PPV

Figura 13. Unidad del polímero de poli(para-fenilenvinileno).

Así pues, y como se ha mencionado anteriormente, los polímeros conjugados son semiconductores orgánicos con orbitales moleculares π deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica. En ese sentido, hoy en día es común ver el uso de polímeros como PA, PPP, PPV, PAni, PP y PET.

El primer polímero que se aplicó a dispositivos optoelectrónicos fue el PPV, lo que se realizó mediante un ensamble de tipo ITO/PPV/Al, en este caso se observó una intensa inyección de carga por debajo de los 14 V aunado a una emisión en el intervalo amarillo-verde del espectro electromagnético y una eficiencia cuántica del 0.05%.⁷³ La formación de las películas poliméricas puede ser conseguida mediante varias técnicas como autoensamble, Langmuir-Blodgett, deposición química en vapor en combinación con polimerización por reacciones de metátesis, etc.

La introducción de sustituyentes en la estructura del polímero de PPV permite la modificación de las propiedades electrónicas, por ejemplo, el band-gap, la afinidad electrónica y el potencial de ionización además de otras propiedades fisicoquímicas como la modificación de su solubilidad en disolventes orgánicos.

En 1991, el grupo de Heeger describió un OLED con emisión roja-naranja basado en un derivado asimétrico de PPV soluble, el poli[2-metoxi-5-(etilhexiloxi)-*p*-fenilenvinileno] (**22**) en una configuración de una sola capa, ITO/22/Ca con un rendimiento cuántico del 1%.⁷⁴

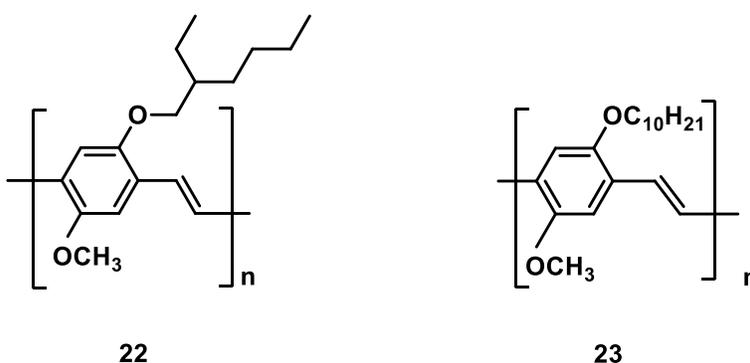


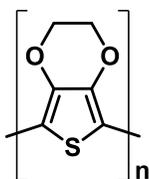
Figura 14. Derivados asimétricos de PPV utilizados en un OLED de emisión rojo-naranja.

A partir de esto, una gran variedad de derivados de PPV con cadenas alquílicas largas, grupos alcoxi, colestaneloxi y oligoeteniloxi han sido sintetizadas para su estudio, normalmente las cadenas laterales de tipo alcoxi incrementan la solubilidad de estos polímeros en disolventes orgánicos de polaridad media como lo son el cloroformo o el THF lo que confiere de la procesabilidad necesaria para su aplicación en la construcción de dispositivos optoelectrónicos.

Otro aspecto que confieren los sustituyentes alcoxi, en comparación con el PPV, es el desplazamiento batocrómico observado en el máximo de emisión en la mayoría de los casos y el hecho de que las cadenas alquílicas separan las cadenas poliméricas impidiendo la formación de sitios de relajación no emisores lo cual ofrece varias ventajas en cuanto a la eficiencia de su fluorescencia y su electroluminiscencia, encontrando que el derivado **23** es uno de los compuestos que han producido una de las eficiencias cuánticas más alta con un valor de 2.1%. El dispositivo donde fue evaluado el polímero **23** fue desarrollado por Philips y exhibió una brillantez de 100 cdm^{-2}

² con una eficiencia lumínica de 3 lmW^{-1} a una diferencia de potencial de operación de 2.8 V (Figura 14). Estos valores fueron reproducidos en una versión flexible del dispositivo, la que fue ensamblada a partir de un ánodo ITO-poli(etilentereftalato), PET diseñado en los laboratorios Hoechst.⁷⁵

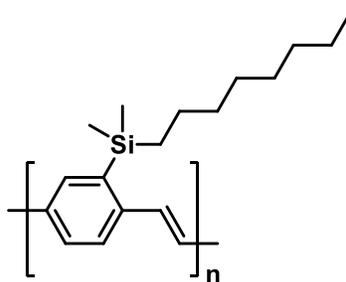
Posteriormente la incorporación de una capa del polímero de PANi entre el vidrio ITO y el compuesto **22** para obtener una configuración ITO/PAni/22/Ca incrementa de manera sustancial la eficiencia del dispositivo a eficiencias del 2-2.5% y eficiencias luminosas de $3\text{-}4.5 \text{ lmW}^{-1}$.⁷⁶ Este efecto se atribuye a la promoción de electrones de un nivel electrónico a otro, generando como consecuencia espacios llamados hueco-electrón, lo que se observa como un aumento en la eficiencia. El polímero de polianilina suaviza la superficie del vidrio ITO provocando un mejor contacto eléctrico y reduciendo las diferencias de potencial de operación. La naturaleza polimérica del ánodo previene la difusión de oxígeno en la capa electroluminiscente incrementando el brillo y la vida media de los dispositivos con ese ensamble. Mejoras similares fueron logradas mediante el uso de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT, **24**) (Figura 15).^{77,78}



24

Figura 15. El polímero de poli(3,4-etilendioxitiofeno) permite un mejor contacto eléctrico en los dispositivos OLED.

Por otro lado, la introducción de derivados de silicio como se ve en la estructura del derivado sililado de PPV (**25**) incrementa de manera importante la solubilidad y el band gap generando la emisión de luz verde (Figura 16).⁷⁹⁻⁸¹

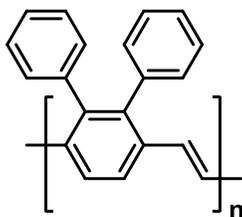


25

Figura 16. El derivado sililado de PPV incrementa la solubilidad del polímero.

En este sentido, se puede apreciar que modificando los sustituyentes de la cadena polimérica se puede realizar un ajuste fino de las propiedades optoelectrónicas del dispositivo, específicamente en el momento de documentar la emisión, a ese respecto, el color naranja se observa utilizando copolímeros a partir de fenilenos sin sustituir y grupos alcoxi distribuidos de manera aleatoria a lo largo del sistema polimérico.³⁶ La capacidad para realizar un ajuste del band gap y las propiedades orgánicas de los materiales orgánicos es tan importante como una planeación adecuada de la ingeniería del dispositivo, en ese sentido un adecuado funcionamiento con una buena eficiencia óptica dependerá en gran medida de la interfaz entre las capas a la hora de construir el dispositivo, así, una reducción en la conjugación ha sido asociada con un desplazamiento hipsocrómico de la emisión y una mejora en las propiedades fluorescentes.⁸²⁻⁸⁴ Este efecto ha sido interpretado como la disminución en la habilidad de los excitones para difundirse a través de sitios de relajación no emisores.

La introducción de anillos aromáticos como sustituyentes en diferentes posiciones del esqueleto de **PPV** ha demostrado ser bueno para incrementar la solubilidad de los polímeros, estos sustituyentes han sido unidos al doble enlace del espaciador vinilo,^{85,86} un ejemplo muy importante es el poli(2,3-difenil-*p*-fenilenvinileno) (**26**),⁸⁷⁻⁸⁹ el cual exhibe excelentes propiedades en una monocapa dentro de una configuración ITO/**26**/Al con una eficiencia cuántica del 0.04% similar a la observada con diodos **PPV** (Figura 17).⁹⁰



26

Figura 17. La introducción de fenilos en la estructura de PPV provee foto-estabilidad debido al impedimento estérico.

Además de una mejor procesabilidad, los sustituyentes fenilo proveen de una mejor foto-estabilidad y eficiencias fotoluminiscentes más altas lo que ha sido atribuido al efecto estérico que impide procesos de auto-atenuación por la formación de complejos de transferencia de carga y otros fenómenos derivados de un alto grado de empaquetamiento. Este tipo de sistemas ha alcanzado eficiencias de hasta 0.3%.⁸⁹

Otro tipo de sustituyente que ha mostrado excelentes resultados es el fenilantiril que, aparentemente incrementa la eficiencia de la electroluminiscencia de dispositivos hechos a partir de monocapas en un factor de 10 con respecto a los LED's tradicionales basados en **PPV**.^{91,92} Se ha interpretado que esta mejora tiene que ver con la distancia que se obtiene entre las cadenas y la transferencia de densidad electrónica entre los grupos que sustituyen la cadena polimérica y la cadena principal, que ulteriormente detiene el decaimiento del estado excitado.

Otra aproximación se basa en la optimización del funcionamiento de las celdas, en ese sentido, se sabe que los compuestos orgánicos en general, incluyendo los polímeros conjugados tienden a presentar una baja afinidad electrónica lo que a la larga implica una inyección de carga más difícil con respecto a la inyección de huecos. Respecto a este problema se ha planteado cambiar los metales del cátodo, especialmente se ha trabajado cambiando aluminio por electrodos de calcio en diodos-PPV,⁹³ sin embargo también se sabe que el calcio es susceptible a la degradación atmosférica, en ese sentido en lugar de usar metales una alternativa que ha mostrado solucionar el problema mejorando la afinidad electrónica del polímero introduciendo grupos electroattractores como sustituyentes del grupo vinilo del polímero de PPV.⁹⁴ Esta aproximación ha permitido la obtención mediante reacciones de condensación de tipo Knoevenagel y la respectiva polimerización de los

monómeros adecuados produciendo un material rojo brillante (**27**) con eficiencias del 0.2% en una configuración de monocapa de tipo Al/**27**/metal donde el metal puede ser Al o Ca.⁹⁴

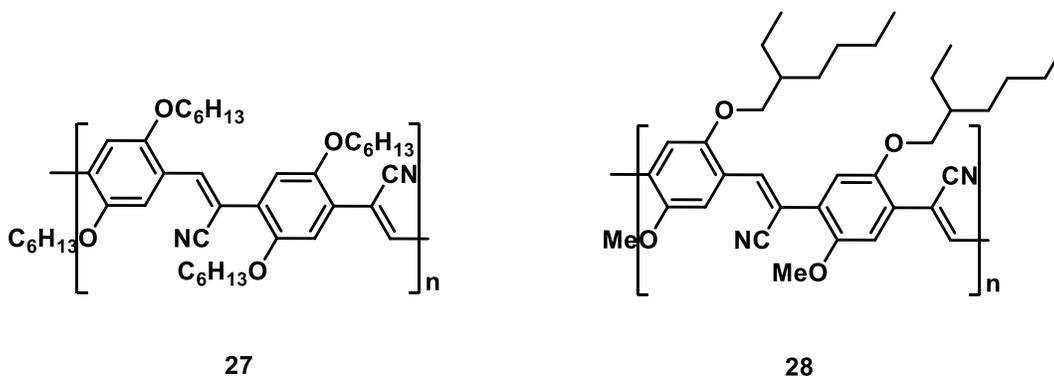


Figura 18. La introducción de grupos electroattractores como sustituyentes en el PPV mejora la afinidad electrónica del polímero.

La introducción de grupos CN mediante reacciones de condensación de tipo Knoevenagel es una metodología versátil que tolera una gran cantidad de grupos funcionales y por tanto se puede variar el tipo de estructuras monoméricas que pueden ser introducidos, por ejemplo grupos alquilo o sustituyentes de tipo alcóxido.^{84,95} Por mencionar un ejemplo representativo está el polímero **28** que exhibe una excelente eficiencia en una configuración de bicapa de tipo ITO/PPV/**28**/Al^{96,97} y que emite una luz roja con un brillo de 1000 cdm⁻² a una diferencia de potencial de 6 V con una eficiencia luminosa de 2.5 lmW⁻¹, con respecto a la vida del dispositivo se ha estimado en varios miles de horas y eficiencias cuánticas internas por arriba del 10%, que corresponde a valores externos de 2.5% (Figura 18). Este tipo de valores son la referencia para para varias aplicaciones como monitores de computadoras.

2.4 Dendrímeros

Las estructuras dendríméricas son superestructuras artificiales cuya síntesis es cuidadosamente diseñada y, por tanto, controlada. La palabra dendrímeros, viene de la raíz griega *dendrón*, que significa árbol lo que refleja la naturaleza estructural que presentan este tipo de compuestos.⁴⁵

Los dendrímeros son estructuras cuyo tamaño varía entre los nanómetros a decenas de nanómetros lo que los hace más grandes que un fullereno cerrado (diámetro de aprox. 0.7 nm) pero más pequeños que una microesfera (diámetro de 0.1 a 10 μm). En cuanto a su síntesis, hay dos metodologías que se usan comúnmente para su construcción (Figura 6). Por un lado, está la síntesis divergente, dicha metodología inicia por el centro de la molécula y las ramificaciones son realizadas por generación para poder controlar el tamaño y el número de ramificaciones (Figura 19a); la otra aproximación se conoce como síntesis convergente, en esta metodología se comienza por construir las ramificaciones que se unen a otra unidad monomérica, repitiendo este procedimiento se van construyendo ramas de tamaño deseado que finalmente se unirán generando el correspondiente dendrímero de naturaleza esférica (Figura 19b).⁴⁵

Otra alternativa es condensar de manera aleatoria monómeros ramificados con lo que ciertamente se pierde el control del tamaño y la estructura dando origen a un polímero hiper-ramificado. Las estructuras dendriméricas presentan propiedades muy útiles, por ejemplo, se sabe que el número de ramificaciones o generación crece a medida que aumentan las etapas de la síntesis, luego entonces a medida que las ramificaciones aumentan la esfera externa se encuentra sumamente impedida por la proximidad entre las ramas, por tanto en las primeras capas existe espacio suficiente para funcionar como una cápsula donde pueden incorporarse partículas pequeñas con algún interés como iones metálicos como el estaño II.⁹⁸

Una aplicación muy interesante de este concepto es la inmovilización al centro de la estructura dendrimérica de alguna unidad funcional, por ejemplo, varias porfirinas con Zn han sido evaluadas, primero como fotosensibilizadores (**29**)⁹⁹ y por otro lado, se ha evaluado el arreglo supramolecular de cristales líquidos a partir de una porfirina (**30**) que se une con los dendrones mediante interacciones de hidrógeno.¹⁰⁰

En ambos casos se aprecian dos porfirinas metaladas rodeadas por los dendrímeros de manera que el ambiente del dendrímero puede ser evaluado mediante las propiedades espectrales de la porfirina. Si el tamaño de los dendrímeros es suficientemente largo, el espectro de absorción de la porfirina se muestra independiente del disolvente por lo que se puede afirmar que la porfirina se encuentra protegida mediante la estructura dendrimérica como si se tratase de una caja. La movilidad

estructural de la parte interna de la estructura dendrímica puede ser evaluada por resonancia magnética nuclear (RMN).¹⁰⁰

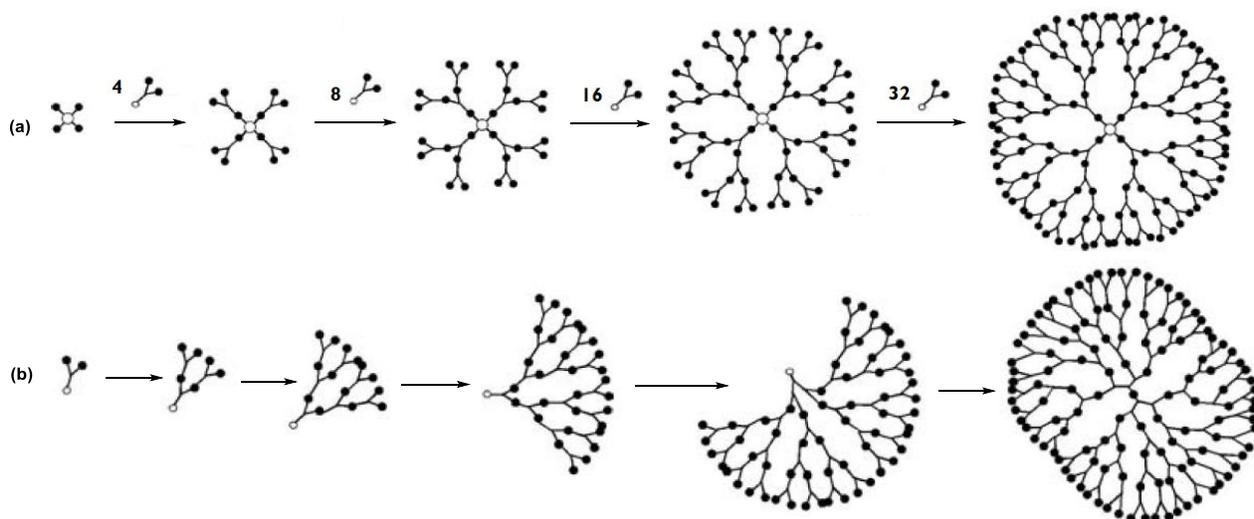


Figura 19. (a) Síntesis divergente; (b) Síntesis convergente. (Adaptada de la referencia de Ariga y Kunitake).⁴⁵

Con respecto a su uso como precursores de dispositivos optoelectrónicos, los puntos cuánticos (traducción de quantum dots, QD's) han demostrado ser particularmente útiles como marcas fluorescentes con secciones transversales extremadamente largas para fluorescencia por absorción de dos fotones,¹⁰¹ normalmente diseñados con materiales inorgánicos, sin embargo, estos sistemas han sido elaborados a partir de compuestos inorgánicos como sulfuro de cadmio y de zinc, lo que ulteriormente conlleva ciertas desventajas como lo es la toxicidad inherente a estos compuestos y, desde el punto de vista el fotofísico, una especie de “parpadeo”. Este contexto, una aproximación que ha surgido como alternativa es la generación de QD's a partir de dendrímeros con cromóforos adecuados para absorción de dos fotones en la periferia. Estos sistemas ofrecen la ventaja del control, a nivel molecular, de las propiedades fotofísicas, por otro lado, la modulación de la solubilidad y la posibilidad de un ajuste de las propiedades de la estructura supramolecular mediante alguna transformación post-sintética.¹⁰²

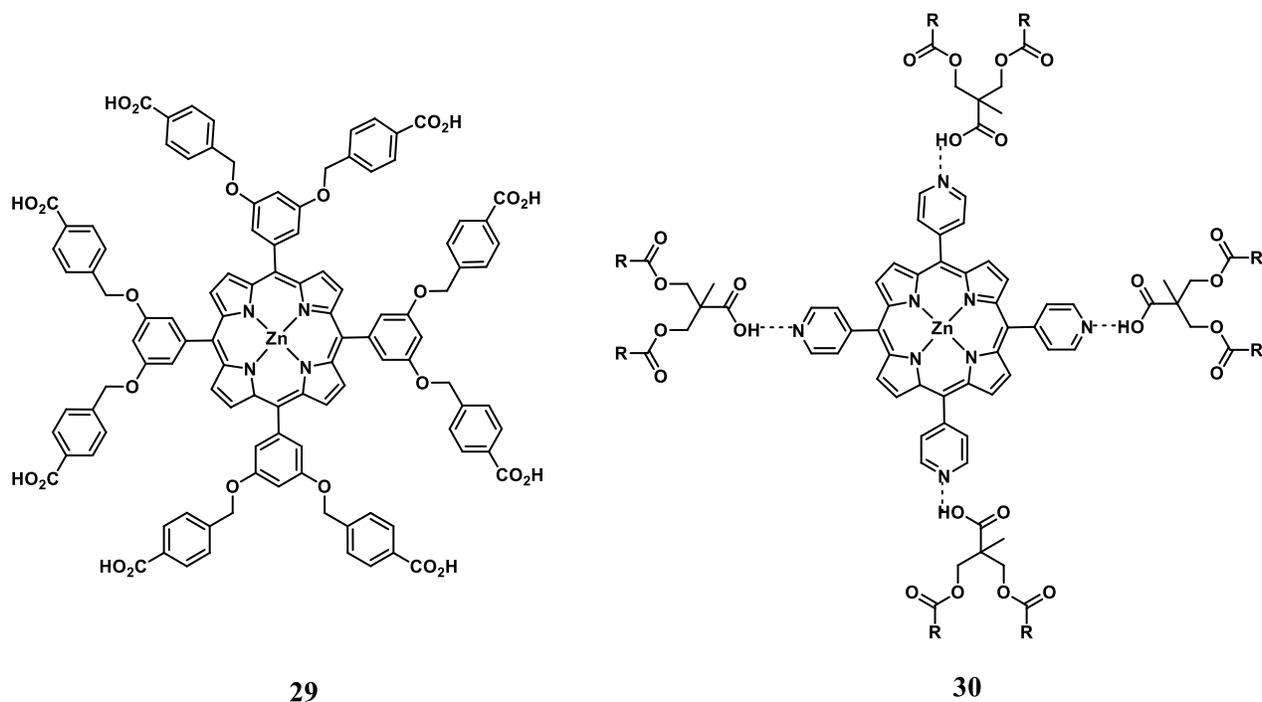
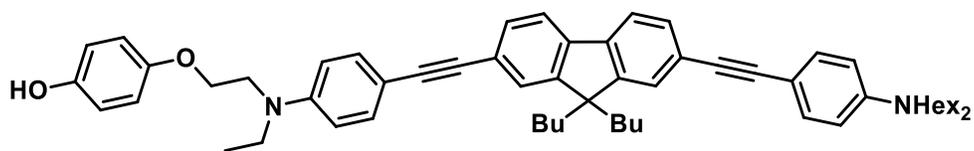


Figura 20. Dendrimeros de porfirinas metaladas con centro metálico que fija la estructura.

El trabajo reciente en este campo involucra una arquitectura donde se incluyen cromóforos adecuados para absorción de dos fotones lo que permite exhibir secciones transversales adecuadas según la aplicación.¹⁰³ Este tipo de dendrimeros (figura 20) pueden ser preparados introduciendo un núcleo aceptor de densidad electrónica lo que conduce a la aparición de propiedades muy interesantes basadas en la inducción de fotoluminiscencia de dos fotones por efecto de resonancia de Förster¹⁰⁴ o incluso la formación de oxígeno singulete.¹⁰⁵ Para el diseño de estos puntos cuánticos y producir el efecto basado en la absorción de dos fotones se realizó la síntesis de grupos aceptores de densidad electrónica para su posterior inserción en la estructura del dendrimerio **31** funcionalizado (figura 21).



31

Figura 21. Cromóforo orgánico con un núcleo aceptor de densidad electrónica para absorción de dos fotones.

Los dendrímeros preparados a partir del cromóforo **31** exhiben una fuerte absorción de un fotón en la región del UV cercano con un incremento prácticamente lineal en el coeficiente de absorción con respecto a la generación de la estructura dendrímica. Como se esperaba estos dendrímeros muestran rendimientos cuánticos razonablemente altos. Los estudios de emisión muestran que en este tipo de estructuras dendrímicas se presentan interacciones intercromofóricas en el estado excitado, en contraste con el espectro de absorción que prácticamente permaneces sin cambio.¹⁰²

Por otro lado, los dendrímeros de poli(amidoamina) (PAMAM) son una clase popular de moléculas nanoscópicas, esféricas y monodistribuidas con un grupo hidroxilo o amino en la superficie. Cambiando el núcleo central y controlando el número de grupos en la superficie se pueden modular las propiedades de los dendrímeros lo que ha sido adaptado para el estudio de estas estructuras en fluorescencia por transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET). Este efecto ocurre cuando hay un traslape considerable entre el espectro de absorción de aceptores de densidad electrónica y el espectro de fluorescencia de donadores de densidad electrónica, la eficiencia de este mismo proceso se incrementa como función directa entre los donadores y los aceptores. En este sentido los dendrímeros proveen de la distancia óptima lo que ha generado un área de investigación al respecto.¹⁰⁶

2.5 Películas orgánicas ultradelgadas

El desarrollo de dispositivos electrónicos basados en películas ultradelgadas de semiconductores orgánicos ha llegado a ser una atractiva y competitiva alternativa, en comparación con los dispositivos tradicionales basados en compuestos inorgánicos como silicio, debido a sus ventajas significativas en términos de flexibilidad, bajo costo y procesamiento en amplias áreas.^{107,108} La

ciencia de los materiales orientada a la búsqueda de técnicas cada vez más eficientes para la obtención de películas orgánicas ultradelgadas representa una de las metas más importantes en investigación de materiales.

Las películas orgánicas ultradelgadas son arquitecturas supramoleculares altamente ordenados que, se obtienen a partir de arreglos monomoleculares previamente orientados de moléculas orgánicas a través de distintas técnicas de deposición.¹⁰⁹

El apuntalado desarrollo de películas ultradelgadas de semiconductores orgánicos es un tema crucial en el diseño de dispositivos electrónicos orgánicos, ya que el comportamiento del dispositivo depende directamente de la estructura y morfología de las películas. Se ha encontrado que la fase de la formación de la película ultradelgada es un fenómeno común en muchas películas ultradelgadas orgánicas semiconductoras, lo cual se encuentra estrechamente relacionado con las interacciones débiles van der Waals entre las moléculas orgánicas y el sustrato, así como las características de materia blanda de las películas ultradelgadas, siendo estas últimas las causantes de la estructura y morfología de la película ultradelgada, por ejemplo, la formación y coalescencia de los límites de grano. El rendimiento de los dispositivos orgánicos depende directamente de la morfología y de la estructura de las películas ultradelgadas, y a su vez, las primeras etapas del crecimiento de las películas ultradelgadas representan un rol decisivo no sólo en el crecimiento subsecuente sino también en el transporte de carga.¹¹⁰⁻¹¹²

El proceso de crecimiento de la película ultradelgada requiere una comprensión a nivel fundamental, especialmente en las primeras etapas. Con la mejora funcional de los dispositivos electrónicos orgánicos, gradualmente se ha comprendido que, si se tiene una estructura altamente organizada, una superficie suave y un crecimiento interfacial en hetero-sustratos, es posible lograr dispositivos de alto rendimiento.^{113,114} Inicialmente, los métodos de fabricación de películas delgadas inorgánicas eran principalmente imitados para fabricar películas ultradelgadas orgánicas altamente ordenadas. Sin embargo, la calidad de la película delgada no era tan buena como sus análogas inorgánicas. Las interacciones van der Waals, la ausencia de enlaces covalentes fuertes entre las moléculas, así como, la anisotropía de las moléculas individuales eran las causas de las principales diferencias de los mecanismos de crecimiento entre las películas orgánicas e inorgánicas. Las

moléculas orgánicas tienen formas geométricas particulares, ya sea de cadena lineal o en forma de anillos conjugados, que difiere ampliamente de la isotropía cercana de los átomos inorgánicos.¹¹⁵

Existen una amplia variedad técnicas de deposición para la obtención de películas ultradelgadas orgánicas, de las cuales se describirán sólo algunas de ellas para fines del trabajo, recubrimiento por giro (*Spin-Coating*) y películas ultradelgadas Langmuir y Langmuir-Blodgett. Estas técnicas son muy relevantes, ya que permiten controlar tanto el grosor de la película (100nm) como su arquitectura a nivel molecular.

2.6 Preparación y caracterización de películas ultradelgadas

2.6.1 Recubrimiento por giro (*Spin Coating*)

Spin-coating es una técnica de deposición de películas delgadas y ultradelgadas que utiliza fuerzas centrífugas creadas por un sustrato giratorio sobre el cuál se dispersa una disolución de revestimiento uniforme sobre un sustrato a revestir (Figura 21). La técnica de spin-coating consiste en colocar una disolución líquida en el centro de un sustrato giratorio, el cual gira con una velocidad y tiempo dado. La fuerza centrífuga que ocurre como consecuencia del movimiento giratorio del sustrato provoca que el líquido se distribuya de forma uniforme por toda la muestra (Figura 22). Este proceso, permite controlar de forma efectiva la cantidad de disolución de recubrimiento en la muestra y que este recubrimiento sea homogéneo sobre la superficie.¹¹⁶



Figura 22. Ejemplo de equipo para llevar a cabo la técnica de spin-coating, modelo spin coater 2000 de Yeada Group.

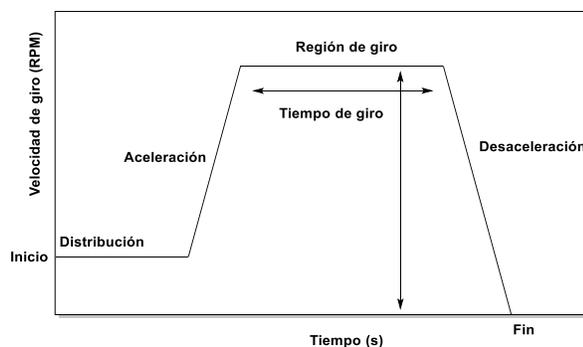


Figura 23. Perfil de tiempo(s) vs Velocidad (RPM) de la técnica de spin-coating.

Para llevar a cabo la técnica de spin-coating, se requieren sistemas automatizados de spin-coating, los cuales cubren tres características principales:

- a. Dispensador de líquidos: utilizado para aplicar la cantidad exacta de líquido a la muestra, en la ubicación correcta. Estos sistemas pueden ser muy simples, desde una jeringa o pipeta para distribuir la disolución manual, hasta sistemas más sofisticados como un sistema de bombeo automático con un brazo programable. La distribución del líquido se lleva a cabo con el sustrato inmóvil o a un giro de baja velocidad.
- b. Mecanismo de giro: el cual requiere de un porta-muestras, un motor, un controlador para girar la muestra a un tiempo y velocidad específicos, y un cuenco giratorio para atrapar el sobrante de la disolución.
- c. Automatización: el nivel de automatización puede variar, desde llevar cada paso manualmente, donde el proceso depende directamente del usuario, hasta sistemas automáticos donde el usuario no tiene contacto alguno en ningún paso del proceso.

Spin-coating es por excelencia, la técnica más utilizada de deposición para la formación de películas uniformes delgadas y ultradelgadas de polímeros conjugados, y se han estudiado las características

de las películas obtenidas con este tipo de técnica, desde la morfología hasta el rol que juega el grosor de la película de los polímeros conjugados para el desempeño de los dispositivos a base de polímeros semiconductores.^{117,118}

Esta técnica de revestimiento por spin-coating es rápida y eficiente, la cual puede ser controlada por unos cuantos parámetros como la concentración de la disolución, la viscosidad de la disolución, la velocidad de giro, y otros parámetros sobre el grosor de la película, teniendo en cuenta estos factores es posible obtener una cobertura bien definida de recubrimiento, razón por la cual se utiliza desde laboratorios de investigación hasta producción a nivel industrial, y permite utilizar un gran número de disoluciones de recubrimiento, como consecuencia existe una amplia gama de aplicaciones, como tecnología foto-resistente para la industria microelectrónica, así como, la industria de coberturas protectoras y adhesivas para la industria de almacenaje óptico (e.g. discos compactos y DVD), entre otros.

No obstante, a pesar de que la técnica de spin-coating es muy utilizada para el depósito de películas, existen desventajas importantes que hay que tener en cuenta al utilizar esta técnica. Las películas obtenidas pueden presentar defectos en la homogeneidad de la película, ya sea porque puedan presentarse zonas con una mayor concentración que otras o que la disolución de partida pueda contener impurezas. Asimismo, las muestras que se pueden depositar con esta técnica se encuentran limitadas en función de su estabilidad térmica, ya que puede presentarse descomposición térmica de la muestra durante la dispersión. De la misma forma, se debe entender que la homogeneidad de la película utilizando la técnica de spin-coating se debe principalmente a la técnica del depósito y no a un arreglo químicamente diseñado a nivel molecular, donde las interacciones intra e intermoleculares orienten la estructura en la película para la generación de un arreglo supramolecular altamente ordenado.

2.6.2 Películas Langmuir

Irving Langmuir, se destacó por su trabajo en la fisicoquímica de las superficies. Su estudio en la formación de monocapas en la interfase agua-aire confirmó que las capas de moléculas anfifílicas

distribuidas sobre una superficie acuosa (*película Langmuir*) tienen el espesor de una capa molecular simple y que estas moléculas se encuentran orientadas en la superficie acuosa, con un grupo funcional polar inmerso en el agua, y con una cadena alifática perpendicular a la superficie, a lo cual llamo “*el mecanismo del fenómeno superficial de la flotación*”. Sus experimentos se basaron en la hipótesis de la existencia de interacciones de corto alcance, y dieron la base sobre los tipos de moléculas que podían formar este tipo de películas (ácidos grasos, alcoholes alifáticos, aminas alifáticas, etc.).⁶⁹

La formación de las películas Langmuir en la interfase agua-aire, se encuentra determinada por la insolubilidad de las moléculas anfifílicas que la componen, debido a que su estructura se encuentra conformada por un grupo polar hidrofílico y otra parte apolar hidrofóbica. La técnica Langmuir para la preparación de las monocapas se efectúa añadiendo un volumen específico de una disolución de concentración conocida de las moléculas anfifílicas disueltas en un disolvente orgánico volátil e inmiscible con el agua, sobre la superficie acuosa, estas moléculas tienden a ocupar toda la superficie disponible.

En este proceso, la elección del disolvente o mezcla de disolventes es importante, ya que se debe favorecer la máxima dispersión de las moléculas sobre el agua. Una vez que se evapora el disolvente, cabe esperar que la disposición de las moléculas en la monocapa sea aquella en la que su situación energética resulte más favorable, esto es, con los grupos polares inmersos en la subfase acuosa y las colas hidrófobas fuera de la misma (figura 24).¹¹⁹

Para entender el comportamiento de las moléculas en la interfase aire-agua, es preciso entender el comportamiento en la superficie de un líquido. La superficie de un líquido siempre presenta un exceso en energía libre, lo que se deriva a la diferencia en el ambiente químico entre las moléculas que se encuentran en la superficie del líquido y aquellas que se encuentran en el seno del material. En este punto hablaremos del agua como fase de líquido condensado, el agua es un disolvente con propiedades muy interesantes pues su estructura química favorece interacciones de puentes de hidrógeno que, a su vez, pueden formar redes moleculares bien definidas y, integrando a este arreglo moléculas afines presentes en su cercanía.

La termodinámica de las superficies líquidas ha sido estudiada de forma extensa, así la tensión superficial (γ) de un plano interfacial se define:¹²⁰

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n_i} \quad (12)$$

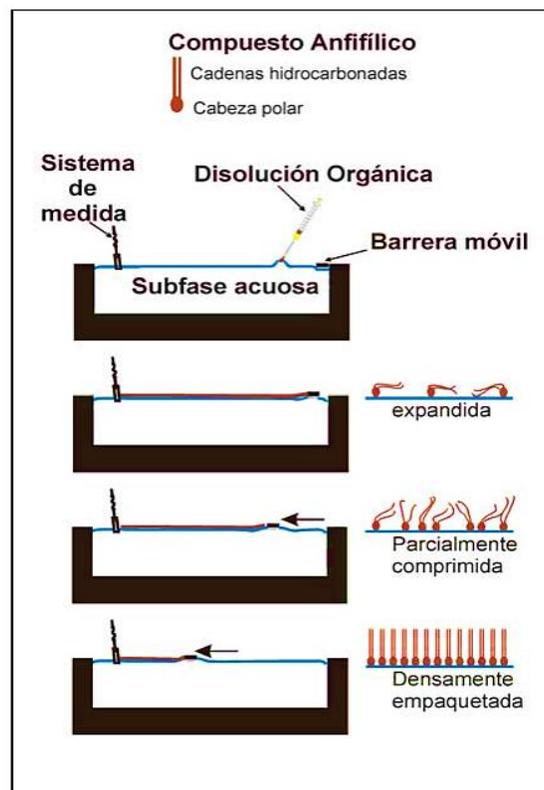
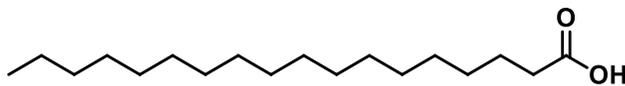


Figura 24. Técnica de Langmuir para la preparación de películas ultradelgadas.

Donde G es la energía libre de Gibbs del sistema y s es el área superficial a T , P y composición constantes. La tensión superficial del agua es 73 mNm^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. Este es un valor excepcionalmente alto comparado con la mayoría de los líquidos conocidos lo que explica porque el agua se utiliza como subfase. Para poder entender la formación clásica de una monocapa en agua, se encuentra descrito el ejemplo del ácido esteárico (figura 25) cuya estructura química se divide en dos regiones, una cabeza hidrofílica que es el grupo carboxilo y un fragmento hidrofóbico

que es la cadena hidrocarbonada. Cuando se prepara una disolución de **32** en cloroformo (disolvente no miscible con el agua y de fácil evaporación) de concentración definida, esta se distribuye homogéneamente sobre la superficie acuosa, la cual rápidamente tiende a dispersarse cubriendo el área disponible. Pasado un tiempo en el cual el disolvente orgánico se ha evaporado, las interacciones intra e intermoleculares a nivel microscópico de acuerdo con la naturaleza química de **32** orientan al grupo hidrofílico hacia la fase acuosa mientras que la cadena hidrocarbonada se alineará verticalmente, en dirección opuesta sobre la superficie del agua, lo que da lugar a la formación de la película de Langmuir, como manifestación macroscópica de la suma de las interacciones (figura 25).^{69,121}



32

Figura 25. Molécula anfifílica de ácido esteárico.

Cuando la distancia entre las moléculas de **32** es larga, la interacción entre las moléculas es mínima y la monocapa en la superficie tendrá un efecto mínimo en la tensión superficial del agua. En ese momento si se utilizan barreras físicas para disminuir el área superficial de la monocapa las moléculas comenzarán a interactuar exhibiendo un efecto de repulsión lo que genera un efecto análogo a la presión el cual se denomina normalmente presión superficial (Π):^{69,121}

$$\Pi = \gamma - \gamma_0 \quad (13)$$

Donde γ es la tensión superficial en ausencia de monocapa y γ_0 es el valor de la tensión superficial en presencia de la monocapa. De aquí se deduce que la presión superficial máxima para una monocapa en agua a 20 °C es de 73 mNm⁻¹ y normalmente tomarán valores muy por debajo.

2.6.3 Caracterización de películas Langmuir

2.6.3.1 Isotermas π -A

Las isotermas π -A (*presión superficial* (mN/m) vs *área molecular* ($A^2/molécula$)), muestran las regiones que corresponden a los diferentes estados de organización molecular o fases en los que se encuentra la monocapa, así como, regiones en las que coexisten dos fases. Cuando se traza la *isoterma* (a temperatura constante), es posible registrar el cambio en la presión superficial a medida que se va comprimiendo la película a intervalos regulares. Dependiendo de la aplicación y el material se llevan a cabo varios ciclos de compresión-descompresión hasta obtener una isoterma reproducible (figura 26).⁶⁹

La figura 26 muestra una forma típica de un comportamiento ideal de una isoterma de Langmuir, cuya interpretación permite comprender el comportamiento de la monocapa durante cada etapa del proceso. Al principio de la técnica es posible conocer el área superficial donde las moléculas se encuentran más distantes y sin interacciones entre sí (fase **G**) a medida que el área superficial va disminuyendo, se observa un incremento gradual en la presión superficial en la que se observa un traslape de estados (**T₁**) hasta llegar a la fase **LE**, donde la compresibilidad del sistema se define mediante:⁶⁹

$$c = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \Pi} \right)_{T,P,n_i} \quad (14)$$

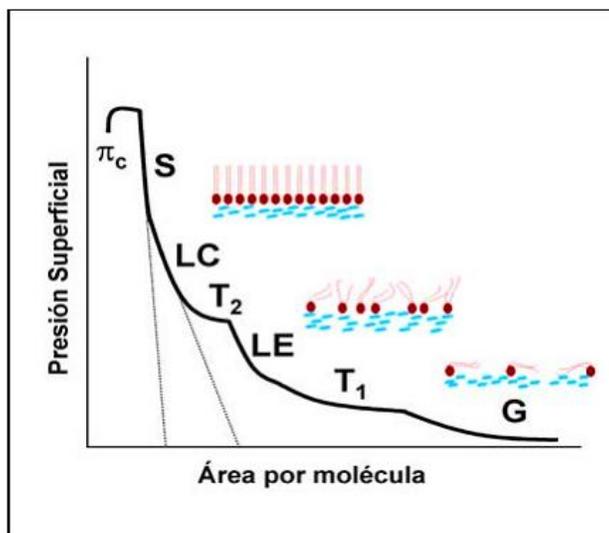


Figura 26. Forma típica del comportamiento de una isoterma de Langmuir.

En la última etapa, al seguir disminuyendo el área superficial existe un segundo traslape de estados (T_2) donde es posible observar un incremento en la pendiente ligeramente más marcada como la fase LC, este cambio se ha asociado¹¹⁹ a un cambio de fase que representa, además la transición a un arreglo similar a líquido altamente condensado, cuya transición para conformar una fase sólida, es casi imperceptible, como se observa la fase **S** la figura 26. En este punto, el ensayo permitirá observar y distinguir un cambio abrupto en la forma de la isoterma, la presión superficial donde se observa ese cambio, se le conoce como: *presión de colapso* (π_c), lo que implica que las moléculas de la monocapa empiezan a superponerse generando aglomerados no deseados y/o el rompimiento de la monocapa.

El comienzo de este colapso de la monocapa depende en gran medida de la técnica experimental para generar la monocapa y de la velocidad a la que la película fue comprimida. En esta etapa se piensa que el colapso se explica mediante la generación de varias capas a partir del corrimiento de la monocapa, algo muy similar al plegamiento de una hoja, por supuesto este proceso dependerá en gran medida de la termodinámica de la monocapa y de cuan estable sea. La forma en que una monocapa colapsa para formar otro tipo de agregados escapa al alcance de este trabajo, pero es importante considerar las características que conducen a evitar dicho proceso, por ejemplo, la

condición de saturación donde la formación de la monocapa se lleva a cabo en una atmósfera saturada del adsorbato y observando de manera cuidadosa la cinética del proceso de adsorción.

2.6.3.2 Curvas de histéresis

Una caracterización muy importante de una monocapa de Langmuir se puede determinar a partir de su comportamiento en ciclos sucesivos de compresión-expansión a una presión superficial determinada, a los cuáles se les conoce como curvas de histéresis, las cuales proveen de información útil sobre la reversibilidad y estabilidad de la monocapa.

En el capítulo anterior, se explicó a detalle la obtención de isothermas en gráficos de presión superficial (mN/m) vs área molecular (A^2 /molécula), de las cuáles es posible identificar entre otras cosas la presión de colapso de la monocapa y las características superficiales como la presión de colapso (π_C), área molecular de colapso (A_C), área molecular límite (A_0) y compresibilidad, como parámetros del área de mayor densidad de las isothermas.¹²²

Para llevar a cabo la obtención de las curvas de histéresis, se fija una presión superficial determinada, y se procede a comprimir la monocapa. El arreglo supramolecular de la monocapa depende de la estructura de las moléculas que la conforman, así como de la orientación o afinidad que sus grupos tengan con algunas de las fases. Al someter a una compresión continua de la monocapa, se está obligando a las moléculas a acercarse, por lo cual, las interacciones intermoleculares obligaran a los sistemas a ordenarse de la manera menos energética posible. De acuerdo con este tratamiento, es posible intuir que las moléculas se orientaran con los grupos hidrofílicos hacia el agua y las largas cadenas alifáticas o no polares hacia la fase aire en la interfase.

Después de llevar a cabo la compresión, se libera la monocapa moviendo las barras de teflón dejando que se expanda nuevamente, teniendo en cuenta que algunas moléculas permanecerán con cierta orientación, modificando ligeramente el área molecular inicial antes del proceso de compresión. Una vez, que se llegan a las condiciones iniciales, se repite el proceso varias veces. Las curvas obtenidas nos permiten conocer si la monocapa mantiene un comportamiento reversible (Figura 27).

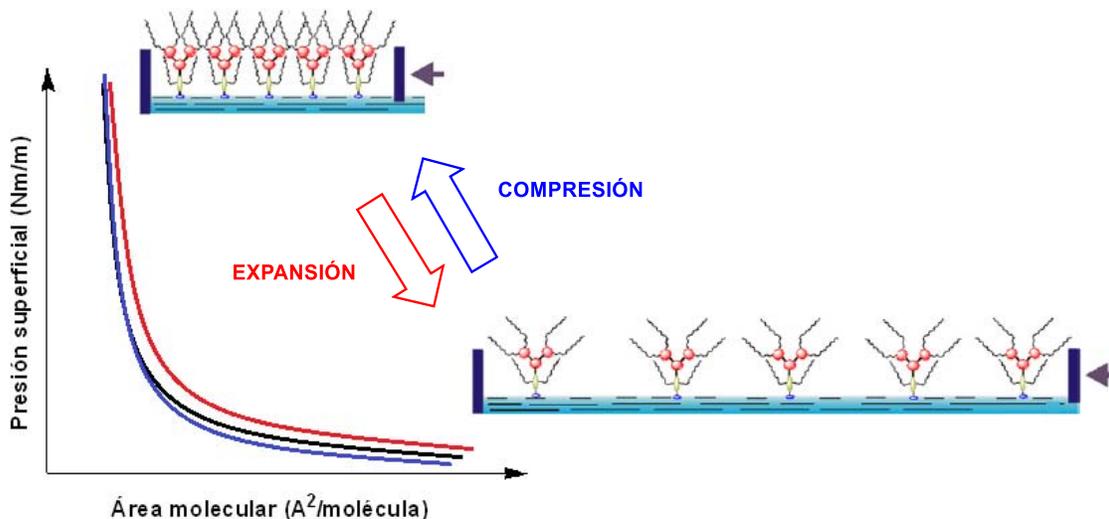


Figura 27. Representación del proceso de compresión-expansión en la histéresis.

Las curvas de histéresis nos permiten entre otras cosas, comprobar la estabilidad, compresibilidad o elasticidad de una película Langmuir, ya que es una medida de su resistencia a cambiar de área, directamente relacionada con la estructura y ordenamiento de las moléculas que la conforman. Altos valores de elasticidad son característicos de películas con un alto grado de cohesión en su superficie, ya que cuando este tipo de moléculas se comprimen, existe una resistencia a cambiar de conformación y, por lo tanto, ejercen una mayor resistencia a la compresión, que se observa como un aumento en la presión superficial. Si las moléculas de la superficie cambian de estructura rápidamente durante la compresión, no dan origen a elevadas presiones superficiales y contribuyen a la formación de una película más homogénea.⁶⁹

2.6.3.3 Microscopía de ángulo de Brewster (BAM)

La microscopía de ángulo de Brewster (BAM) por sus siglas en inglés, es una microscopía que sirve para observar la morfología de la monocapa de Langmuir en la interfase agua-aire, que consiste en medir la reflectancia polarizada paralela al ángulo de Brewster. La técnica fue desarrollada en la década de los 90's específicamente para el estudio de las películas de Langmuir. Este método se basa en la reflectancia de la luz en paralelo al plano de incidencia en una superficie dieléctrica. El

ángulo de Brewster es un ángulo único que depende especialmente del índice de refracción del sustrato en el cual la intensidad de la reflexión es nula. En el caso del agua, por ejemplo, el ángulo de Brewster es de 53.13° a una longitud de onda de 532 nm.^{123,124}

La formación de una película delgada molecular en la superficie acuosa con un índice de refracción diferente del índice de refracción del agua conduce a una intensidad de reflexión lo suficientemente pequeña que es proporcional al cuadrado del grosor de la película delgada de acuerdo con:

$$R_p = \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right) \frac{1}{1-n_2^2} \left(n_1^2 - n_2^2 - 1 + \frac{n_2^2}{n_1^2}\right)^2 \quad (13)$$

Donde en esta ecuación, R_p es la reflectancia a una longitud de onda determinada, d es el grosor de la película, n_1 es el índice de refracción de la monocapa y n_2 es el índice de refracción del dieléctrico.

El arreglo de la técnica BAM consta de un goniómetro con dos brazos, uno soporta el láser polarizado que se refleja en la muestra, sobre todo agua. El haz reflejado se enfoca con la lente de un microscopio en el plano focal de una cámara CCD que se encuentra en el segundo brazo del goniómetro. Un lente da un campo de visión de 500 x 500 μm , la resolución lateral es de cerca de 2 μm y la sensibilidad en la detección del grosor de aproximadamente algunos Å. Por la resolución lateral es posible analizar transiciones de fase, topografía y la morfología de las películas contra la presión superficial. De hecho, de la ecuación se puede apreciar que la luz solo es reflejada cuando las moléculas están presentes y la intensidad es proporcional al cuadrado del grosor de la película.^{123,124}

2.6.4 Películas Langmuir

La transferencia de la monocapa Langmuir a un soporte sólido, se le conoce como película de Langmuir-Blodgett o LB, por las contribuciones de Katherine Blodgett al trabajo de Irving Langmuir, en el estudio de la transferencia de ácidos grasos desde una interfase agua-aire a un soporte sólido (vidrio hidrofílico).^{125,126} Cada monocapa Langmuir es producida en la interfase aire-

agua para posteriormente ser fijada sobre un soporte sólido formando estructuras supramoleculares con características definidas.

Desde el punto de vista fisicoquímico, los procesos en superficies sólidas gobiernan una infinidad de fenómenos que abarcan desde la corrosión hasta la catálisis y por supuesto la electroquímica, en particular la fisicoquímica de los electrodos. En las superficies, las reacciones químicas difieren en varios aspectos de las reacciones en el seno de una fase condensada de manera que el concepto de fenómenos interfaciales se ha hecho muy importante en los últimos años, en especial debido a los desarrollos en materiales microporosos como catalizadores y materiales para aplicaciones optoelectrónicas.

En el estudio de problemas asociados al crecimiento y estructura de superficies es de particular importancia su formación y la distribución de las moléculas que la componen, de manera que genéricamente el fenómeno por el que una partícula -o molécula- se adiciona a una superficie se llama adsorción. La sustancia que se adsorbe se llama de manera común adsorbato mientras que el material al que se añade se llama adsorbente o simplemente sustrato, el proceso inverso se conoce como desorción.⁶⁹

La forma en que una superficie crece depende del aspecto energético asociado a su adsorción sobre el sustrato y en ese sentido la energía de interacción entre el sustrato y la partícula que eventualmente dará forma a la superficie es la que dicta tanto la cinética de la formación de la capa como la distribución y topología de ésta. Un aspecto fundamental en el área de superficies es la caracterización, entendiendo esta como la determinación inequívoca tanto de la composición como de su morfología, en ese sentido la homogeneidad en el espesor es crucial para muchas de las aplicaciones en catálisis y en optoelectrónica.

Para abordar el problema es importante iniciar por el estudio de la forma en que se encuentra compuesta una superficie, en condiciones normales, una superficie expuesta a un gas se somete a un flujo continuo de moléculas de manera que un sustrato preparado puede ser cubierto de moléculas de gas de manera relativamente rápida, de manera que la velocidad a la que esto ocurre puede ser

estimado utilizando el modelo cinético de los gases y la ecuación (1) para estimar el flujo de las colisiones:

$$Z_W = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (1)$$

De dicha ecuación se ha deducido una forma práctica (2):

$$Z_W = \frac{Z_0(P)}{[(T)(M)]^{1/2}}; \text{ con } Z_0 = 2.63 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (2)$$

Donde M es la masa molar del gas en cuestión, P es la presión en pascuales (Pa) y T la temperatura absoluta en Kelvin (K). Para aire ($M \approx 29 \text{ gmol}^{-1}$) a 1 atm de presión y 25 °C, el flujo de colisión es $3 \times 10^{27} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Dando una idea, 1 m² de una superficie metálica consiste en cerca de 10¹⁹ átomos, se estima que cada átomo recibe un impacto por parte de una molécula aproximadamente 10⁸ veces cada segundo de manera que incluso si solo algunas colisiones resultan en una sola molécula adsorbida en realidad el tiempo en que la superficie metálica permanece libre de colisiones es muy corto.

En ciencia de materiales es importante poder caracterizar las capas que se forman en un sustrato determinado, independientemente de la técnica empleada para preparar una capa en una superficie, para determinar su composición se utilizan, entre otras técnicas de ionización como por ejemplo espectroscopía de fotoemisión, rayos X, espectroscopía vibracional como infrarrojo, Raman y técnicas derivadas de Raman, espectroscopía electrónica, etc.

Por otro lado, el grado en que una superficie es cubierta se expresa normalmente como la fracción cubierta θ .⁶⁹

$$\theta = \frac{\text{número de sitios ocupados}}{\text{número de sitios disponibles}} \quad (3)$$

La cobertura fraccional se expresa en términos de volumen de adsorbato adsorbido como $\theta = V/V_\infty$ donde V_∞ es el volumen que corresponde a la monocapa completa. La velocidad de la adsorción,

$d\theta/dt$, es el cambio en la cobertura de la superficie y puede ser determinado el cambio de la fracción de cobertura en función del tiempo.

Las moléculas pueden adherirse a una superficie de dos maneras, la fisisorción en la que se dan interacciones de tipo van der Waals entre el adsorbato y el sustrato, este tipo de interacciones son normalmente débiles aunque en un amplio intervalo de energías normalmente del orden de magnitud de la entalpía de condensación, en este proceso las moléculas experimentan vibraciones y contactos elásticos con la superficie hasta que normalmente la energía se disipa en procesos térmicos y las moléculas terminan acomodándose en la superficie del material.

Por otro lado, en la quimisorción, las moléculas se unen a la superficie mediante una interacción covalente cuya energía es del orden de magnitud de un enlace, se cubren sitios que permitan un máximo número de coordinación con el sustrato. En este tipo de quimisorción, la distancia entre la superficie y el adsorbato es más corta que en la fisisorción; normalmente la interacción covalente y la búsqueda de cubrir valencias del sustrato o sitios químicamente lábiles favorecen que este tipo de interacciones sean útiles desde el punto de vista de catálisis heterogénea. En cuanto a la energía, la quimisorción es, en general un fenómeno exotérmico y por tanto requiere un $\Delta G < 0$, cuando se da la adsorción la libertad traslacional del adsorbato se ve reducida y por tanto su $\Delta S < 0$, así pues, de la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se desprende que para cumplir el requisito $\Delta G < 0$, ΔH debe también ser negativo, en consecuencia, el proceso debe ser exotérmico para que la quimisorción sea espontánea.¹²⁷

Un aspecto importante de la quimisorción es que su entalpía depende de la extensión de la cobertura de la superficie, esto es natural si asumimos que las partículas de adsorbato interactúan lo cual es muy útil desde el punto de vista de la química de materiales.

En cuanto al comportamiento adsorción-desorción, suponiendo el comportamiento de un gas ideal, un equilibrio dinámico se establece entre el gas libre y el gas adsorbido, la fracción superficial cubierta depende de la presión del sistema, de manera que la función que describe dicha fracción en función de la presión a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción y una de las formas

más sencillas y físicamente plausibles para una isoterma de adsorción se basa en las siguientes consideración, hechas por Langmuir.^{69,127}

- a. La adsorción solo procede para formar una monocapa,
- b. A nivel microscópico la superficie es completamente plana y homogénea de manera que todos los sitios disponibles para la adsorción son equivalentes y por tanto uniformes.
- c. La habilidad de una molécula para ser adsorbida en un sitio específico es independiente de la ocupación de sitios vecinos, esto es, no hay interacciones entre moléculas adsorbidas.

El equilibrio de adsorción puede describirse de acuerdo con la ecuación 4:



De dicho equilibrio, si k_a es la constante cinética de adsorción y k_d es la constante cinética del proceso de desorción, el cambio en la cobertura de la superficie debida al fenómeno de adsorción es proporcional a la presión parcial, P del adsorbato (A) y el número de sitios vacantes como fracción $N(1 - \theta)$, siendo N el número total de sitios vacantes en la superficie:¹²⁷

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (5)$$

La razón de cambio de θ debido al proceso inverso de desorción es proporcional al número de sitios liberados como, $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (6)$$

En el equilibrio, la suma de estas dos expresiones es cero, y por tanto resolviendo para θ , se obtiene la expresión para la isoterma:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}; K = \frac{k_a}{k_d} \quad (7)$$

Para el caso de adsorción con disociación, la velocidad de adsorción es proporcional a la presión y a la probabilidad de que ambos productos de la disociación serán adsorbidos, lo cual también es proporcional al cuadrado del número de sitios vacantes:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P [N(1 - \theta)]^2 \quad (8)$$

De la misma manera, la velocidad de la desorción es proporcional a la frecuencia en que los productos de la disociación impactan la superficie, siendo esto consistente con una cinética de segundo orden para el número de especies químicas presentes:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta^2 \quad (9)$$

Así, la condición de equilibrio conduce a la isoterma:

$$\theta = \frac{KP^{1/2}}{1+KP^{1/2}} \quad (10)$$

En este caso la formación de una monocapa depende en menor grado de la presión que en procesos no disociativos. En todo caso la fracción cubierta de una superficie se incrementa al incrementar la presión siendo una función asintótica a 1 solo a altas presiones cuando los adsorbatos son forzados en cada sitio disponible en la superficie. En la práctica es normal obtener las isotermas a varias temperaturas determinando la entalpía isostérica de adsorción que es la entalpía estándar de adsorción para una monocapa determinada, para determinar esto hay que comprender que este proceso es un equilibrio y K es su constante, lo que, de acuerdo con la ecuación de van 't Hoff:¹²⁷

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\phi}{RT^2} \quad (11)$$

Hasta el momento, este tratamiento se ha derivado de componentes en fase gas, no obstante, para aplicaciones prácticas y definir otros aspectos relevantes para la formación de la monocapa es necesario introducir la fisicoquímica de la formación de monocapas en fases condensadas.

Con el objetivo de construir, ensamblar y manipular películas Langmuir preparadas previamente en la interfase aire-agua, estas se fijan a un sustrato sólido utilizando la técnica LB, la cual consiste en colocar un soporte sólido perpendicular a la interfase aire-agua cubierta por la monocapa que se va a transferir y mediante varios ciclos de inmersión y/o emersión de dicho soporte, es que las monocapas de Langmuir se van depositando sobre el sustrato sólido. Durante la transferencia se hace avanzar la barrera móvil para compensar la pérdida de moléculas y mantener constante la presión superficial (figura 28).¹¹⁹

Se sabe que las interacciones moleculares implicadas en el depósito de la primera monocapa pueden ser bastantes diferentes de las responsables de la transferencia de las siguientes. Los parámetros de transferencia de las monocapas Langmuir, dependerán tanto del tipo de transferencia como de la naturaleza del sustrato sólido.^{128,129} En la figura 29, se resumen tres tipos de transferencia usualmente utilizados en sustrato hidrofílicos como se detallan a continuación:

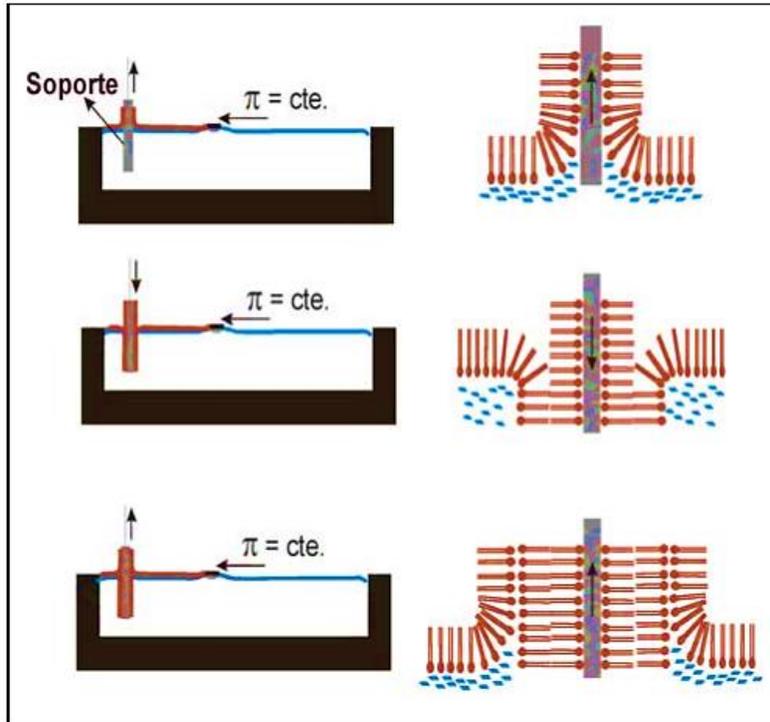


Figura 28. Técnica de Langmuir-Blodgett para la preparación de películas ultradelgadas.

Tipo Y: Es un método de inmersión- emersión continuo. Al principio de la técnica el sustrato sólido se encuentra inmerso en la subfase al inicio de la formación de la monocapa, y se transfiere al retirar el sustrato de la subfase, permitiendo que la parte polar (cabeza) de la monocapa se una al sustrato. En un segundo paso, se forma la segunda monocapa y se introduce el sustrato, permitiendo que la parte apolar (cola) de la segunda monocapa se una a la cola de la primera monocapa. En este modo de deposición denominado tipo Y, el ordenamiento de la película es centro simétrico, estableciéndose una configuración cabeza-cabeza y cola-cola en sucesivas transferencias.

Tipo X: Es un método de inmersiones sucesivas. Durante la formación de las monocapas el sustrato sólido se encuentra fuera de la subfase, y la monocapa se transfiere únicamente durante la inmersión del soporte a través de la interfase, permitiendo que la parte apolar (cola) sea la que se una en cada inmersión. En este modo de deposición denominado tipo X, el ordenamiento de la película es no centro simétrico, estableciéndose una configuración cola-cabeza en sucesivas transferencias.

Tipo Z: Es un método de emersiones sucesivas. Durante la formación de las monocapas el sustrato sólido se encuentra dentro de la subfase, y la monocapa se transfiere únicamente durante la emersión del soporte a través de la interfase, permitiendo que la parte polar (cabeza) sea la que se una en cada inmersión. En este modo de deposición denominado tipo Z, el ordenamiento de la película es no centro simétrico, estableciéndose una configuración cabeza-cola en sucesivas transferencias.¹³⁰

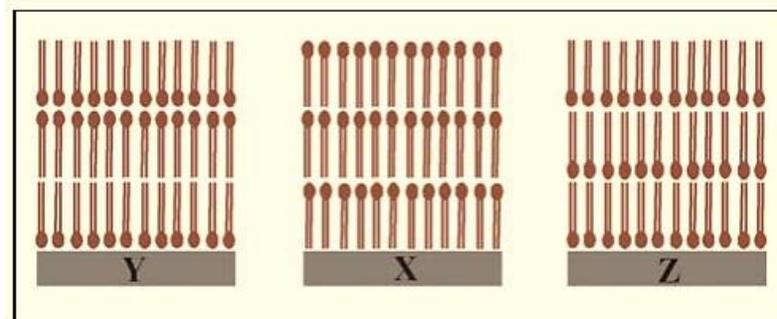


Figura 29. Tipo de depósitos (Y, X y Z) para la formación de las películas Langmuir-Blodgett.

La fabricación de películas LB de alta calidad requiere de un alto grado de experimentación, así como de un control cuidadoso de las distintas variables experimentales, como son: estabilidad y homogeneidad de las moléculas que forman la monocapa, propiedades de la subfase (pH, temperatura, fuerza iónica, composición), naturaleza del sustrato (estructura y carácter hidrofóbico e hidrofílico), velocidad de inmersión y emersión del soporte, ángulo de penetración del sustrato en la subfase, presión de compresión durante el proceso de deposición, y número de monocapas transferidas. Además, para algunos materiales, la deposición de la película parece estar asociada con un cambio de fase al cambiar de interfase.⁶⁹

2.6.5 Películas Langmuir-Blodgett con derivados PPV

En el diseño y preparación de dispositivos optoelectrónicos como lo son los diodos emisores de luz orgánicos (OLED's), desde su descubrimiento se han incorporado polímeros conjugados como el poli(p-fenilvinileno), no obstante el problema de los polímeros orgánicos y los electrodos de trabajo siguen siendo la oxidación y la degradación química reduciendo significativamente el tiempo de vida del dispositivo, en ese sentido los mecanismos de degradación de los OLED's incluyen: la cristalización de las películas orgánicas, la reacción entre la película orgánica y el electrodo, la reacción de uno de los electrodos que se encuentran en contacto con el agua y el oxígeno, la degradación del polímero orgánico por la reacción con el sustrato ITO, etc.⁶¹

En este contexto, las monocapas delgadas poliméricas u oligoméricas que se requieren para los OLED's normalmente se preparan mediante las técnicas de spin-coating o mediante deposición por vapor, sin embargo de entre estas técnicas, la de Langmuir-Blodgett permite métodos alternativos para la preparación de capas orgánicas ultradelgadas en la escala de los nanómetros.¹³¹ Aunado a ello, ésta técnica permite explorar el efecto del grosor de las capas a nivel laboratorio y exhibe ciertas ventajas en el momento de construir los dispositivos.^{132,133} Sin importar las ventajas de la técnica, un aspecto que hay que tomar en cuenta es que en el método normalmente se emplean disoluciones acuosas lo que implica la incorporación de humedad en la preparación de la capa delgada.¹³¹

Aun así, hay que tomar en cuenta que las películas de cromóforos orgánicos son ideales puesto que muchos de ellos son altamente fluorescentes en un amplio intervalo de longitudes de onda, esto se debe entre otras cosas a la diversidad de grupos funcionales como sustituyentes, sin embargo, el problema es la energía necesaria para exhibir luminiscencia, que en un principio era de cerca de 100 V, sin embargo, con rendimientos cuánticos muy bajos, la preparación de dispositivos luminiscentes donde se apliquen películas preparadas por una gran variedad de métodos -spin-coating, deposición con vapor, Langmuir-Blodgett- permite disminuir sustancialmente la diferencia de potencial de entrada por lo que la aplicación de películas delgadas es de especial importancia en el campo de los dispositivos electroluminiscentes.

Con la introducción de películas ultradelgadas, se han logrado avances significativos introduciendo una bicapa como la parte estructural de la capa de transporte de agujeros (Hole Transport Layer, HTL por sus siglas en inglés) toda vez que se sabe que las propiedades eléctricas de los dispositivos electroluminiscentes dependen en gran medida del grosor, la estructura y el arreglo molecular de la capa HTL.¹³⁴ En ese sentido, las monocapas de Langmuir-Blodgett han sido aplicadas para la construcción de la capa HTL y hace posible el estudio del efecto que tiene la estructura de la monocapa en las propiedades de los OLED, así como el diseño de sistemas adecuados para optimizar su funcionamiento.

El grupo de Jung y colaboradores evaluaron el tiempo de vida de OLED's preparados a partir de las películas de Langmuir-Blodgett incorporando poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenvinileno), en ese trabajo la humedad fue retirada del sistema secando al vacío y agregando una capa intermedia de fluoruro de lito, en ese contexto se determinaron las curvas intensidad de corriente vs diferencia de potencial evidenciando el incremento en el tiempo de vida media del dispositivo optoelectrónico, de hecho en ese trabajo se determinó que la uniformidad de la capa aunado a un tratamiento térmico permitieron el efecto observado.¹³¹

Entre los sistemas que se han explorado para probar este principio se encuentran polímeros de poli(*N*-(*p*-difenilamina)fenilmetacrilamida) (PDPMA) como polímero HTL (capa transportadora de huecos) caracterizando las propiedades físicas del dispositivo optoelectrónico como resultado de variar el grosor y el arreglo de la capa de conducción de agujeros en la eficiencia del dispositivo optoelectrónico.¹³⁵

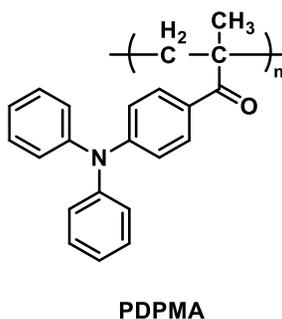


Figura 30. Polímero para OLED que presenta el principio HTL.

Es muy interesante la orientación que se puede predecir de la estructura de este cromóforo, al realizarse la película los anillos aromáticos se orientan de manera que se favorece una interacción π - π , al respecto se realizaron las isotermas correspondientes determinando el área de la película y en esas condiciones se determinó la absorción en el UV-Vis, donde se aprecia que el espectro de absorción está dominado por la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de la trifenilamina, la intensidad de la absorción se incrementa en relación directa con el número de capas, en cuanto a las características electrónicas, se logró que con una diferencia de potencial de 5 V el dispositivo exhiba una emisión en el verde con excelentes resultados en cuanto a la relación brillo-diferencia de potencial, atribuyendo el resultado al efecto Schottky.¹³⁴

Por otro lado, un aspecto muy interesante de los alcances de la técnica de Langmuir-Blodgett es la capacidad de realizar películas uniformes con alta capacidad de predecir grosor y empaquetamiento de las moléculas involucradas, así, las películas Langmuir-Blodgett han logrado superar los problemas convencionales al intentar realizar recubrimientos secuenciales de monocapas como es el intercalado de capas lo que es una desventaja cuando se trata de estudiar este comportamiento. El grupo de Clemente y colaboradores utilizaron el bis(cloruro) de bis(4,40-tridecil-2,2'-bipiridina)-(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) rutenio(II) (**33**) y el cloruro de bis[2-(2,4-difluorofenil)piridina](4,4'-dinonadecil-2,2'-bipiridin)iridio (III) (**34**) como tensoactivos metálicos con las propiedades anfífilas necesarias para preparar películas de tipo Langmuir-Blodgett,¹³⁶ ambos compuestos emiten a diferentes longitudes de onda y pueden llevar a cabo una transferencia electrónica eficiente en micelas como se ha demostrado en compuestos de coordinación como tensoactivos.¹³⁷

Mediante la aplicación de la técnica a películas de **33** y **34** se preparó un OLED dual donde se estudió el orden de las capas y su efecto en la emisión del OLED, el efecto mixto de ambas capas resultó la capacidad de modular el color emitido en función del grosor de las capas comprobando el tiempo de vida y orden de difusión de los excitones con lo que se plantearon las condiciones para la preparación de dispositivos emisores de luz blanca a bajo costo y buena eficiencia.¹³⁶

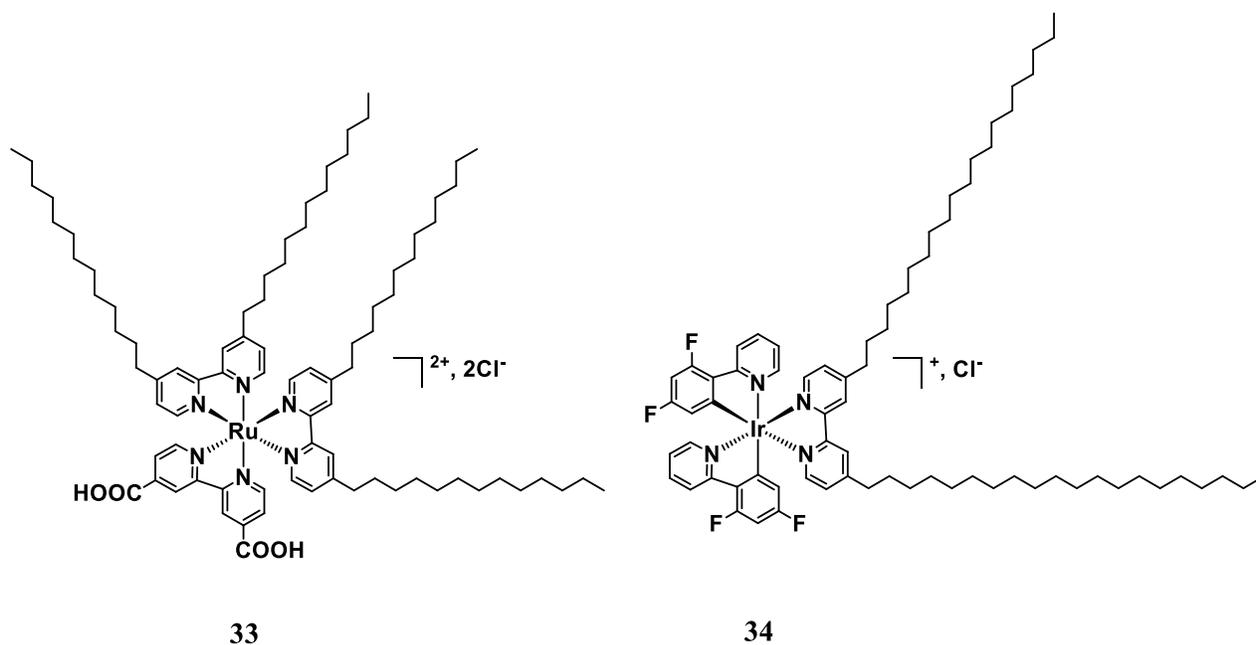


Figura 31. Ejemplos de tensoactivos metálicos con propiedades anfífilicas necesarias para preparar películas de tipo Langmuir-Blodgett.

Por último, las películas de Langmuir-Blodgett no solo han sido utilizadas entre los electrodos al seno del material, sino que también se han utilizado para evidenciar el efecto que tiene una monocapa recubriendo la capa exterior del OLED, así, la formación de una monocapa sobre el vidrio exterior de la monocapa ha sido utilizado para incrementar la eficiencia de OLED's azules estudiando la formación de un recubrimiento en 3D con lo que se obtuvo una ganancia cerca del 40%. La ganancia al estudiar capas en 3D fue de racionalizar la ganancia en función del ángulo de la emisión de luz explicando teóricamente el resultado experimental y más allá, mejorando el resultado de las películas de Langmuir-Blodgett sobre resultados previos mediante la técnica de spin-coating.¹³⁸

2.6.6 Caracterización de películas Langmuir-Blodgett

2.6.6.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica derivada del microscopio de efecto túnel y permite la caracterización directa de la topografía de materiales conductores, semiconductores y aislantes con resolución nanométrica, donde se pueden hacer medidas de tamaño de grano y rugosidad de la superficie.

A diferencia de otras microscopías ópticas, la AFM; no usa lentes, en su lugar se ocupa una punta afilada montada sobre una viga en voladizo, la cual se le conoce como *cantiléver o micropalanca*, que sirve para escanear línea por línea el área de interés de la muestra cubriendo un área del orden de nanómetros hasta micras. El material de esta viga se compone de nitruro de silicio (Si_3N_4), el diámetro del cantiléver es alrededor de 2-8 nm, pero existen distintas variedades de vigas y diámetros de puntas diseñadas para las diferentes aplicaciones y intervalos de resolución que van desde rugosidades micrométricas hasta la observación de átomos individuales.¹³⁹

En la figura 32, se puede observar el sistema completo de funcionamiento del equipo de AFM, este está compuesto por una parte óptica integrada por una fuente láser y un fotosensor. El láser incide sobre la micropalanca y es reflejado hacia el fotosensor, este sistema permite mantener una interacción constante entre la micropalanca y la superficie de la muestra. La interacción se puede estudiar en términos de fuerza, y su adecuado manejo es fundamental para obtener información adecuada de la superficie del material, por lo que, si se aplica mucha fuerza al interactuar con la superficie de la muestra puede provocar que se dañe la muestra y como resultado no se tendría una buena imagen del escaneo, de la misma forma, se puede presentar el caso donde la fuerza sea muy pequeña de tal manera, que no se observe con precisión la superficie del material. Por tal motivo, esta parte del sistema es muy importante pues permite mantener controlada la interacción para obtener una buena calidad de las imágenes obtenidas.¹⁴⁰

Entre otras partes del sistema se encuentran el escáner, el cantiléver, el fotosensor y el controlador. El escáner está construido por un material piezoeléctrico que tiene la propiedad de deformarse de acuerdo con la magnitud del voltaje eléctrico aplicado, sobre este se fija el porta muestras de forma magnética o con cinta de doble cara para desplazar la muestra en los ejes X, Y, Z. La viga en voladizo contiene la punta afilada de contacto en un extremo, la cual interactúa directamente con la superficie de la muestra. El controlador es el encargado de procesar la señal del fotosensor y reenviar la señal necesaria al escáner para bajar o subir la muestra y mantener la interacción de la punta con la muestra de forma constante.

Finalmente, el sistema multicomponente se encuentra conectado a una computadora mediante la cual el usuario interactúa con el microscopio especificando tamaño de área escaneada, velocidad, etc.

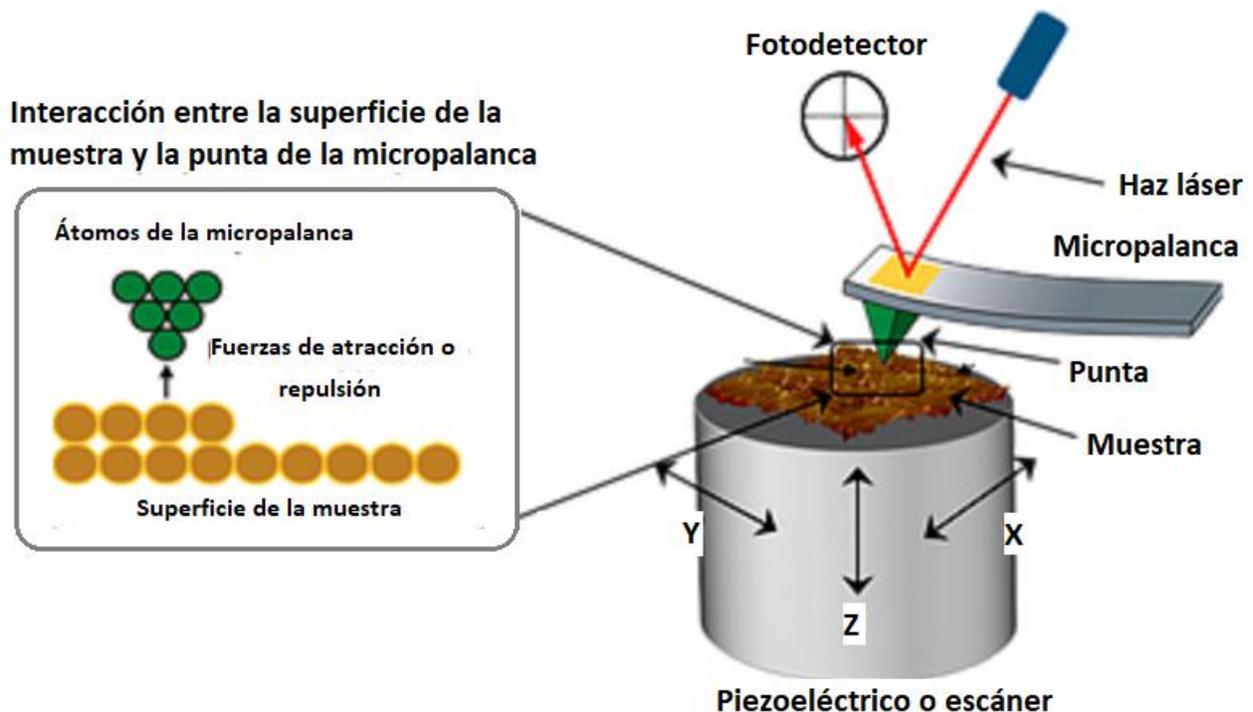


Figura 32. Esquema de funcionamiento de un microscopio de AFM. Imagen tomada del portal web del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y nanotecnología (LINAN): http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomica.html

Los principales modos de operación se clasifican en tres:

Contacto	La fuerza entre punta y muestra no varía en el análisis, durante el cual, la punta está en constante contacto con la muestra. Se obtienen datos topográficos, fuerza de fricción, fuerza magnética, etc.
No contacto	La punta se encuentra levemente distanciada de la muestra, mientras la micropalanca oscila, por lo que la interacción entre la punta y la muestra puede variar.
Intermitente	La micropalanca oscila durante el análisis, obteniendo imágenes topográficas gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración.

En la industria electrónica se utiliza la AFM para el control de la rugosidad superficial de las obleas usadas en procesos de fabricación de micro dispositivos y sensores, mientras que en la ciencia de materiales se utiliza para la obtención de imágenes de la superficie de cerámicos, rocas, materiales compuestos, membranas sintéticas y biológicas, metales, polímeros y semiconductores. Además de la obtención de imágenes a escala nanométrica, esta técnica se utiliza también para llevar a cabo caracterizaciones mecánicas, eléctricas, nano-litografías, etc.

2.6.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite examinar y analizar la morfología y la composición química microestructural de una muestra dada. La formación de la imagen en SEM depende de la adquisición de señales producidas al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra dada. Estas interacciones se clasifican principalmente en dos categorías: *interacciones elásticas* e *interacciones no elásticas*.¹⁴¹

Las *interacciones no elásticas* ocurren a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, dando como resultado que el electrón del haz primero transfiera una cantidad de energía sustancial a ese átomo. La cantidad de energía perdida

dependerá de si los electrones de la muestra se excitan de forma individual o colectiva y de la energía de enlace del electrón del átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos conduce a la generación de los denominados *electrones secundarios* (SE, por sus siglas en inglés), con valores de energía $< 50\text{eV}$ ($\sim 3\text{-}5\text{ eV}$), y que alcanzan a escapar sólo de una región dentro de unos pocos nanómetros de profundidades da la superficie del material, los cuales son captados por un detector para formar una imagen de la muestra.

Los electrones secundarios son de las señales más ocupadas y se utilizan principalmente para el contraste topográfico en SEM, por ejemplo, para la visualización de la textura y la rugosidad de la superficie con buena resolución. Aunque exista un número equivalente de electrones secundarios producidos como resultados de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, sólo aquellos electrones secundarios que lleguen al detector producirán la imagen topográfica (figura 29).¹⁴²

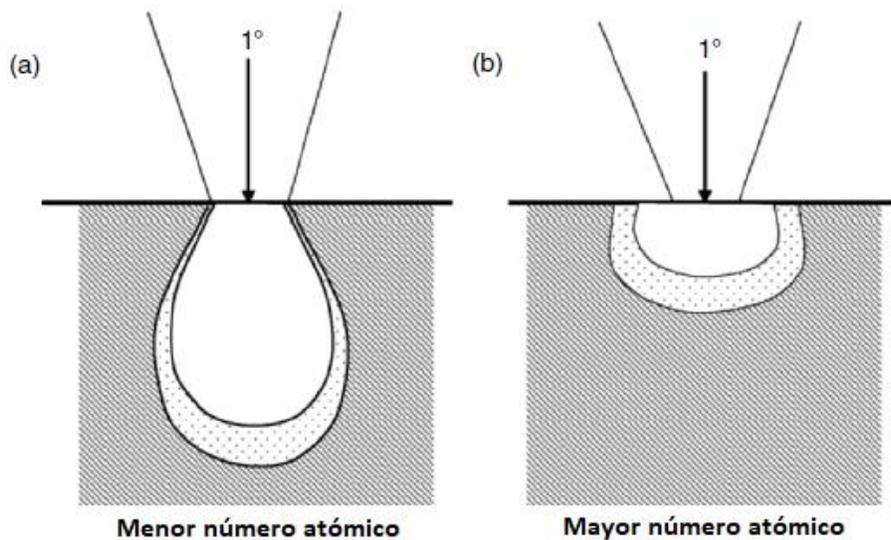


Figura 33. Influencia de la aceleración de voltaje y número atómico de la muestra con el haz de electrones primario.

Una señal de un electrón secundario puede resolver estructuras superficiales con un alcance de 10nm de profundidad o más dependiendo del número atómico de los átomos que componen la muestra, del voltaje y aceleración de los electrones incidentes y de la posición del detector. Los electrones

que no lleguen al detector generarán sombras o contrastes más oscuros en aquellas regiones que tienen un camino de electrones sin obstrucciones para el detector, es por ello, que el diagrama de la topografía también afecta la zona de emisión de los SE. Cuando la superficie de la muestra es perpendicular al haz, la zona desde la cual se emiten SE es más pequeña que la encontrada cuando la superficie está inclinada (figura 30).

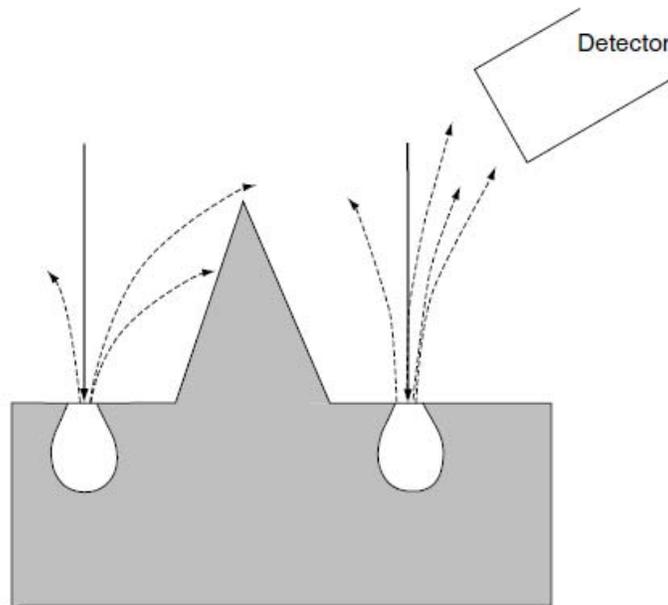


Figura 34. Ilustración del efecto de la topografía de la superficie y la posición del detector en la detección de SE.

Las *interacciones elásticas* resultan de la desviación de los electrones incidentes por los núcleos atómicos o por los electrones de esferas externas de la misma energía que se encuentran en la muestra. La colisión entre un electrón incidente y un núcleo atómico de la superficie de la muestra provoca que el electrón rebote elásticamente con un cambio direccional angular de más de 90° , con una energía > 50 eV, a estos electrones se les denominan *electrones retrodispersados* (BSE, por sus siglas en inglés) y la detección de estos BSE provee de información topográfica de la superficie de la muestra. Aproximadamente del 10-50% de los electrones incidentes son retrodispersados hacia la fuente, y en promedio de 60-80% de estos electrones mantienen su energía inicial.

En aquellas muestras donde los elementos que la componen presentan un número atómico mayor (con más cargas positivas en sus núcleos), dan un mayor número de electrones retrodispersados

(BSE), lo que provoca un aumento en la señal de detección. El rendimiento retrodispersado se encuentra determinado como el porcentaje de los electrones incidentes que, reemitidos por la muestra, depende directamente del número atómico de la muestra. Por ejemplo, el rendimiento de BSE es ~6% para un elemento ligero como el carbono y ~50% para un elemento más pesado como el tungsteno o el oro. Debido al hecho de que los BSE son altamente energéticos lo que evita que sean absorbidos por la muestra, la región del espécimen a partir del cual se producen los BSE es considerablemente más grande que los electrones secundarios, razón por la cual, la resolución lateral de una imagen por BSE (1.0 μm) es de menor calidad que una imagen obtenida por electrones secundarios (10 μm). Sin embargo, la profundidad de escape de los BSE es mucho mayor, debido a que los BSE contienen información sobre las características que están muy por debajo de la superficie. Al examinar muestras relativamente planas, los BSE se pueden utilizar para producir una imagen topográfica que difiera de la producida por electrones secundarios, porque algunas regiones de la muestra bloquean algunos BSE que los electrones secundarios podrían ser arrastrados.¹⁴²

Existen otras señales que se producen de la incidencia del haz de electrones sobre la muestra entre las cuales se encuentran la emisión de rayos X, electrones Auger y catodoluminiscencia. En la mayoría de los casos, cuando un electrón incidente golpea la superficie de la muestra, en lugar de rebotar inmediatamente, los electrones altamente energéticos penetran en la muestra a cierta profundidad antes de encontrar y colisionar con un átomo. Al hacerlo, el haz de electrones primario produce una región de excitación primaria, a partir de la cual se producen una variedad de señales. El tamaño y la forma de esta zona depende en gran medida de la energía del haz de electrones y el número atómico y densidad de la muestra. En la figura 35, se ilustra el volumen y la profundidad de penetración del haz de electrones de acuerdo con su energía, las muestras con átomos de bajo número atómico dan una forma del volumen de interacción como una “gota de lágrima”, y las muestras con átomos de mayor número atómico tienen más partículas para detener la penetración de los electrones incidentes.

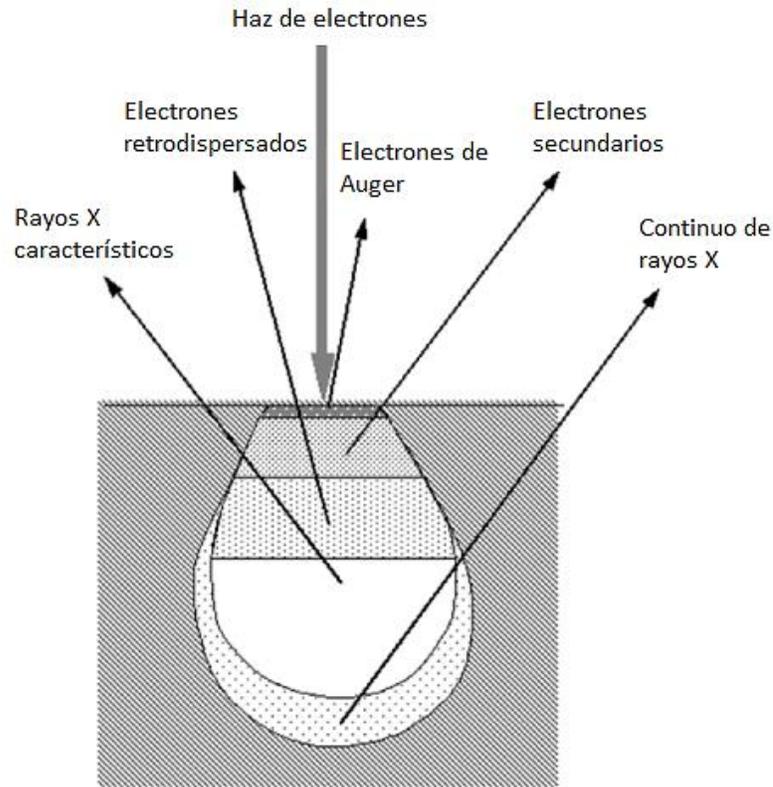


Figura 35. Señales producidas por la interacción del haz de luz de electrones con la muestra en SEM, y las regiones donde las señales pueden ser detectadas.

Una influencia del volumen de interacción en la adquisición de la señal es que el uso de un alto voltaje de aceleración dará como resultado una longitud de penetración profunda, una gran región de excitación primaria, por lo tanto, una pérdida de detalles en la información de la superficie de las muestras. La resolución se pierde a altos voltajes de aceleración y la superficie de las muestras tiende a verse lisa, sin aportar información relevante sobre la morfología.¹⁴³

3 Justificación

La formación de películas delgadas está fuertemente ligada a la construcción de dispositivos de tipo OLED, en ese sentido, la composición, el ordenamiento y el grosor de las películas ha sido objeto de estudio y ha sido relacionado con el rendimiento y propiedades fotofísicas de los dispositivos. En este contexto una de las técnicas más comunes para la preparación de películas delgadas consiste en la técnica de spin-coating, no obstante, hoy sabemos que la técnica de Langmuir-Blodgett permite llevar a cabo la formación de películas delgadas con arreglos moleculares ordenados y orientados, con un excelente control del espesor y de la morfología, así, el uso de esta técnica permitirá la incorporación de compuestos dendriméricos derivados del oligo(fenilenvinileno) los cuales presentan carácter anfifílico en el diseño de un dispositivo optoelectrónico de tipo OLED. La posibilidad de construir dispositivos optoelectrónicos con mejores características electrónicas en comparación con dispositivos previamente descritos en la literatura hace necesario el estudio de técnicas diferentes que mejoren o complementen las películas delgadas preparadas a partir de metodologías previamente descritas.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general.

- Formar películas delgadas de tipo Langmuir-Blodgett de dos familias de dendrímeros de primera a tercera generación derivados de oligo(fenilenvinileno), con cadenas alifáticas $-C_{12}H_{25}$ y $-C_3H_7$ como sustituyentes y calcular su band gap mediante estudios teóricos para determinar su potencial aplicación como OLED.

4.2 Objetivos particulares.

- Estandarizar condiciones para la formación de monocapas de tipo Langmuir en la interfase agua-aire de dos familias de dendrímeros derivadas de oligo(fenilenvinileno) de primera a tercera generación con $-C_{12}H_{25}$ y $-C_3H_7$ como cadenas alifáticas y obtener las isothermas (Π -A).
- Realizar la caracterización de las monocapas correspondientes mediante curvas de histéresis y Microscopia de Ángulo de Brewster.
- Llevar a cabo la transferencia de las monocapas a sustratos sólidos como vidrio y vidrio-óxido de indio estaño (ITO), mediante la técnica Langmuir-Blodgett, utilizando un depósito tipo Z.
- Formar películas delgadas con los derivados de oligo(fenilenvinileno) mediante la técnica spin coating.
- Realizar la caracterización de cada una de las películas obtenidas mediante espectroscopia Uv-Vis.
- Estudiar las propiedades morfológicas de las películas obtenidas mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

- Medir el voltaje de los dispositivos del tipo diodo orgánico de emisión de luz (OLEDs) compuestos por las películas del tipo Langmuir-Blodgett y hacer una comparación con la técnica de spin-coating.
- Realizar el cálculo teórico de los orbitales frontera HOMO-LUMO de los sistemas a evaluar y correlacionarlos con su comportamiento electrónico para conocer su band gap.

5 Parte experimental

5.1 Preparación de las películas de Langmuir.

Para la formación de las películas de Langmuir, se utilizó el equipo LB KSV 5000 sistema 3 minitrough con una cuba de teflón y barreras simétricas, colocado dentro de una cabina de plexiglas para protección de corrientes de aire, con ambiente libre de polvo y a temperatura controlada de $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El agua ultrapura ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) utilizada como subfase, se obtuvo con un sistema de ultrapurificación Milli-DIPAK/Milli-Q185 de Millipore. La presión superficial se midió por medio de un plato de Wilhelmy de platino. Las disoluciones de los derivados G1-R, G2-R y G3-R ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) de oligo(fenilvinileno) (OPV), como sustratos orgánicos a estudiar (Figura 36), cuya síntesis se encuentra descrita previamente en la literatura,¹⁴⁴ se prepararon a una concentración de 1 mg/mL, utilizando cloroformo grado HPLC (Aldrich, 99.9%) como disolvente, sin mayor tratamiento.

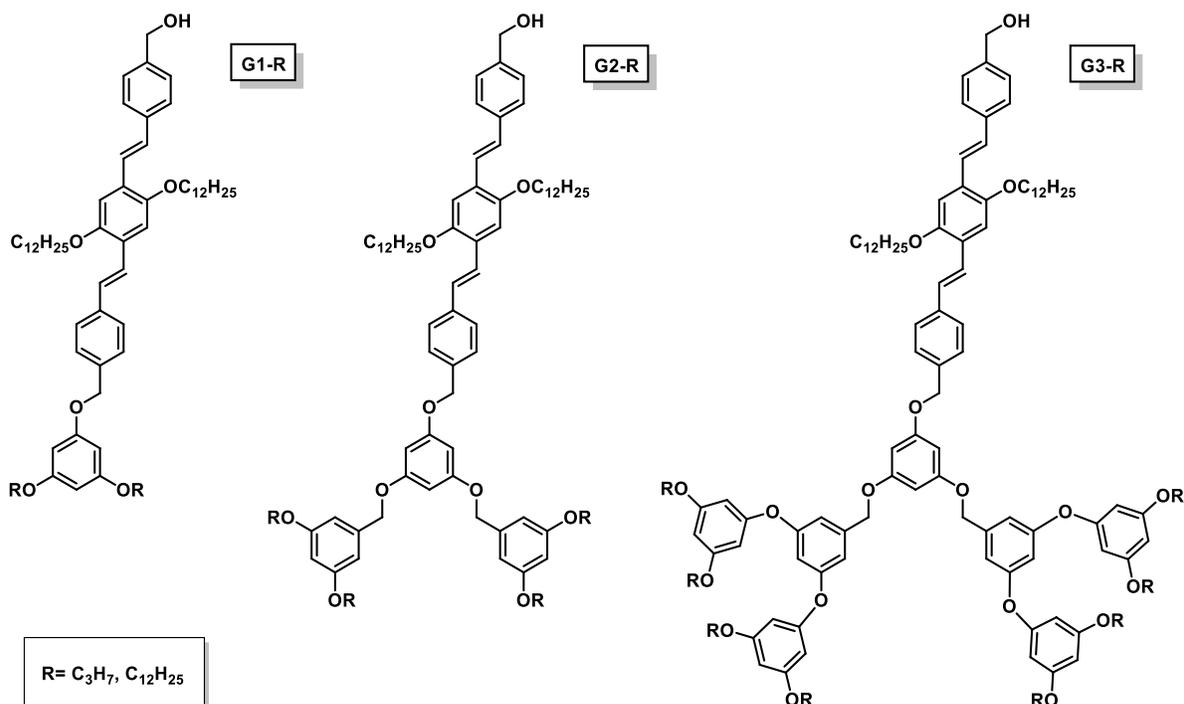


Figura 36. Estructura de oligofenilvinilenos G1-R, G2-R y G3-R con cadenas alifáticas C_3H_7 y $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Una vez preparada la disolución, esta se distribuyó lentamente sobre la superficie del agua ultrapura contenida en la cuba de forma aleatoria con una micro jeringa utilizando un volumen de inyección entre 80-180 μL dependiendo la muestra, y se dejó evaporar el disolvente orgánico por 15 minutos. Una vez evaporado el disolvente, la monocapa fue comprimida simétricamente a una velocidad de 10 mm/min para obtener las isothermas de presión superficial vs área molecular (Π -A) correspondientes.

5.2 Caracterización de las películas Langmuir.

Para el seguimiento de la formación de las monocapas de Langmuir, se obtuvieron las correspondientes isothermas de presión superficial vs área molecular (Π -A) a 20°C. Se estudió la estabilidad de la monocapa mediante curvas de histéresis, mediante procesos sucesivos de compresión y descompresión dentro de un intervalo de presión superficial, garantizando no exceder la presión de colapso de la monocapa.

Las transiciones de la monocapa extendida se observaron con Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM), utilizando un equipo MiniBAM-plus de Nanofilm Technology GMBH. El sistema BAM está equipado con un láser de 300 mW que trabaja a una $\lambda = 660$ nm y con cámara CCD de alta resolución para tomar las imágenes de la interfase agua-aire, conectada a la cuba NIMA (modelo: 6222D, UK). Las observaciones se realizaron con un ángulo de incidencia de 53.15° (ángulo de Brewster) en la interfase agua-aire.

5.3 Preparación de las películas Langmuir-Blodgett.

Para llevar a cabo la formación de las películas de Langmuir-Blodgett, se utilizaron sustratos sólidos de vidrio y vidrio-ITO con 37 mm de largo, 12 mm de ancho y 1 mm de espesor, marca Madesa y resistencia es de 15-25 Ω/sq respectivamente, el sustrato de vidrio-ITO es utilizado por sus propiedades hidrofílicas. Cada sustrato sólido de vidrio-ITO fue lavado previamente en un baño ultrasónico con agua ultrapura, para después limpiarlo con etanol

(Aldrich grado reactivo), y se almacenó en seco antes de realizar el depósito.

Los depósitos de las monocapas de Langmuir sobre cada uno de los sustratos sólidos se llevaron a cabo a una presión superficial fija. Estas se transfirieron desde la interfase agua-aire al sustrato de vidrio-ITO a través del sistema KSV 5000 (sección 5.1.), con un depósito tipo Z, el cual consiste en un método de depósito vertical únicamente de extracción de los sustratos, utilizando una concentración de 1 mg/mL en cloroformo con una velocidad de inmersión de 5 mm/min. En cada ciclo la disolución se distribuyó sobre el agua ultrapura y se esperó a que el disolvente orgánico se evaporará, tal como se explica en la sección 5.1. que corresponde a la formación de las monocapas de Langmuir.

5.4 Caracterización de las películas Langmuir-Blodgett.

Las monocapas de Langmuir se formaron a una presión superficial constante de 15 mN/m^2 y se transfirieron a los sustratos de vidrio-ITO, después de haber mantenido la presión superficial constante durante 10 minutos para permitir que la monocapa se estabilizara.

Para constatar que las monocapas de Langmuir habían sido transferidas de forma exitosa, se llevó a cabo la caracterización de las películas Langmuir-Blodgett mediante espectroscopía de UV-Visible, con un espectrofotómetro Cary Win 100 Fast Scan Varían de doble haz y utilizando un sustrato de vidrio y vidrio-ITO sin monocapa de Langmuir como referencia.

5.5 Cálculos teóricos

Para los cálculos teóricos se utilizó el software Material Studio 3.2 de Accelrys Inc. con una base de cálculo DMol3. La optimización de la geometría y el cálculo de los parámetros electrónicos fueron obtenidos utilizando una aproximación de gradiente general (GGA) y el funcional BLYP (intercambio de Becke y la correlación de Lee-Yang-Parr). Para comparar se utilizó una aproximación de densidad local (LDA) y PWC como funcional. Ambos funcionales se utilizaron en conjunto con la base numérica doble DND, que tiene una función de polarización agregada en todos

los átomos que no son de hidrógeno. El tratamiento de los núcleos de electrones y la ocupación del orbital de Fermi (sin manchas térmicas) se emplearon en todos los casos. El límite global predeterminado fue de 3.3\AA .

5.6 Preparación de películas spin coating

Para la preparación de las películas por el método de spin coating, el cual consiste en el recubrimiento del sustrato por centrifugación, se utilizó una disolución del derivado G2-C₁₂H₂₅ en cloroformo con una concentración 1 mg/mL, la cual se depositó en el centro del sustrato de vidrio-ITO y se centrifugó a 200 rpm durante 1 minuto. Después de la deposición, los sustratos se calentaron a 50°C para evaporar el disolvente. El procedimiento de recubrimiento por giro se realizó en el equipo Laurell WS-650-23, de forma consecutiva por triplicado para cada dispositivo.

5.7 Preparación de los dispositivos tipo OLED

Una vez preparadas las películas Langmuir-Blodgett y spin coating, se les agregó una aleación de indio-Galio como contacto eléctrico entre las películas y el cátodo de aluminio. La estructura utilizada para la fabricación del dispositivo tipo OLED consistió en el sustrato de vidrio-ITO, con la película orgánica OPV seguido de la aleación In-Ga y para cerrar el circuito el cátodo de aluminio, como se muestra en la figura 37.

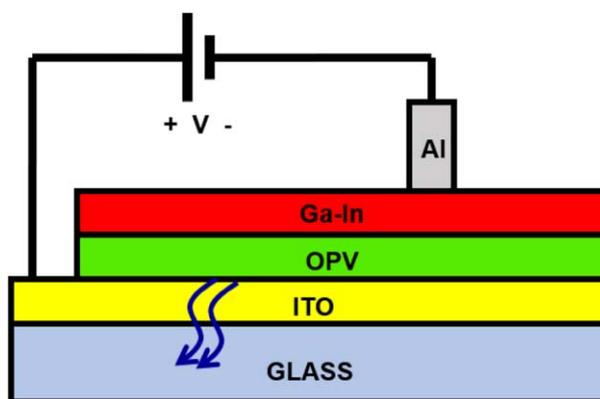


Figura 37. Configuración del dispositivo tipo OLED.

En los dispositivos tipo OLED fabricados con películas LB, se depositaron al menos 20 capas para prevenir un corto circuito entre el ITO y los electrodos de aluminio y en el caso de películas SC sólo con un recubrimiento para ambos dispositivos el área de emisión fue de 7 mm² aproximadamente.

5.8 Caracterización morfológica y topográfica de las películas.

El estudio de las características morfológicas y topográficas de las películas formadas se llevó a cabo mediante la caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), utilizando un equipo JEOL JSPM4210 en modo de contacto intermitente (tapping mode). Las imágenes de Microscopía electrónica de barrido (SEM) se adquirieron con un equipo JEOL SEM5600LV a 15kV con diferentes aumentos. Los espesores de las películas se midieron mediante elipsometría, con un equipo Alpha-SE de J.A. Woollman Co.

5.9 Caracterización de los dispositivos tipo OLED.

La caracterización de los dispositivos tipo OLED se llevó a cabo utilizando diferentes técnicas espectroscópicas, las cuales se describen a continuación. El estudio de fotoluminiscencia (PL) se realizó con un espectrofotómetro Cary Win 1000 UV-Vis. El estudio de electroluminiscencia (EL) se llevó a cabo con un espectrofotómetro electroóptico de alta resolución HR-4000 y los datos obtenidos fueron analizados con el software OOIBase32. Todos los estudios de espectroscopía se llevaron a cabo a 25°C. La curva de densidad de corriente (J) vs voltaje (V) del OLED, fue obtenido utilizando una fuente de alimentación DC convencional con precisión BK 1627 y un multímetro Fluke 8846. Para medir la luminiscencia de los OLED, se implementó y calibró una matriz óptica utilizando un fotodiodo S1087 de Hamamatsu. Los OLED no se encapsularon después de la fabricación y fueron expuestos a la atmósfera durante las mediciones eléctricas y ópticas.

6 Resultados y discusión de resultados

6.1 Caracterización de las películas Langmuir.

Como se encuentra previamente descrito en la literatura, se ha encontrado que los dendrímeros de oligo(fenilvinileno) (OPV) que contienen al grupo hidroxilo como cabeza polar, y dendrones de poli (bencil-éter) con cadenas alifáticas (C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$) como grupos no polares, presentan propiedades ópticas cuando se encuentran presentes en disolución, utilizando tolueno o diclorometano como disolvente orgánico. Los estudios de espectroscopía de UV-Visible muestran que el máximo de absorción de estos dendrímeros experimenta un abatimiento hipsocrómico al incrementar la generación del dendron, con respecto al núcleo de OPV.

Asimismo, nuestro grupo de trabajo ha determinado que los dendrímeros de OPV son capaces de formar monocapas de Langmuir estables en la interfase agua-aire y que exhiben un excelente comportamiento reversible en las curvas de histéresis, después de varios ciclos de compresión-expansión, reportados previamente. Es importante mencionar que la presencia de las cadenas alifáticas C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$ resultan de gran relevancia en el empacamiento monomolecular de los dendrímeros, por lo cual, estos dendrímeros resultan candidatos prometedores para la preparación de películas Langmuir-Blodgett.

Para la preparación de las monocapas de Langmuir, se prepararon diferentes disoluciones en cloroformo a una concentración ≈ 1 mg/mL, de dos familias de derivados de OPV de primera (G1-R) a tercera generación (G3-R) con cadenas alifáticas ($R = C_3H_7$ y $C_{12}H_{25}$) como grupos no polares (figura 38). Dichas disoluciones se dispersaron de forma aleatoria sobre una cuba con agua ultrapura como subfase. Una vez evaporado el disolvente se obtuvieron las isothermas a una velocidad de compresión de 10 mm/min (Figura 38). cuyo procedimiento se encuentra previamente descrito.¹⁴⁴

La figura 38, muestra las isothermas de presión superficial vs área molecular (Π -A) obtenidas, es posible observar en ambos gráficos que cuando se va disminuyendo el área superficial por la compresión de las barreras, la presión superficial aumenta, lo que comprueba un clásico comportamiento anfifílico. Asimismo, se observa que a mayor generación del dendrímero independientemente de la cadena alifática utilizada, aumenta tanto el área molecular de los compuestos como la presión a la cual suceden las transiciones de fase.

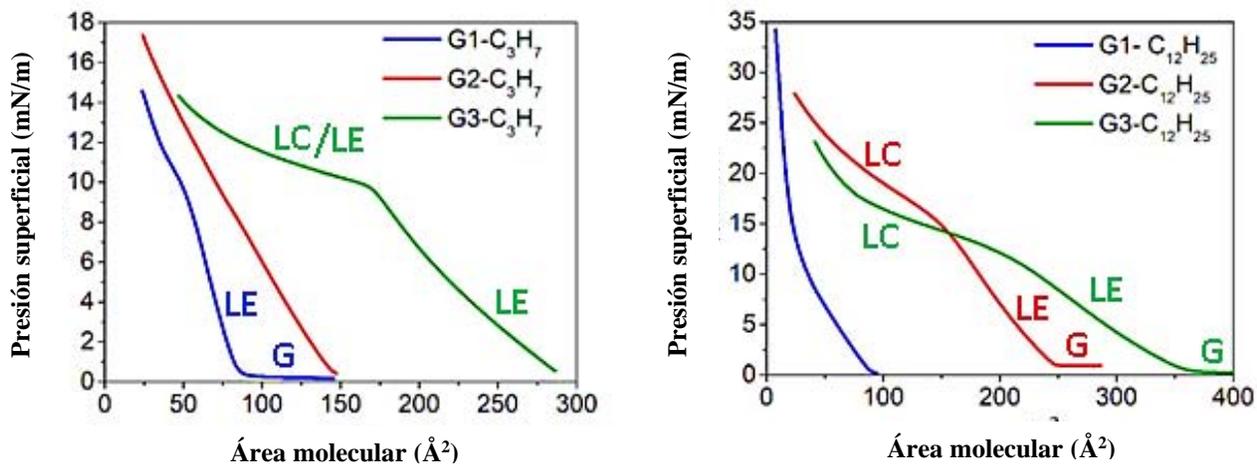


Figura 38. Isotermas Π -A de los dendrímeros de G1-G3 de C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$ a $25^\circ C$, siendo LE la fase de líquido expandido, LC la fase de líquido condensado y G la fase gas.

En la tabla 1, se resumen los datos tanto de área molecular como de las transiciones de fase gas (G), líquido expandido (LE) y líquido condensado (LC) de los derivados G1-R, G2-R y G3-R. En los casos de los dendrímeros de primera generación, G1- C_3H_7 y G1- $C_{12}H_{25}$, se observa que al extrapolar las áreas moleculares a cero (A_0), resultan áreas cercanas de 84 y $89 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, respectivamente, lo cual nos permite deducir que en la primera generación (G1) de ambos dendrímeros el arreglo molecular de las cadenas alquílicas C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$ se orienta verticalmente, sin que estos sustituyentes representen un impedimento estérico importante, cambio que se aprecia muy acentuado cuando se incrementa la generación del dendrímero.

En el cambio de G1 a G2, para el sustituyente C_3H_7 el área molecular se incrementa a 150 \AA^2 , y para el sustituyente de $C_{12}H_{25}$ el área es de 244 \AA^2 , este incremento en el área molecular se puede explicar como consecuencia de la repulsión atribuida directamente a la longitud de las cadenas alifáticas y por ende un impedimento estérico significativo. Asimismo, como es de esperarse al incrementar de G2 a G3 en ambos dendrímeros, para el sustituyente C_3H_7 el área molecular se incrementa a 289 \AA^2 , y para el sustituyente de $C_{12}H_{25}$ el área es de 340 \AA^2 .

Tabla 1. Datos de las isothermas de presión superficial vs área molecular (II-A) a 25°C de los derivados de OPV.

Compuesto	Área molecular (Å ²)	Transiciones de fase	Compuesto	Área molecular (Å ²)	Transiciones de fase
G1-C ₃ H ₇	84	G/LE/LC	G1-C ₁₂ H ₂₅	89	No observables
G2-C ₃ H ₇	150	No observables	G2-C ₁₂ H ₂₅	244	G/LE/LC
G3-C ₃ H ₇	289	LE/LC	G3-C ₁₂ H ₂₅	340	G/LE/LC

Estos cambios en el área molecular sugieren un incremento del impedimento estérico entre los grupos polares que se extienden de forma vertical al final de la estructura dendrímica, lo cual impide que se forme un empaquetamiento más ceñido de los dendrímeros al aumentar la generación, a pesar de que estos sustituyentes no polares siguen orientados verticalmente terminan ocupando una mayor área molecular.

Como parte de la caracterización de las películas Langmuir, se obtuvieron las imágenes de Microscopía de ángulo de Brewster (BAM) de los derivados de OPV de G1 a G3, las cuales nos brinda valiosa información sobre la superficie en la interfase agua-aire durante la formación de la monocapa a una presión superficial fija, seleccionada de acuerdo con las fases observadas de la isothermas (II-A) obtenidas previamente. Asimismo, con los resultados de las imágenes BAM, es posible decir que las monocapas se encuentran formadas por moléculas auto ensambladas debido a que se observaron las mismas imágenes BAM durante los ciclos de compresión-descompresión y también se puede ver cuando las monocapas han colapsado.

En la figura 38, se presentan las imágenes BAM de los derivados con -C₃H₇ como sustituyente, las cuales serán analizadas por generación del dendrímero. Para el derivado G1-C₃H₇, en el inciso a) se observa la monocapa al inicio del ensayo, donde las moléculas se encuentran distanciadas sobre la superficie de forma aleatoria (fase gas) y orientadas únicamente por las interacciones polares entre

el grupo hidroxilo y el agua, lo cual permite a la molécula extenderse de forma vertical sobre la superficie de esta, con zonas sin presencia del dendrímero (círculos). Al aumentar la presión superficial a 8 mN/m en el inciso b), se observa una monocapa distribuida de forma más uniforme, donde las moléculas se encuentran en fase de líquido expandido sin presencia de la fase gas. En el inciso c) a $\Pi = 14$ mN/m cerca de la presión de colapso, el área molecular es de 30 \AA^2 , lo que implica que el área molecular ha disminuido más de la mitad del área inicial y se observa la posible una ruptura en la monocapa (franja oscura), atribuible a un posible hundimiento de las moléculas debido a la repulsión no polar de las cadenas alifáticas.

Del derivado G2-C₃H₇, a $\Pi = 3$ mN/m como presión inicial, se observa como fase predominante la fase de líquido expandido, y una fase minoritaria lisa que puede ser un equilibrio de las moléculas en fase gas (figura 39d), es importante recalcar que de acuerdo con las isothermas (Π -A) de los derivados G2-C₃H₇ (figura 38), durante todo el ensayo las fases se encuentran en equilibrio, sin una transición de fase definida y se observa que las monocapas son poco homogéneas. A $\Pi = 10$ mN/m (figura 39e), el área molecular se ha comprimido a la mitad (75 \AA^2) del área inicial, la fase gas disminuye de forma significativa. Sin embargo, cerca de la presión de colapso a $\Pi = 15$ mN/m, donde se ha comprimido el área molecular a menos de un tercio, se observan rupturas en la monocapa que dejan ver espacios sin dendrímero (espacios oscuros), lo que supone un empaquetamiento poco ordenado (figura 39f).

A este punto es importante recalcar que de las tres generaciones de los dendrímeros G1-G3(-C₃H₇) sustituidos, la isoterma correspondiente al derivado G3-C₃H₇, es la que presenta una transferencia de fase más definida, y que de las imágenes BAM obtenidas son de las que se observan monocapas más homogéneas. En el derivado G3-C₃H₇ a $\Pi = 3$ mN/m (figura 39g), se observa la fase de líquido expandido, como una monocapa homogénea que cubre toda la superficie, la cual se mantiene constante al aumentar la presión superficial a $\Pi = 12$ mN/m (figura 39h) con una compresión del área molecular hasta 85 \AA^2 , donde predomina la fase de líquido condensado, y se observa que la monocapa formada mantiene su ordenamiento molecular, lo que nos permite concluir que existe un mejor ordenamiento para los dendrímeros de la tercera generación. A presión de colapso, a $\Pi = 14$

mN/m (figura 39i) se observa que, al aumentar la presión superficial se presenta un colapso en la monocapa por posible hundimiento al comprimir hasta un área de 55 \AA^2 (franja negra).

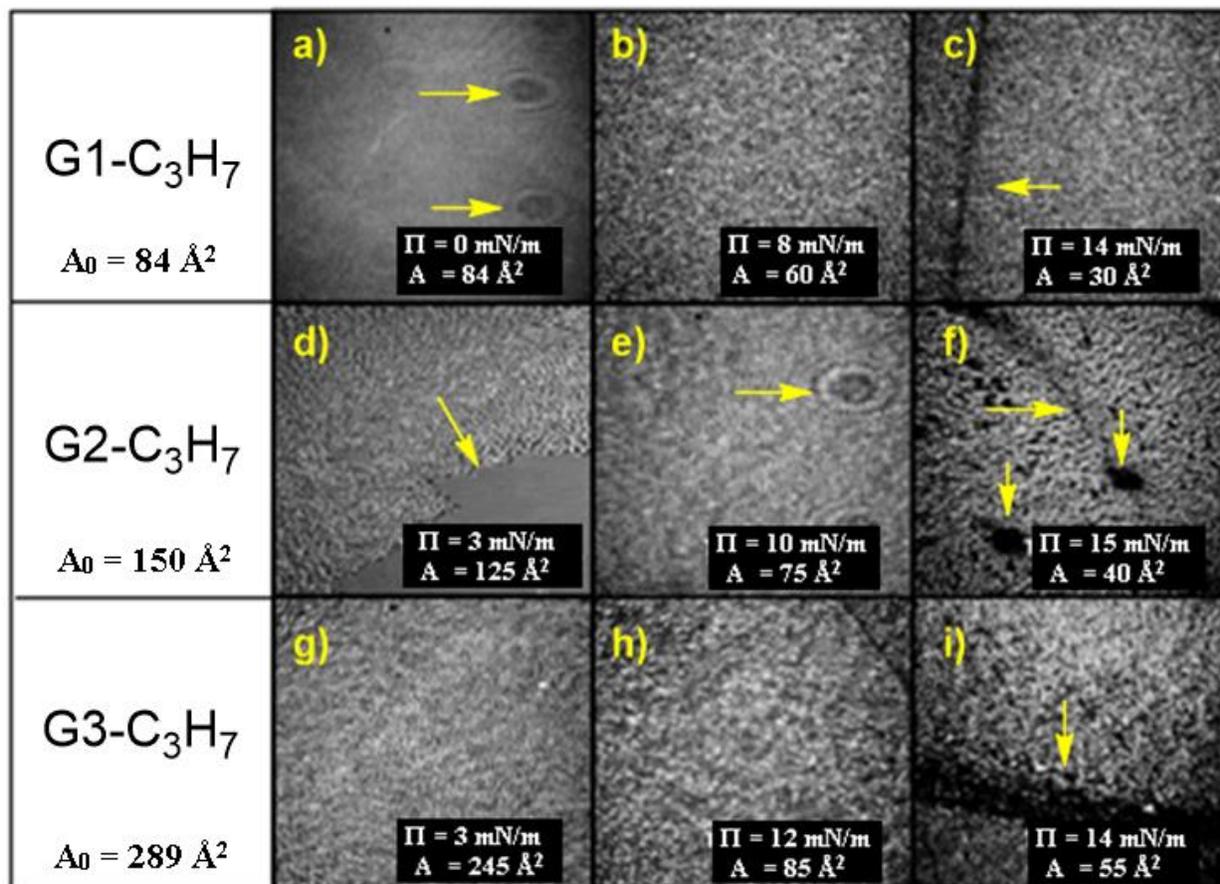


Figura 39. Imágenes BAM de las monocapas Langmuir de los derivados con -C₃H₇ como grupos no polares a 25°C.

En general, las imágenes BAM de los derivados de OPV con -C₃H₇ sustituidos, forman monocapas poco uniformes y con defectos atribuibles a las repulsiones de las cadenas alifáticas de los sustituyentes alílicos.

En la figura 40, se presentan las imágenes BAM de los derivados con -C₁₂H₂₅ como sustituyente, las cuales serán analizadas por generación del dendrímero. Para el derivado G1- C₁₂H₂₅, (Figura 40j) el área molecular de inicio (89 \AA^2) es muy similar al área de inicio (84 \AA^2) del derivado G1-C₃H₇ (figura 39a), sin embargo el comportamiento de la monocapa cambia drásticamente, al tener cadenas alifáticas de mayor longitud, se observa que la monocapa al inicio del ensayo, donde las

moléculas se encuentran distanciadas sobre la superficie de forma aleatoria a $\Pi = 0 \text{ mN/m}$ y orientadas únicamente por las interacciones polares entre el grupo hidroxilo y el agua, presenta un arreglo molecular ordenado, claramente derivado del aumento de las interacciones no polares de las cadenas alquílicas (franjas señaladas). Asimismo, se observa que al aumentar la presión superficial a 9 mN/m (Figura 40k), y comprimir el área superficial a 40 \AA^2 , se aprecia una monocapa distribuida de forma más uniforme pero menos lisa. A $\Pi = 20 \text{ mN/m}$ se logra comprimir la monocapa hasta un área de 10 \AA^2 (Figura 40l), lo que implica un entrelazamiento molecular muy efectivo como consecuencia de la suma de interacciones no polares que existen a lo largo de las cadenas alifáticas que en caso del derivado análogo G1-C₃H₇ sólo se llega hasta un área de 30 \AA^2 , a pesar de ello, la monocapa presenta rupturas y poca uniformidad (figura 39c).

Cabe señalar que, de los dendrímeros presentados, los derivados G2-C₁₂H₂₅ y G3-C₁₂H₂₅ presentan bien definidas las transiciones de fase observadas a partir de las isotermas de área molecular vs presión superficial (Figura 38). Del derivado G2-C₁₂H₂₅, se parte de un $A_0 = 244 \text{ \AA}^2$ (Figura 40m), casi 100 \AA^2 más que el A_0 de su análogo G1-C₃H₇ (Figura 40d), y presenta una monocapa homogénea lisa con ordenamientos sucesivos de los dendrímeros a $\Pi = 2 \text{ mN/m}$ como presión inicial en región de la isoterma correspondiente a la fase gas (Figura 40). A $\Pi = 15 \text{ mN/m}$ el área molecular se ha comprimido hasta 150 \AA^2 (Figura 40n), correspondiente a la fase de líquido expandido, donde se observa una monocapa homogénea, lisa y sin perturbaciones estructurales, por ende, los dendrímeros OPV G2-C₁₂H₂₅ presentan un arreglo molecular ordenado con las características ideales para la formación de las películas Langmuir-Blodgett. Al aumentar la presión superficial a 25 mN/m se llega a un área molecular de 40 \AA^2 , donde se observa una monocapa poco uniforme con ordenamientos moleculares sucesivos (franjas oscuras).

En el derivado G3-C₁₂H₂₅ a $\Pi = 0 \text{ mN/m}$ (Figura 40o), se observa una monocapa glomerular homogénea que cubre toda la superficie con un área inicial de 340 \AA^2 , en la fase gas, esta monocapa se mantiene constante al aumentar la presión superficial a $\Pi = 12 \text{ mN/m}$ en el inciso p) con una compresión del área molecular hasta 210 \AA^2 , en la región de la isoterma donde se da la transferencia de la fase de líquido expandido a la fase de líquido condensado (figura 38), y se observa que la monocapa formada mantiene su ordenamiento molecular, lo cual es consistente con el ordenamiento que presentan el dendrímero G3-C₃H₇. Al aumentar la presión superficial a $\Pi = 20 \text{ mN/m}$ en el

(Figura 40q) (presión de colapso), la monocapa presenta rupturas significativas (áreas negras) como posible hundimiento, ya que por compresión se obliga al acercamiento molecular hasta un área de 60 \AA^2 , incrementando de forma irreversible las fuerzas de repulsión (franja negra).

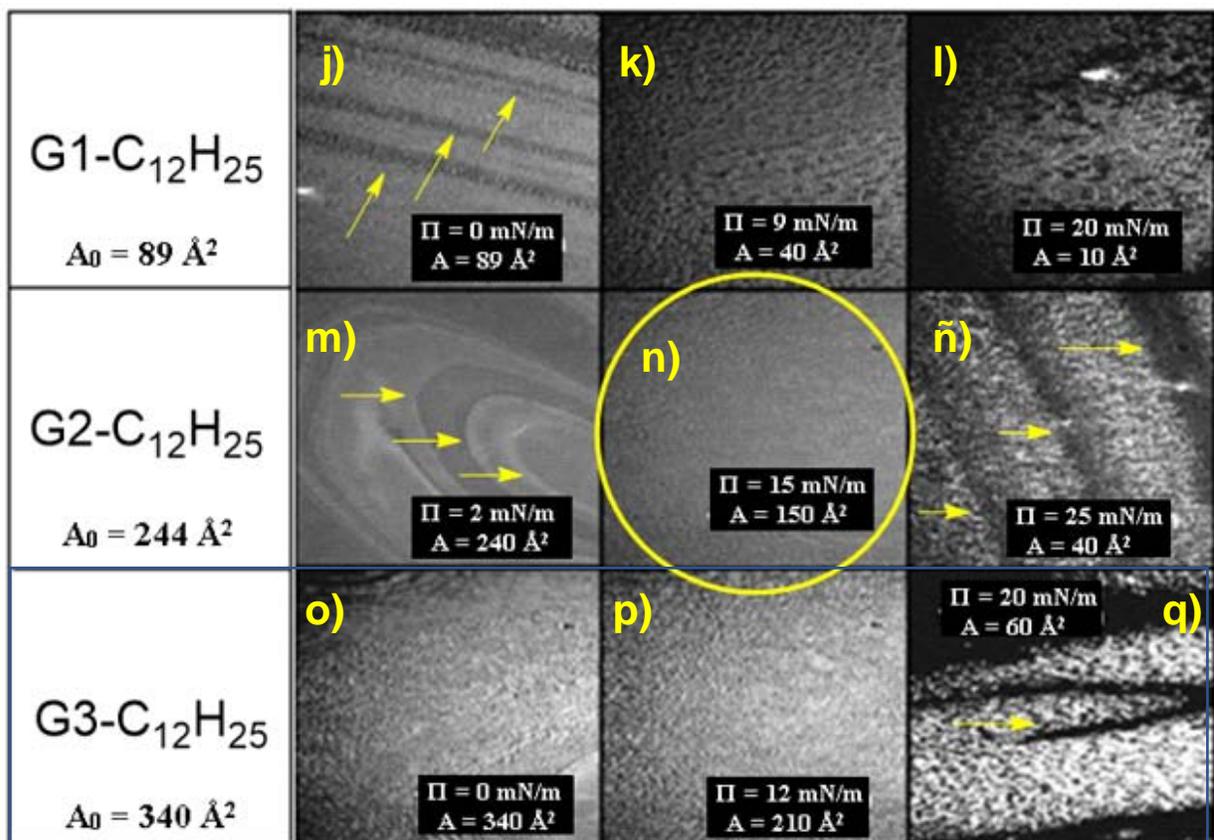


Figura 40. Imágenes BAM de los derivados de OPV -C₁₂H₂₅ sustituidos.

En general, las imágenes BAM de los derivados de OPV -C₁₂H₂₅ sustituidos, forman monocapas más lisas y homogéneas, en comparación a sus análogos -C₃H₇ sustituidos. El presentar cadenas alifáticas más largas, contribuye de forma significativa al arreglo molecular ordenado de las monocapas. Los resultados de las isothermas Π-A e imágenes BAM se utilizaron para determinar la presión ideal para llevar a cabo la transferencia de las monocapas a un sustrato sólido, tomando como antecedente directo las curvas de histéresis previamente reportadas por el grupo³. Teniendo en cuenta estos datos, las monocapas más lisas, estables, homogéneas y reproducibles se obtuvieron con los compuestos G2-C₁₂H₂₅.

6.2 Caracterización de las películas Langmuir-Blodgett.

Una vez realizada la caracterización de las películas Langmuir, se procedió a hacer la transferencia de las monocapas a un sustrato sólido mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. Para la selección del sustrato sólido, es necesario entender el arreglo molecular y la orientación que presentan las moléculas de los dendrímeros de oligo(fenilvinileno) con grupos hidroxilo como cabeza polar, independientemente de la generación del dendrímero, así como, de los sustituyentes alifáticos $R = -C_3H_7$, $-C_{12}H_{25}$ como grupos no polares en la interfase agua-aire.

En el proceso de formación de la monocapa Langmuir, una vez que se ha dispersado la disolución de OPV sobre la superficie del agua y que se ha permitido la evaporación del disolvente orgánico, las moléculas de OPV se orientan de forma natural hacia su arreglo más estable sobre la superficie de agua, incrementando las fuerzas de atracción y disminuyendo las fuerzas de repulsión de modo que la parte más polar (hidrofílica) de la molécula que viene siendo el grupo OH se acercará al agua para formar puentes de hidrógeno y las cadenas alifáticas, compuestas mayormente de enlaces C-H, que viene siendo la parte no polar (hidrofóbica) de la molécula se alejará lo más posible del agua, obligando así, a la molécula a interactuar por puente de hidrógeno con los grupos hidroxilo y alejando verticalmente en sentido opuesto a los grupos alquilo.

Teniendo en cuenta que las moléculas de OPV se orientan hacia el agua por la parte hidrofílica, es preciso que el material del soporte sólido tenga propiedades hidrofílicas, para llevar a cabo una transferencia efectiva de la monocapa, razón por la cual se utilizaron láminas de vidrio cubiertas de óxido de indio-estaño (ITO, por sus siglas en inglés) como soporte sólido hidrofílico. Para la obtención de las películas Langmuir-Blodgett, se llevó a cabo la transferencia de las monocapas Langmuir con una técnica de depósito tipo Z (de extracción vertical solamente), para formar un arreglo orientado cabeza-cola, a una presión superficial fija.

En la tabla 2, se resumen las condiciones de depósito para la formación de las películas LB y se publica: área molecular (Å^2), presión superficial (mN/m), radio de transferencia, y número de monocapas transferidas. La razón de transferencia (τ) es un parámetro que se utiliza para caracterizar el depósito de la película sobre el soporte sólido, descrito por Langmuir en la siguiente ecuación:

$$\tau = A_L / A_S$$

donde, A_L es la disminución en el área ocupada por la monocapa en la superficie del agua (a presión constante) y A_S es el área recubierta del sustrato sólido donde en un caso ideal la razón de transferencia de la monocapa al sustrato sólido es 1.

Tabla 2. Condiciones de depósito de las películas de Langmuir-Blodgett.

Compuesto	Radio de transferencia (τ)	Número de monocapas	Presión superficial (mN/m)	Área molecular (\AA^2)
G1-C ₃ H ₇	0.5	20	8	84
G2-C ₃ H ₇	0.6	20	10	150
G3-C ₃ H ₇	0.6	20	12	289
G1-C ₁₂ H ₂₅	0.6	20	9	89
G2-C ₁₂ H ₂₅	0.8	20	15	244
G3-C ₁₂ H ₂₅	0.7	20	12	340

De acuerdo con las imágenes BAM de las películas Langmuir publicadas en la sección 6.1, se puede determinar que la presión superficial adecuada para llevar a cabo la transferencia de las monocapas más estables de los derivados de OPV, corresponde a la segunda columna de las figuras 4 y 5 para todos los casos, donde las monocapas se aprecian más homogéneas. Si correlacionamos la generación del dendrímero con el radio de transferencia para la formación de las películas Langmuir-Blodgett, se aprecia que τ aumenta de 0.5 a 0.6 para los derivados con -C₃H₇ de G1 a G2, pero este valor ya no mejora al aumentar a G3. Sin embargo, en el caso de los derivados -C₁₂H₂₅, τ aumenta de 0.6 a 0.8 de G1 a G2, y vuelve a disminuir para G3 a 0.7. Es evidente que, al aumentar el número de carbonos en la cadena hidrocarbonada, las monocapas de estos dendrímeros de OPV se transfieren al sustrato sólido de forma más eficiente, concluyendo que el derivado G2-C₁₂H₂₅, es el que presenta el mejor resultado para película LB.

6.3 Caracterización estructural y morfológica de las películas LB y SC.

Para observar las características estructurales y morfológicas de las películas durante el proceso de depósito, se prepararon películas de los derivados G2-C₁₂H₂₅, por la técnica de Langmuir-Blodgett y de manera comparativa con la técnica de Spin-Coating (SC), cuyo procedimiento se explicó a detalle en la sección 5.3 y 5.6. La caracterización superficial se llevó a cabo con estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

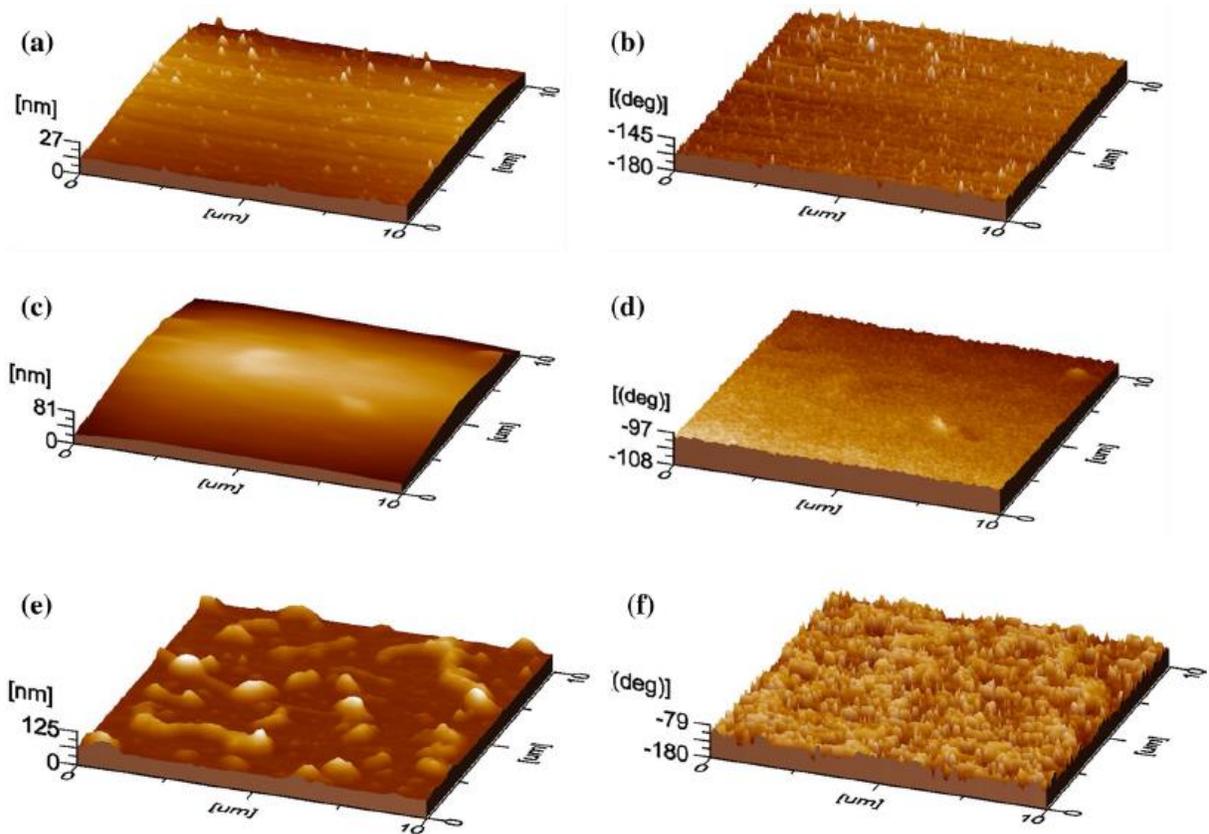


Figura 41. Imágenes AFM en magnitud (a, c y e) y en fase (b, d y f) de 1 a 10 películas LB y SC.

En las figuras 41a, 41c y 41e se muestran las micrografías obtenidas mediante AFM de la topografía en magnitud de las películas obtenidas por la técnica LB, 41a y 41c corresponden a 1 y 10 capas, mientras que 41e corresponde a una capa obtenida por la técnica de SC. Al comparar la superficie de una capa por LB (41a) con la monocapa por SC (41e) se puede observar que esta última, exhibe

una superficie rugosa con algunas irregularidades además de ser sustancialmente más gruesa (125 nm).

Por otra parte, en la figura 41, se muestran las imágenes SEM para 1 y 10 capas LB y una capa SC (41a-41c respectivamente). Estas imágenes muestran el aspecto homogéneo de las monocapas incluso con 10 monocapas LB mientras que la película obtenida por SC muestra un plegamiento en su superficie lo que es de esperar cuando se utilizan otras técnicas para la preparación de las monocapas. Estos resultados muestran que las películas obtenidas por LB exhiben un aspecto homogéneo y uniforme a lo largo de su superficie.

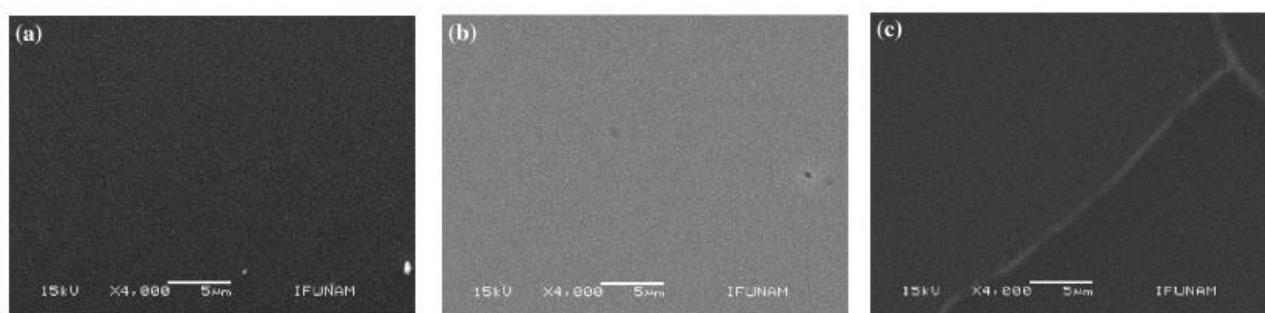


Figura 42. Imágenes SEM de a) 1 película LB, b) 10 películas LB y c) película SC.

6.4 Cálculos computacionales.

Para poder estimar las propiedades electrónicas de los derivados de OPV, se llevó a cabo el estudio teórico por métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para realizar el cálculo de la densidad electrónica mediante metodología DFT conceptual se optimizaron las geometrías y comprobando la presencia de mínimos locales sin ninguna frecuencia imaginaria, se realizó el cálculo de frecuencias con lo que, además de la energía y propiedades electrónicas del sistema, se calcularon los orbitales moleculares frontera, HOMO y LUMO, con lo que se realizó el cálculo de la diferencia energética (ΔE) entre dichos orbitales. Los valores de ΔE para todos los compuestos son aproximadamente de 2 eV.

La diferencia de energías que se observa puede ser atribuido a la conjugación del sistema, al respecto, se sabe que la conjugación y la presencia de átomos de oxígeno acorta la diferencia de energía haciendo más factible el tipo de transiciones necesarias para exhibir mejores propiedades optoelectrónicas. Se puede observar que la longitud de las cadenas terminales no afecta el intervalo de banda de forma sustancial, esto debido a que las cadenas alifáticas no tienen electrones π y, por lo tanto, el intervalo de banda casi no varía para cada par de compuestos de la misma generación, pero distintas longitudes en la cadena alifática.

Este resultado es la principal razón para no seguir sintetizando generaciones más largas de derivados de OPV y contraponen la hipótesis que a una generación más larga, menor es el intervalo de banda. Así pues, el compuesto más adecuado para poder fabricar un OLED resulta ser el G2-C₁₂H₂₅ debido a que forma la mejor película Langmuir-Blodgett y presenta un intervalo de banda similar a los otros compuestos de las demás generaciones (tabla 2).

Tabla 3. Cálculos computacionales de orbitales HOMO-LUMO.

	Compuesto	HOMO (Ha)	LUMO (Ha)	ΔE (Ha)	ΔE (eV)
BLYP	G1-C₃H₇	-0.154910	-0.084755	0.070155	1.909015496
	G2-C₃H₇	-0.163655	-0.086078	0.077577	2.110978478
	G3-C₃H₇	-0.156243	-0.081440	0.074803	2.035494065
	G1-C₁₂H₂₅	-0.166925	-0.089087	0.077838	2.118080652
	G2-C₁₂H₂₅	-0.161598	-0.081395	0.080203	2.182435604
	G3-C₁₂H₂₅	-0.153241	-0.079933	0.073308	1.994813028
PWC	G1-C₃H₇	-0.166276	-0.096219	0.070057	1.906348779
	G2-C₃H₇	-0.175632	-0.096588	0.079044	2.150897596
	G3-C₃H₇	-0.169161	-0.095064	0.074097	2.016282819
	G1-C₁₂H₂₅	-0.181795	-0.103365	0.078430	2.134189799

6.5 Espectroscopía de UV/Visible.

Una vez obtenida la película LB del derivado G2-C₁₂H₂₅, se procedió a evaluar el efecto de la absorbancia en función del número de capas transferidas al sustrato ITO. Para ello, se prepararon las películas LB del derivado de OPV G2-C₁₂H₂₅, con 10, 20 y 30 monocapas y se midió la absorbancia del sustrato sólido de vidrio-ITO sin películas, como blanco. Las películas LB del OPV G2-C₁₂H₂₅, presentan un máximo de absorción en 282 nm, normalmente atribuido a transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ para cromóforos con átomos de oxígeno presentes en la molécula, como es nuestro caso de los dendrímeros de oligo(fenilenvinileno) con bencil-éter, asimismo el porcentaje de absorbancia va aumentando en función del número de capas LB, de tal manera que para 10 capas es de 12.5%, para 20 es de 15% y para 30 de 30% (figura 43a). La relación que guarda el número de monocapas de las películas LB, con respecto a, el porcentaje de absorción máximo a 282nm, es lineal con un factor de correlación $r^2 = 0.98$ (figura 43b).

En la figura 44, se muestran traslapados los espectros de absorción del derivado G2-C₁₂H₂₅ en disolución de CH₂Cl₂ (color azul) y en película LB con 30 capas (color negro). En el espectro de absorción de la disolución, se observan tres máximos de absorción correspondientes a distintas transiciones electrónicas, una banda de absorción de alta energía a 230 nm ($n \rightarrow \pi^*$), una de 340 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), y una banda de baja energía a 415 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), mientras que en el espectro de absorción del sustrato con 30 capas LB, presenta sólo un máximo de absorción a 282nm, correspondiente a transiciones electrónicas fundamentalmente $n \rightarrow \pi^*$.

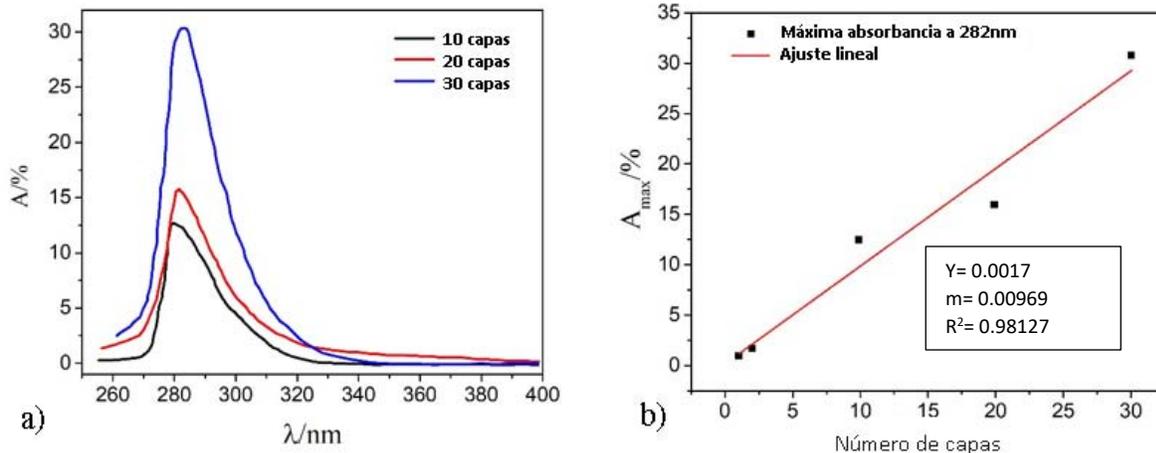


Figura 43. Porcentaje de absorbancia (A) vs longitud de onda (λ) de $G2-C_{12}H_{25}$ y su b) Regresión lineal de máximo de absorbancia (A_{max}) vs número de capas.

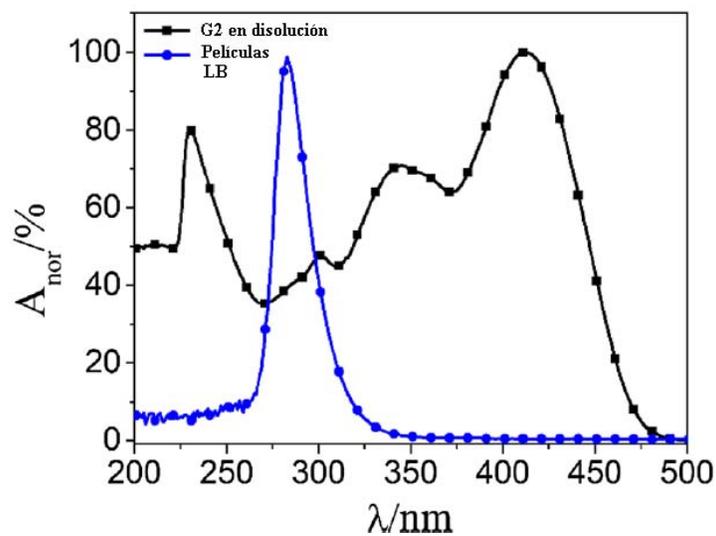


Figura 44. Espectro de absorbancia (A) vs longitud de onda (λ) para $G2-C_{12}H_{25}$, en disolución de CH_2Cl_2 (color azul) y en película LB con 30 monocapas (color negro).

6.6 Propiedades de emisión.

En la figura 45, se observa el espectro de emisión obtenido para la película LB del compuesto $G2-C_{12}H_{25}$, de dicho espectro se puede apreciar un máximo de emisión en 505 nm que corresponde a un color de emisión verde-amarillo, si se observa el espectro de absorción de la figura 44, este

muestra un máximo a 282 nm y, con ambos espectros, es posible calcular el desplazamiento de Stokes que resultó de 223 nm. Para este tipo de aplicaciones son deseables largos desplazamientos de Stokes lo que indica que esta arquitectura basada en películas LB permitiría implementar estructuras útiles para el diseño de OLEDs. Por esta razón, se llevó a cabo la preparación de los dispositivos tipo OLED, utilizando las películas Langmuir-Blodgett de G2-C₁₂H₂₅ de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 5.7. Los electrodos ITO fueron polarizados positivamente mientras que los electrodos de aluminio se conectaron a la tierra.

En la figura 46a, se muestran las curvas de densidad de corriente vs. voltaje del dispositivo y se aprecia que las tres curvas son, como se esperaba, monótonicamente crecientes. También, se observa que el dispositivo que circula la mayor densidad de corriente es aquel que se formó con 20 capas, en comparación con el dispositivo hecho por medio de spin coating. Se atribuye esta diferencia al grosor de la región activa del dispositivo, es decir, el dispositivo formado con 20 películas LB tiene un menor espesor y, aquel otro formado por spin coating, tiene un mayor espesor. Es importante notar que alrededor de los 5 V, en ambos dispositivos hechos con la técnica de LB, se observó un cambio significativo en la pendiente de las curvas, por esta razón se eligió este voltaje para polarizar estos dos dispositivos.

Además, se sabe de ensayos previos con películas preparadas por SC que la superficie no es homogénea, el grosor de las películas es mayor y, por tanto, su conductividad es menor. Por esta razón, se observó que es necesaria una mayor diferencia de potencial para obtener intensidades de corriente equivalentes a aquellas obtenidas para los dispositivos hechos con películas LB, tal como se observa en la tabla 3, en la que el dispositivo de 30 capas depositadas por la técnica de LB se polarizó con sólo 5 V para producir una respuesta semejante, comparando el dispositivo preparado la película obtenida por SC en el que la diferencia de potencial es menor tal como se aprecia en la figura 46b, sin embargo, el tiempo de vida de la emisión se aproxima mucho a los 60 minutos lo que se explica por la homogeneidad y grosor de las películas de LB.

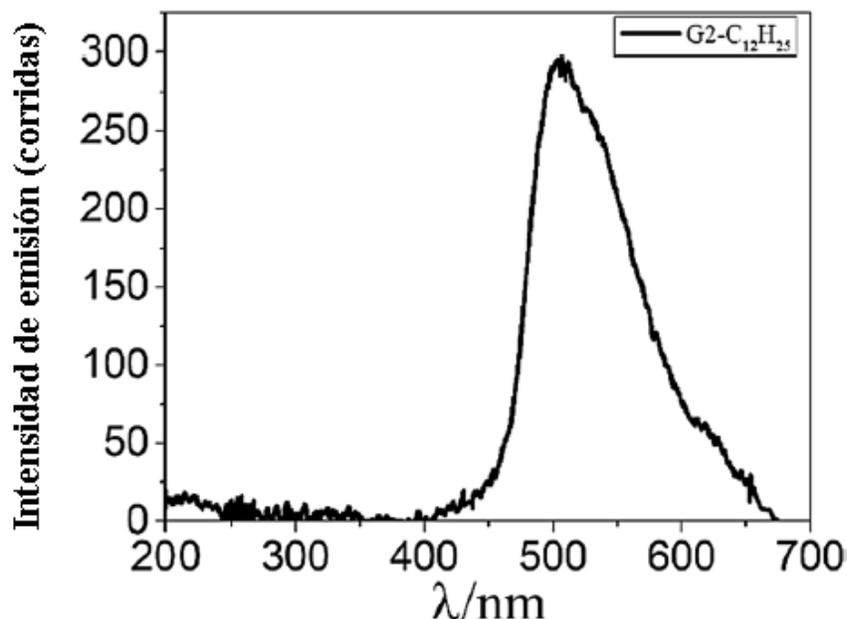


Figura 45. Espectro de emisión de la película LB con 30 monocapas de G2-C₁₂H₂₅.

Tabla 3. Propiedades de los dispositivos tipo OLED fabricados con las películas LB y SC de G2-C₁₂H₂₅.

Compuesto	Número de capas	Voltaje del OLED (V)	Intensidad de corriente (A)	Tiempo de vida (minutos)
G2-C ₁₂ H ₂₅ LB	20	5	0.05	20
G2-C ₁₂ H ₂₅ LB	30	5	0.02	55
G2-C ₁₂ H ₂₅ SC	3	9	0.02	60

Los menores tiempos de vida para los dispositivos fabricados por LB se debe a en que el calor disipado durante la conducción degenera el arreglo de las capas activas; así pues, al incrementar el número de capas a 30 la resistencia eléctrica se incrementa debido al menor número de portadores de carga que pueden pasar a través de la película debido a la pérdida energía asociada al paso de la carga por grandes distancias de conductor. La densidad de corriente decrece y el calor disipado disminuye en comparación al derivado con 20 capas de LB, este hecho puede explicar el mayor tiempo de vida del OLED con 30 capas.

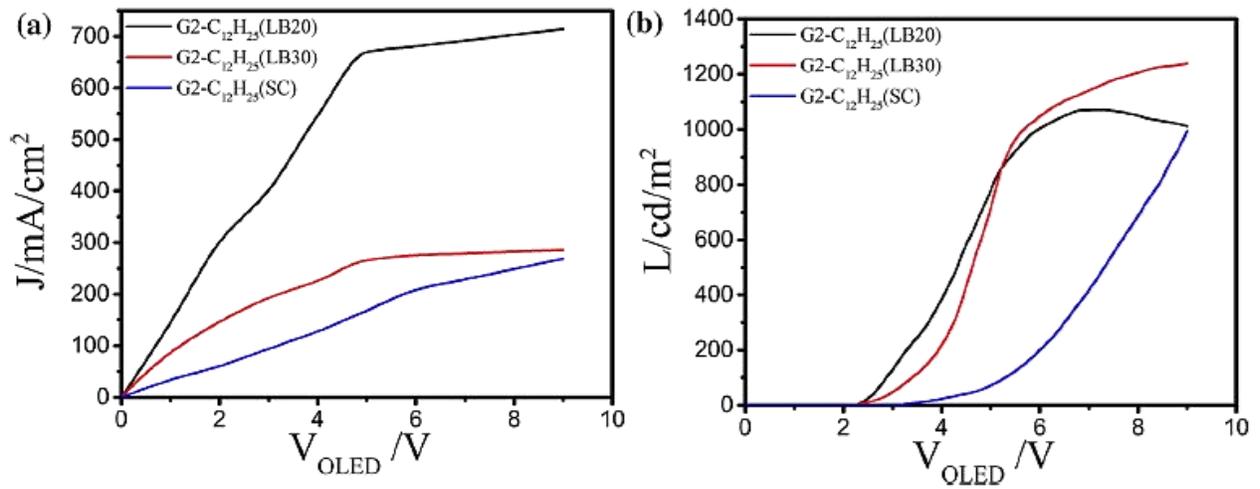


Figura 46. a) Densidad de corriente (J) vs Voltaje de conducción (V_{OLED}) y b) Luminancia (L) vs Voltaje de conducción (V_{OLED}) Para las películas LB y SC de los dispositivos ITO/G2-C₁₂H₂₃/InGa/Al.

7 Conclusiones

En el presente trabajo se demostró que los dendrímeros de oligofenilvinilenos (OPV) que contienen un grupo hidroxilo en un extremo como grupo hidrofílico y dendrones de poli(benciléter) con cadenas alifáticas de tamaño C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$, como grupo hidrofóbico, son capaces de formar monocapas de Langmuir estables caracterizadas por isothermas de Langmuir y curvas de histéresis en la interfase agua-aire, y se estandarizaron las condiciones para la formación de estas. Aunque los dendrímeros OPV utilizados con cadenas alifáticas de tamaño C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$ son estables en general para la formación de películas, existe una estabilidad mayor para aquellos sustituyentes del tipo $C_{12}H_{25}$, ya que al aumentar las interacciones de van der Waals de los grupos metileno, éstas obligan a las moléculas a un arreglo supramolecular definido.

Se llevó a cabo la transferencia de las películas Langmuir a un sustrato sólido de vidrio ITO, utilizando un depósito tipo Z para la formación de las películas Langmuir-Blodgett (LB), la cual se llevó a cabo para las diferentes generaciones de dendrímeros OPV, encontrando que las mejores películas se obtienen para el compuesto G2- $C_{12}H_{25}$, logrando depositar hasta 30 capas LB, las cuales se caracterizaron por Microscopía de Ángulo de Brewster y Microscopía Electrónica de Barrido. Mediante AFM y SEM se puede apreciar que las películas obtenidas mediante LB son homogéneas y no presentan rugosidades ni pliegues a diferencia de la película obtenida por SC.

En el espectro de emisión obtenido para la película LB del compuesto G2- $C_{12}H_{25}$, se puede apreciar un máximo de emisión en 505 nm que corresponde a un color de emisión verde-amarillo, mientras que el espectro de absorción muestra un máximo a 282 nm a partir de esta información se determinó el desplazamiento de Stokes que resultó de 223 nm.

Se construyeron dispositivos OLEDs a través del depósito de películas LB de 20 y 30 capas y a través de películas SC que usan una aleación metálica para formar el electrodo para aplicar el voltaje de activación. Observamos que se requieren al menos 20 capas para evitar un cortocircuito entre ambos electrodos debido a que la película es demasiado delgada. Todos estos dispositivos emitieron luz a la misma longitud de onda (pico a 505 nm) pero el OLED LB con 20 capas mostró la vida útil más corta y la mayor densidad de corriente. Los OLED LB con 30 capas tienen una polarización de voltaje más baja y una mejor luminancia que el OLED de película SC. La razón del mejor rendimiento del OLED LB con 30 capas en comparación con el OLED de película SC podría ser

que la técnica LB produce películas más homogéneas y uniformes con orientación molecular específica, sin embargo, se obtuvo una eficiencia relativamente baja que invita a investigar sobre la optimización de estos OLEDs que utilizan matrices de múltiples capas para mejorar el transporte del portador de carga en el OLED.

Se llevó a cabo el estudio teórico por métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para determinar los orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO y con las energías se calculó la diferencia energética (DE) entre dichos orbitales. Los valores de DE para todos los compuestos son aproximadamente de 2 eV, por lo que se puede concluir que las propiedades electrónicas son las de un material semiconductor.

Se comparó el comportamiento electrónico de los derivados de OPV utilizando películas LB y SC, de lo cual se pudo observar que los dispositivos del tipo OLED de 20 y 30 capas requieren un voltaje de 5 V, mientras que los dispositivos del tipo OLED de 3 capas requieren 9 V. Asimismo, el tiempo de vida media de los dispositivos OLED con películas LB es menor que los de SC, lo cual puede atribuirse a que el calor disipado durante la conducción degenera el arreglo de las capas activas; así pues, al incrementar el número de capas a 30 la resistencia eléctrica se incrementa debido al menor número de portadores de carga que pueden pasar a través de la película debido a la pérdida de energía asociada al paso de la carga por grandes distancias de semiconductor.

8 Referencias

- (1) Vilbrandt, N.; Gassmann, A.; Von Seggern, H.; Rehahn, M. Blue-Greenish Electroluminescent Poly(p-Phenylenevinylene) Developed for Organic Light-Emitting Diode Applications. *Macromolecules* **2016**, *49*, 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01249>.
- (2) Arias-Marin, E.; Arnault, J. C.; Guillon, D.; Maillou, T.; Le Moigne, J.; Geffroy, B.; Nunzi, J. M. Amphiphilic Phenylene-Ethynylene Oligomers in Langmuir-Blodgett Films. Self-Assembling Multilayers for Electroluminescent Devices. *Langmuir* **2000**, *16*, 4309–4318. <https://doi.org/10.1021/la991313e>.
- (3) Barrientos, H.; Arias, E.; Moggio, I.; Romero, J.; Rodríguez, O.; Giorgetti, E.; Rosso, T. Del. Dodecanoxy-Phenylethynylene Oligomers for Light Emitting Diodes. *Synth. Met.* **2004**, *147*, 267–270. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.06.028>.
- (4) Fréchet, J. M. J. Functional Polymers and Dendrimers: Reactivity, Molecular Architecture, and Interfacial Energy. *Science (80-.)*. **1994**, *263* (5154), 1710–1715. <https://doi.org/10.1126/science.8134834>.
- (5) Yang, Y.; Zheng, Y.; Cao, W.; Titov, A.; Hyvonen, J.; Manders, J. R.; Xue, J.; Holloway, P. H.; Qian, L. High-Efficiency Light-Emitting Devices Based on Quantum Dots with Tailored Nanostructures. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 259–266. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.36>.
- (6) Lee, J.; Lee, J. I.; Chu, H. Y. Investigation of Double Emissive Layer Structures on Phosphorescent Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1460–1463. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.03.026>.
- (7) Wang, S.; Oldham, W. J.; Hudack, R. A.; Bazan, G. C. Synthesis, Morphology, and Optical Properties of Tetrahedral Oligo(Phenylenevinylene) Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (24), 5695–5709. <https://doi.org/10.1021/ja992924w>.
- (8) Praveen, V. K.; Ranjith, C.; Bandini, E.; Ajayaghosh, A.; Armaroli, N. Oligo(Phenylenevinylene) Hybrids and Self-Assemblies: Versatile Materials for Excitation Energy Transfer. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4222–4242. <https://doi.org/10.1039/c3cs60406c>.
- (9) De, J.; Gupta, S. P.; Sudheendran Swayamprabha, S.; Dubey, D. K.; Bala, I.; Sarkar, I.; Dey, G.; Jou, J. H.; Ghosh, S.; Pal, S. K. Blue Luminescent Organic Light Emitting Diode Devices of a New Class of Star-Shaped Columnar Mesogens Exhibiting π - π Driven Supergelation. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 23659–23674. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05811>.
- (10) Shirota, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (1), 1–25. <https://doi.org/10.1039/a908130e>.
- (11) Vollhardt, Peter; Schore, N. *Organic Chemistry: Structure and Function*, 6th Ed.; W.H. Freeman, 2011.
- (12) Kobayashi, T.; Naito, H. Optical Properties of Organic Semiconductors. *Optical Properties of*

- Materials and Their Applications*. December 23, 2019, pp 295–321.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119506003.ch11>.
- (13) Singh, J. *Optical Properties of Materials and Their Applications*, 2nd. Editi.; Capper, Peter, Willoughby, Arthur, Kasap, S., Ed.; Wiley, 2020.
- (14) Concepts. *Supramolecular Chemistry*. January 9, 2009, pp 1–48.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470740880.ch1>.
- (15) Hunter, C. a; Sanders, J. K. M. The Nature of Pi-Pi Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5525–5534.
- (16) Shirota, Y.; Kageyama, H. Organic Materials for Optoelectronic Applications: Overview. In *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*; Elsevier, 2019; pp 3–42.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102284-9.00001-2>.
- (17) Yacobi, B. G. *Semiconductor Materials*, 1st Ed.; Springer US, 2003.
<https://doi.org/10.1007/b105378>.
- (18) Wu, X.; S. Kulkarni, J.; Collins, G.; Petkov, N.; Alméjija, D.; J. Boland, J.; Erts, D.; D. Holmes, J. Synthesis and Electrical and Mechanical Properties of Silicon and Germanium Nanowires. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (19), 5954–5967. <https://doi.org/10.1021/cm801104s>.
- (19) Winnacker, A. Semiisolierendes Galliumarsenid Und Indiumphosphid. *Phys. Blätter* **1990**, *46* (6), 185–187. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/phbl.19900460608>.
- (20) Schneider, J. A.; Perepichka, D. F. 1. Design Principles for Organic Semiconductors; van de Ven, T., Soldera, A., Eds.; De Gruyter, 2020; pp 1–50. <https://doi.org/doi:10.1515/9783110537734-001>.
- (21) Bronstein, H.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; McCulloch, I. The Role of Chemical Design in the Performance of Organic Semiconductors. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4* (2), 66–77.
<https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9>.
- (22) Akamatu, H.; Nagamatsu, K. A New Suggestion for a Model Representing the Structure of Carbon Black. *J. Colloid Sci.* **1947**, *2*, 593–598. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(47\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(47)90059-7).
- (23) Akamatu, H.; Inokuchi, H. On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 810–811. <https://doi.org/10.1063/1.1747780>.
- (24) Inokuchi, H. The Electrical Conductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1951**, *27*, 22. <https://doi.org/10.1246/bcsj.24.222>.
- (25) Inokuchi, H. The Discovery of Organic Semiconductors. Its Light and Shadow. *Org. Electron.* **2006**, *7* (2), 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.12.007>.
- (26) Eley, D. D. Phthalocyanines as Semiconductors. *Nature* **1948**, *162* (4125), 819.
<https://doi.org/10.1038/162819a0>.
- (27) Vartanyan, A. Semiconductor Properties of Organic Dyes. 1. Phthalocyanines. *Zhurnal Fiz. Khimii*

- 1948, 22, 769–782.
- (28) Wang, J.; Pan, L.; Zhou, X.; Jia, K.; Liu, X. Dendritic Copper Phthalocyanine with Aggregation Induced Blue Emission and Solid-State Fluorescence. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 660, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.006>.
- (29) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042–2043. <https://doi.org/10.1063/1.1733929>.
- (30) Helfrich, W.; Schneider, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14 (7), 229–231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.14.229>.
- (31) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
- (32) Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27 (2), L269–L271. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L269>.
- (33) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. Blue Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56 (9), 799–801. <https://doi.org/10.1063/1.103177>.
- (34) Cui, J.; Huang, Q.; C. G. Veinot, J.; Yan, H.; Wang, Q.; R. Hutchison, G.; G. Richter, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; J. Marks, T. Anode Interfacial Engineering Approaches to Enhancing Anode/Hole Transport Layer Interfacial Stability and Charge Injection Efficiency in Organic Light-Emitting Diodes. *Langmuir* **2002**, 18 (25), 9958–9970. <https://doi.org/10.1021/la020481v>.
- (35) Domercq, B.; Grasso, C.; Maldonado, J.-L.; Halik, M.; Barlow, S.; R. Marder, S.; Kippelen, B. Electron-Transport Properties and Use in Organic Light-Emitting Diodes of a Bis(Dioxaborine)Fluorene Derivative. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (25), 8647–8651. <https://doi.org/10.1021/jp036779r>.
- (36) Mitschke, U.; Bäuerle, P. The Electroluminescence of Organic Materials. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471–1507. <https://doi.org/10.1039/a908713c>.
- (37) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Benzobis(1,2,5-Thiadiazole) and Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (25), 6791–6792. <https://doi.org/10.1021/ja00130a024>.
- (38) Gupta, Mandeep Kumar; Gupta, N. *Advanced Semiconducting Materials and Devices*, 1st ed.; Springer International Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19758-6>.
- (39) Torrent, M. M.; Rovira, C. Novel Small Molecules for Organic Field-Effect Transistors: Towards Processability and High Performancens. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (4), 827–838. <https://doi.org/10.1039/b614393h>.
- (40) Wu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. π -Conjugated Molecules with Fused Rings for Organic Field-Effect

- Transistors: Design, Synthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1489–1502.
<https://doi.org/10.1039/b813123f>.
- (41) Song, Y.; Di, C. A.; Wei, Z.; Zhao, T.; Xu, W.; Liu, Y.; Zhang, D.; Zhu, D. Synthesis, Characterization, and Field-Effect Transistor Properties of Carbazolenevinylene Oligomers: From Linear to Cyclic Architectures. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (15), 4731–4740.
<https://doi.org/10.1002/chem.200800008>.
- (42) Sun, Y.; Xiao, K.; Liu, Y.; Wang, J.; Pei, J.; Yu, G.; Zhu, D. Oligothiophene-Functionalized Truxene: Star-Shaped Compounds for Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (5), 818–822. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400380>.
- (43) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (26), 8138–8140. <https://doi.org/10.1021/ja0476258>.
- (44) Steed, Jonathan W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed.; Wiley, 2009.
- (45) Ariga, K.; Kunitake, T. *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications: Advanced Textbook*, 1st ed.; Springer, 2006. <https://doi.org/10.1007/b137036>.
- (46) Dos Santos, L. H. R. Applications of Charge-Density Analysis to the Rational Design of Molecular Materials: A Mini Review on How to Engineer Optical or Magnetic Crystals. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1203*, 127431. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127431>.
- (47) Wang, Y.; Gong, Q.; Miao, Q. Structured and Functionalized Organic Semiconductors for Chemical and Biological Sensors Based on Organic Field Effect Transistors †. *Mater. Chem. Front* **2020**, *4*, 3505. <https://doi.org/10.1039/d0qm00202j>.
- (48) Sauvage, Jean-Pierre; Gaspard, P. *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*, 1st ed.; Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527632817>.
- (49) Baldo, M.; Deutsch, M.; Burrows, P.; Gossenberger, H.; Gerstenberg, M.; Ban, V.; Forrest, S. Organic Vapor Phase Deposition. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (18), 1505–1514.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199812\)10:18<1505::AID-ADMA1505>3.0.CO;2-G](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199812)10:18<1505::AID-ADMA1505>3.0.CO;2-G).
- (50) Tammelin, T.; Abburi, R.; Gestranus, M.; Laine, C.; Setälä, H.; Österberg, M. Correlation between Cellulose Thin Film Supramolecular Structures and Interactions with Water. *Soft Matter* **2015**, *11* (21), 4273–4282. <https://doi.org/10.1039/C5SM00374A>.
- (51) Sit, W.-Y.; Cheung, S. H.; Chan, C. Y. H.; Tsung, K. K.; Tsang, S. W.; So, S. K. Probing Bulk Transport, Interfacial Disorders, and Molecular Orientations of Amorphous Semiconductors in a Thin-Film Transistor Configuration. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2* (3), 1500273.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aelm.201500273>.

- (52) Watanabe, Y.; Sasabe, H.; Kido, J. Review of Molecular Engineering for Horizontal Molecular Orientation in Organic Light-Emitting Devices. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92* (3), 716–728. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180336>.
- (53) Rajagopal, A.; Wu, C. I.; Kahn, A. Energy Level Offset at Organic Semiconductor Heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (5), 2649–2655. <https://doi.org/10.1063/1.367027>.
- (54) Batchelor, D. R.; Aygül, U.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Insight into the Orientation of LBG Polymer Films by XANES Experiment and Calculation. *Eur. Polym. J.* **2016**, *81*, 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.005>.
- (55) Lifshitz, Y.; Upcher, A.; Shusterman, O.; Horovitz, B.; Berman, A.; Golan, Y. Phase Transition Kinetics in Langmuir and Spin-Coated Polydiacetylene Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (3), 713–722. <https://doi.org/10.1039/B915527A>.
- (56) Natori, I.; Natori, S.; Sekikawa, H.; Sato, H. Synthesis of Soluble Poly(Para-Phenylene) with a Long Polymer Chain: Characteristics of Regioregular Poly(1,4-Phenylene). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (15), 5223–5231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.22851>.
- (57) S. Precup-Blaga, F.; C. Garcia-Martinez, J.; P. H. J. Schenning, A.; W. Meijer, E. Highly Emissive Supramolecular Oligo(p-Phenylene Vinylene) Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (42), 12953–12960. <https://doi.org/10.1021/ja0211050>.
- (58) A. Osaheni, J.; A. Jenekhe, S.; Vanherzeele, H.; S. Meth, J.; Sun, Y.; G. MacDiarmid, A. Nonlinear Optical Properties of Polyanilines and Derivatives. *J. Phys. Chem.* **2002**, *96* (7), 2830–2836. <https://doi.org/10.1021/j100186a010>.
- (59) Gustafsson, J. C.; Inganäs, O.; Andersson, A. M. Conductive Polyheterocycles as Electrode Materials in Solid State Electrochromic Devices. *Synth. Met.* **1994**, *62* (1), 17–21. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90193-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)90193-7).
- (60) Yeong Na, J.; Kang, B.; Hun Sin, D.; Cho, K.; Don Park, Y. Understanding Solidification of Polythiophene Thin Films during Spin-Coating: Effects of Spin-Coating Time and Processing Additives OPEN. **2015**. <https://doi.org/10.1038/srep13288>.
- (61) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>.
- (62) Seoul, C.; Kang, J. I.; Mah, S. II; Lee, C. H. Preparation of Light-Emitting Devices with Poly(p-Phenylenevinylene): Effects of Thermal Elimination Conditions and Polymer Layer Thickness on Device Performance. *Synth. Met.* **1999**, *99* (1), 35–43. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(98\)00197-0](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(98)00197-0).

- (63) Morgado, J.; Cacialli, F.; Grüner, J.; Greenham, N. C.; Friend, R. H. Luminescence Properties of Poly(p-Phenylenevinylene): Role of the Conversion Temperature on the Photoluminescence and Electroluminescence Efficiencies. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85* (3), 1784–1791. <https://doi.org/10.1063/1.369177>.
- (64) Benjamin, I.; Hong, H.; Avny, Y.; Davidov, D.; Neumann, R. Poly(Phenylenevinylene) Analogs with Ring Substituted Polar Side Chains and Their Use in the Formation of Hydrogen Bonding Based Self-Assembled Multilayers. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (4), 919–924. <https://doi.org/10.1039/a707365h>.
- (65) Fou, A. C.; Onitsuka, O.; Ferreira, M.; Rubner, M. F.; Hsieh, B. R. Fabrication and Properties of Light-Emitting Diodes Based on Self-Assembled Multilayers of Poly(Phenylene Vinylene). *J. Appl. Phys.* **1996**, *79* (10), 7501–7509. <https://doi.org/10.1063/1.362421>.
- (66) Onitsuka, O.; Fou, A. C.; Ferreira, M.; Hsieh, B. R.; Rubner, M. F. Enhancement of Light Emitting Diodes Based on Self-Assembled Heterostructures of Poly(p-Phenylene Vinylene). *J. Appl. Phys.* **1996**, *80* (7), 4067–4071. <https://doi.org/10.1063/1.363369>.
- (67) Wu, A.; Kakimoto, M. A. LEDs Based on Poly(p-Phenylenevinylene) and Polyimide LB Films. *Adv. Mater.* **1995**, *7* (9), 812–814. <https://doi.org/10.1002/adma.19950070912>.
- (68) Liu, Y.; Li, Q.; Xu, Y.; Jiang, X.; Zhu, D. Light-Emitting Diodes Based on High Electron Affinity Polymer Langmuir-Blodgett Films. *Synth. Met.* **1997**, *85* (1–3), 1279–1280. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(97\)80240-8](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(97)80240-8).
- (69) Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*, 1st ed.; Springer Science+Bussiness Media: New York, 1990. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3716-2>.
- (70) Brazel, Christopher S., Rosen, S. L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3rd.; Wiley, 2012.
- (71) Moliton, A. *Optoelectronics of Molecules and Polymers*, 1st ed.; Springer Verlag: New York, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-25103-5>.
- (72) Greaney, M. J.; Araujo, J.; Burkhart, B.; Thompson, B. C.; Brutchey, R. L. Novel Semi-Random and Alternating Copolymer Hybrid Solar Cells Utilizing CdSe Multipods as Versatile Acceptors. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (77), 8602–8604. <https://doi.org/10.1039/C3CC44536D>.
- (73) Kirstein, S.; Cohen, G.; Davidov, D.; Scherf, U.; Klapper, M.; Chmil, K.; Müllen, K. Transient and DC Electroluminescence of Some New Conjugated Polymers. *Synth. Met.* **1995**, *69* (1–3), 415–418. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02510-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02510-6).
- (74) Hagler, T. W.; Pakbaz, K.; Voss, K. F.; Heeger, A. J. Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (16), 8652–8666. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8652>.

- (75) Salbeck, J. Electroluminescence with Organic Compounds. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1996**, *100* (10), 1667–1677.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19961001002>.
- (76) Yu, G. High Performance Photonic Devices Made with Semiconducting Polymers. *Synth. Met.* **1996**, *80* (2), 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(96\)03695-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(96)03695-8).
- (77) Cao, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Menon, R.; Heeger, A. J. Polymer Light-Emitting Diodes with Polyethylene Dioxythiophene-Polystyrene Sulfonate as the Transparent Anode. *Synth. Met.* **1997**, *87* (2), 171–174. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(97\)03823-x](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(97)03823-x).
- (78) Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F. Improved Operational Stability of Polyfluorene-Based Organic Light-Emitting Diodes with Plasma-Treated Indium–Tin–Oxide Anodes. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (21), 3084–3086. <https://doi.org/10.1063/1.124069>.
- (79) Chuah, B. S.; Hwang, D. H.; Kim, S. T.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; De Mello, J. C.; Friend, R. H. New Luminescent Polymers for LEDs. *Synth. Met.* **1997**, *91* (1–3), 279–282.
[https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(98\)80041-6](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(98)80041-6).
- (80) Kim, S. T.; Hwang, D.-H.; Li, X. C.; Grüner, J.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; Shim, H. K. Efficient Green Electroluminescent Diodes Based on Poly (2-Dimethyloctylsilyl-1,4-Phenylenevinylene). *Adv. Mater.* **1996**, *8* (12), 979–982. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.19960081206>.
- (81) Chen, Z.-K.; Wang, L.-H.; Kang, E.-T.; Huang, W. Intense Green Light from a Silyl-Substituted Poly(p-Phenylenevinylene)-Based Light-Emitting Diode with Air-Stable Cathode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (16), 3789–3792. <https://doi.org/10.1039/A904179F>.
- (82) Kraft, A.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. Chemical Control of Colour and Electroluminescent Device Efficiency in Copolymeric Poly(Arylenevinylenes). *Synth. Met.* **1993**, *55* (2–3), 936–941. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90178-Y](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90178-Y).
- (83) Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. Chemical Tuning of Electroluminescent Copolymers to Improve Emission Efficiencies and Allow Patterning. *Nature* **1992**, *356* (6364), 47–49. <https://doi.org/10.1038/356047a0>.
- (84) Staring, E. G. J.; Demandt, R. C. J. E.; Braun, D.; Rikken, G. L. J.; Kessener, Y. A. R. R.; Venhuizen, A. H. J.; van Knippenberg, M. M. F.; Bouwmans, M. Electroluminescence and Photoluminescence Efficiency of Poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives. *Synth. Met.* **1995**, *71* (1–3), 2179–2180. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)03210-W](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)03210-W).
- (85) Greiner, A. *Design and Synthesis of Polymers for Light-Emitting Diodes*; 1998.
- (86) Koch, A. T. H.; Beljonne, D.; Harrison, N. T.; Brédas, J. L.; Haylett, N.; Daik, R.; Feast, W. J.; Friend, R. H. The Effects of Phenyl-Di-Substitution of PPV on Its Photophysical and Photostability

- Properties. *Opt. Mater. (Amst)*. **1998**, 9 (1–4), 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00127-4).
- (87) Antoniadis, H.; Roitman, D.; Hsieh, B.; Feld, W. A. *Light-Emitting Diodes Based on Poly(2,3-Diphenyl-1,4-Phenylene Vinylene)*; 1997; Vol. 8.
- (88) R. Hsieh, B.; Yu, Y.; W. Forsythe, E.; M. Schaaf, G.; A. Feld, W. A New Family of Highly Emissive Soluble Poly(p-Phenylene Vinylene) Derivatives. A Step toward Fully Conjugated Blue-Emitting Poly(p-Phenylene Vinylenes). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (1), 231–232. <https://doi.org/10.1021/ja973553r>.
- (89) Pei, J.; Yu, W.-L.; Huang, W.; Heeger, A. J. Poly[2-(4'-Decyloxyphenyl)-1,4-Phenylenevinylene]: A Novel Soluble Phenyl-Substituted Poly(p-Phenylenevinylene) Derivative as Electroluminescent Material. *Chem. Lett.* **1999**, 28 (10), 1123–1124. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.1123>.
- (90) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**. <https://doi.org/10.1038/347539a0>.
- (91) Chung, S.-J.; Jin, J.-I.; Lee, C.-H.; Lee, C.-E. Improved-Efficiency Light-Emitting Diodes Prepared from Organic-Soluble PPV Derivatives with Phenylanthracene and Branched Alkoxy Pendants. *Adv. Mater.* **1998**, 10 (9), 684–688. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199806\)10:9<684::AID-ADMA684>3.0.CO;2-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199806)10:9<684::AID-ADMA684>3.0.CO;2-1).
- (92) Jin, J.-I.; Chung, S.-J.; Yu, S.-H. Luminescence Properties of PPV Derivatives Carrying Anthracene Pendant Groups. *Macromol. Symp.* **1998**, 128 (1), 79–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/masy.19981280110>.
- (93) Herold, M.; Gmeiner, J.; Rieß, W.; Schworer, M. Tailoring of the Electrical and Optical Properties of Poly(p-Phenylene Vinylene). *Synth. Met.* **1996**, 76 (1–3), 109–112. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)03429-N](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)03429-N).
- (94) Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Polymers with High Electron Affinities. *Nature* **1993**, 365 (6447), 628–630. <https://doi.org/10.1038/365628a0>.
- (95) Peng, Z.; E. Galvin, M. Polymers with High Electron Affinities for Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (7), 1785–1788. <https://doi.org/10.1021/cm970697w>.
- (96) Baigent, D. R.; Greenham, N. C.; Grüner, J.; Marks, R. N.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Fabricated with Conjugated Polymers - Recent Progress. *Synth. Met.* **1994**, 67 (1–3), 3–10. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)90004-3).
- (97) Halls, J. J. M.; Baigent, D. R.; Cacialli, F.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Light-Emitting and Photoconductive Diodes Fabricated with Conjugated Polymers. *Thin Solid*

- Films* **1996**, 276 (1–2), 13–20. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08037-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08037-6).
- (98) Li, C. L.; Yang, Z. W.; Wu, S.; Lei, Z. Q. Chloromethyl Polystyrene Supported Dendritic Sn Complexes, Preparation and Catalytic Baeyer-Villiger Oxidation. *React. Funct. Polym.* **2007**, 67 (1), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.09.004>.
- (99) Kim, J. H.; Yoon, H. J.; Sim, J.; Ju, S. Y.; Jang, W. D. The Effects of Dendrimer Size and Central Metal Ions on Photosensitizing Properties of Dendrimer Porphyrins. *J. Drug Target.* **2014**, 22 (7), 610–618. <https://doi.org/10.3109/1061186X.2014.928717>.
- (100) Concellón, A.; Bucos, M.; Serrano, J. L.; Romero, P.; Marcos, M. Supramolecular Liquid Crystalline Dendrimers with a Porphyrin Core and Functional Carboxylic Acid Dendrons. *RSC Adv.* **2016**, 6 (69), 65179–65185. <https://doi.org/10.1039/c6ra13604d>.
- (101) Larson, D. R.; Zipfel, W. R.; Williams, R. M.; Clark, S. W.; Bruchez, M. P.; Wise, F. W.; Webb, W. W. Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo. *Science (80-.)*. **2003**, 300 (5624), 1434. <https://doi.org/10.1126/science.1083780>.
- (102) Mongin, O.; Krishna, T. R.; Werts, M. H. V.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P.; Blanchard-Desce, M. A Modular Approach to Two-Photon Absorbing Organic Nanodots: Brilliant Dendrimers as an Alternative to Semiconductor Quantum Dots? *Chem. Commun.* **2006**, 915–917. <https://doi.org/10.1039/b517270e>.
- (103) Mongin, O.; Brunel, J.; Porrès, L.; Blanchard-Desce, M. Synthesis and Two-Photon Absorption of Triphenylbenzene-Cored Dendritic Chromophores. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44 (14), 2813–2816. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)00455-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)00455-6).
- (104) Brousmiche, D. W.; Serin, J. M.; Fréchet, J. M. J.; He, G. S.; Lin, T. C.; Chung, S. J.; Prasad, P. N.; Kannan, R.; Tan, L. S. Fluorescence Resonance Energy Transfer in Novel Multiphoton Absorbing Dendritic Structures. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (25), 8592–8600. <https://doi.org/10.1021/jp049948w>.
- (105) Dichtel, W. R.; Serin, J. M.; Edder, C.; Fréchet, J. M. J.; Matuszewski, M.; Tan, L. S.; Ohulchanskyy, T. Y.; Prasad, P. N. Singlet Oxygen Generation via Two-Photon Excited FRET. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (17), 5380–5381. <https://doi.org/10.1021/ja031647x>.
- (106) N. Lin, T.; C. Huang, J.; L. Shen, J.; M. Chu, C.; M. Yeh, J.; W. Chen-Yang, Y.; H. Chiu, C.; C. Kuo, H. Hybrid Dendrimer/Semiconductor Nanostructures with Efficient Energy Transfer via Optical Waveguiding. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (9), 5107–5112. <https://doi.org/10.1021/jp5111949>.
- (107) R. Forrest, S.; E. Thompson, M. Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (4), 923–925. <https://doi.org/10.1021/cr0501590>.
- (108) Singh, T. B.; Sariciftci, N. S. PROGRESS IN PLASTIC ELECTRONICS DEVICES. *Annu. Rev.*

- Mater. Res.* **2006**, *36* (1), 199–230. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.36.022805.094757>.
- (109) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir—Blodgett to Self—Assembly*; Academic Press, 1991. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22306-3>.
- (110) Meyer zu Heringdorf, F.-J.; Reuter, M. C.; Tromp, R. M. Growth Dynamics of Pentacene Thin Films. *Nature* **2001**, *412* (6846), 517–520. <https://doi.org/10.1038/35087532>.
- (111) Ruiz, R.; Nickel, B.; Koch, N.; Feldman, L. C.; Haglund, R. F.; Kahn, A.; Family, F.; Scoles, G. Dynamic Scaling, Island Size Distribution, and Morphology in the Aggregation Regime of Submonolayer Pentacene Films. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (13), 136102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.136102>.
- (112) Dinelli, F.; Murgia, M.; Levy, P.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; de Leeuw, D. M. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (11), 116802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.116802>.
- (113) Koch, N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (10), 1438–1455. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.200700177>.
- (114) Don Park, Y.; Lim, J. A.; Lee, H. S.; Cho, K. Interface Engineering in Organic Transistors. *Mater. Today* **2007**, *10* (3), 46–54. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70019-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70019-6).
- (115) Wang, T.; Yan, D. Ultrathin Organic Semiconductor Films - Soft Matter Effect. *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V. May 1, 2014, pp 332–346. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.01.012>.
- (116) Birnie, D. P. Spin Coating Technique BT - Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users; Aegerter, M. A., Mennig, M., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2004; pp 49–55. https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_4.
- (117) Chang, C. C.; Pai, C. L.; Chen, W. C.; Jenekhe, S. A. Spin Coating of Conjugated Polymers for Electronic and Optoelectronic Applications. *Thin Solid Films* **2005**, *479* (1–2), 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.013>.
- (118) Babel, A.; Jenekhe, S. High Electron Mobility in Ladder Polymer Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (45), 13656–13657. <https://doi.org/10.1021/ja0371810>.
- (119) Pérez-Morales, M. R. Películas Orgánicas Delgadas Preparadas Mediante Diversos Métodos. Propiedades Ópticas, Morfológicas y Eléctricas., Universidad de Córdoba, 2005.
- (120) Flood, E. A.; Benson, G. C. Surface Energy and Surface Tension. *Can. J. Chem.* **1968**, *46* (8), 1297–1316. <https://doi.org/10.1139/v68-217>.
- (121) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21560-1>.
- (122) Tomoaia-Cotișel, M.; Zsako, J.; Chifu, E.; Quinn, P. J. Hysteresis in Compression-Expansion

- Cycles of Distearoylmonogalactosylglycerol Monolayers. *Chem. Phys. Lipids* **1989**, *50* (2), 127–133. [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(89\)90036-4](https://doi.org/10.1016/0009-3084(89)90036-4).
- (123) Hénon, S.; Meunier, J. Microscope at the Brewster Angle: Direct Observation of First-Order Phase Transitions in Monolayers. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 936–939. <https://doi.org/10.1063/1.1142032>.
- (124) Hönig, D.; Möbius, D. Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590–4592. <https://doi.org/10.1021/j100165a003>.
- (125) Langmuir, I. The Mechanism of the Surface Phenomena of Flotation. *Trans. Faraday Soc.* **1920**, *15* (June), 62–74. <https://doi.org/10.1039/TF9201500062>.
- (126) B. Blodgett, K. MONOMOLECULAR FILMS OF FATTY ACIDS ON GLASS. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *56* (2), 495–495. <https://doi.org/10.1021/ja01317a513>.
- (127) Castellan, G. W. *Physical Chemistry*; Addison-Wesley, 1983.
- (128) T. Martín, M.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. Partial Stacking of a Water-Soluble Porphyrin in Complex Monolayers with Insoluble Lipid. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 6554–6560. <https://doi.org/10.1021/la960695a>.
- (129) Pedrosa, J. M.; Pérez, M.; Prieto, I.; Martín-Romero, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. Aggregate Formation in Mixed Monolayers at the Air–Water Interface of Metal-Complex Tetracationic Water-Soluble Porphyrins Attached to a Phospholipid Matrix. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (11), 2329–2336. <https://doi.org/10.1039/B108360K>.
- (130) Ariga, K. *Organized Organic Ultrathin Films: Fundamentals and Applications*; Wiley-VCH Verlag, 2012.
- (131) Jung, G. Y.; Yates, A.; Samuel, I. D. W.; Petty, M. C. Lifetime Studies of Light-Emitting Diode Structures Incorporating Polymeric Langmuir-Blodgett Films. *Mater. Sci. Eng. C Biomim. Supramol. Syst.* **2001**, *14*, 1–10. [https://doi.org/10.1016/s0928-4931\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/s0928-4931(01)00202-8).
- (132) Jung, G. Y.; Pearson, C.; Kilitziraki, M.; Horsburgh, L. E.; Monkman, A. P.; Samuel, I. D. W.; Petty, M. C. Dual-Layer Light Emitting Devices Based on Polymeric Langmuir-Blodgett Films. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 163–167. <https://doi.org/10.1039/a903484f>.
- (133) Jung, G. Y.; Pearson, C.; Horsburgh, L. E.; Samuel, I. D. W.; Monkman, A. P.; Petty, M. C. Effect of Insulating Spacer Layers on the Electrical Properties of Polymeric Langmuir-Blodgett Film Light Emitting Devices. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2000**, *33* (9), 1029. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/9/301>.
- (134) Oh, S. Y.; Lee, C. H.; Kim, H. M.; Choi, J. W.; Rhee, H. W. Characteristics of Organic Electroluminescent Device Using PDPMA LB Film as a Hole Transport Material. *Synth. Met.* **2001**, *117* (1–3), 195–196. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00343-X).

- (135) Choi, J. W.; Kim, J. S.; Oh, S. Y.; Rhee, H. W.; Lee, W. H.; Lee, S. B. Degradation Effect of Polymer Hole Transport Layer on Organic Electroluminescence Device Performance. *Thin Solid Films* **2000**, *363* (1), 271–274. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01001-9).
- (136) Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Lardiés, N.; López-Muñoz, A.; Repetto, D.; Nazeeruddin, M. K. Dual-Emitting Langmuir-Blodgett Film-Based Organic Light-Emitting Diodes. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 11461–11468. <https://doi.org/10.1021/la100956w>.
- (137) Guerrero-Martínez, A.; Vida, Y.; Domínguez-Gutiérrez, D.; Albuquerque, R. Q.; De Cola, L. Tuning Emission Properties of Iridium and Ruthenium Metallosurfactants in Micellar Systems. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (20), 9131–9133. <https://doi.org/10.1021/ic800849y>.
- (138) Dumur, F.; Reculosa, S.; Mruczkiewicz, M.; Perrin, M.; Vignau, L.; Fasquel, S. Multilayer Langmuir-Blodgett Films as Diffractive External 3D Photonic Crystal in Blue OLEDs. *Opt. Express* **2016**, *24* (24), 27184–27198. <https://doi.org/10.1364/oe.24.027184>.
- (139) Lusuardi, A. Aplicación de Técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica y Ultrasónica En Hidrogeles Poliméricos, Universidad de Castilla-La Mancha-UCLM, 2014.
- (140) Urbano-Ramirez, M. Á. Caracterización de Materiales Por Medio de Microscopía de Fuerza Atómica, Instituto Politécnico Nacional, 2018.
- (141) Rochow, T. G.; Rochow, E. G. Scanning Electron Microscopy. In *An Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-Rays or Ultrasound*; Springer, 1978; pp 273–298. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2454-6_13.
- (142) Zhou, Weilie; Lin-Wang, Z. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 1st ed.; Springer Verlag, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0>.
- (143) Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*, 1st ed.; Springer US, 2005. <https://doi.org/10.1007/b136495>.
- (144) Alvarez-Venicio, V.; Jiménez-Nava, B.; Carreón-Castro, M. del P.; Rivera, E.; Méndez, I. A.; Huerta, A. A.; Gutiérrez-Nava, M. Synthesis and Incorporation in Langmuir Films of Oligophenylenevinylene Dendrimers Bearing a Polar Head Group and Different Dendritic Poly(Benzyl Ether) Branches. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 3911–3922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.049>.

9 Publicación y constancia de congreso



Fabrication and characterization of an organic light-emitting diode based on Langmuir–Blodgett films using oligo(phenylenevinylene) derivatives

Gabriela Alejandra Sosa-Ortiz¹ · Violeta Álvarez-Venicio^{1,2} · Jaime Octavio Guerra-Pulido¹ · Víctor Manuel Velazquez-Aguilar³ · Vladimir A. Basiuk¹ · María del Pilar Carreón-Castro¹

Received: 24 April 2019 / Accepted: 6 November 2019 / Published online: 23 November 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

We present the characterization of oligo(phenylenevinylene) derivatives which contain dendrons of first to third generations with terminal chains of $C_{12}H_{25}$ and C_3H_7 , then, Langmuir–Blodgett and spin coating films of this compounds were used to make an OLED. To make the films, some previous studies were performed such as the isotherms, the Brewster Angle Microscopy and hysteresis to find which compound forms the most suitable monolayer at the water–air interface so that it can be transferred to an ITO-glass substrate through the Langmuir–Blodgett (LB) technique. Until 30 LB films were transferred to ITO and, then, a metallic electrode was deposited over the film to apply a voltage between ITO and this metallic electrode. As a result, a green–yellow organic light-emitting diode was obtained and it was characterized through UV–Vis spectroscopy, photoluminescence, electroluminescence, lifetime and we compared its performance with other OLED fabricated through the spin coating technique. We concluded that the LB OLED has a lower driving voltage and its lifetime is almost the same for both. In addition, we have calculated through density functional theory the band gaps for the six compounds presented here and we observed that all the six dendrons have band gaps of approximately 2 eV.

1 Introduction

Organic light-emitting diodes (OLEDs) based on conjugated molecules have attracted much attention for their potential applications in electronics and photonics, e.g., the OLEDs allow the fabrication of flat-panel displays with a wide range of colors [1–10]. It is well known that conjugated polymers such as poly(p-phenylene vinylene) (PPV) have been studied extensively to be applied in electroluminescent devices [1, 2, 11–14], however, oligo(phenylenevinylene) (OPV) derivatives have interesting properties such as a

well-defined molecular structure and tunable optical properties in the UV–Vis spectral region. Besides, donor and acceptor moieties can be incorporated in the same molecule and they are versatile molecules that can be combined with a great number of compounds and can be incorporated in several organic electronic applications [15, 16].

To fabricate organic electronic devices, some techniques have been used to deposit thin films of organic semiconductors such as: vacuum deposition, spin coating (SC), self-assembly and Langmuir–Blodgett (LB) [1, 17–24]. The LB technique has been used to fabricate ultra-thin films of functional organic compounds whose thickness could be controlled in the range of the molecular size with the advantage that the molecular orientation is well defined. Additionally, LB films may have a higher quality than those films deposited by evaporation or by spin-coating, and they could have potential applications in molecular electronic devices [25] and, hence, this technique could be used to improve the performance of electronic organic devices [26].

In this paper, we report π -A isotherms of 2 families of 3 OPV derivatives which have terminal chains $C_{12}H_{25}$ and C_3H_7 and, also, the Brewster Angle Microscopy (BAM) images were taken on the water–air interface. Considering

✉ María del Pilar Carreón-Castro
pilar@nucleares.unam.mx

¹ Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, DF, Mexico

² CONACYT, Av. Insurgentes Sur 1582, Crédito Constructor, Benito Juárez, 03940 Mexico City, Mexico

³ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, DF, Mexico

these results, an OPV derivative showed the best capability to form Langmuir (L) and LB films and it was chosen to manufacture an OLED. As a result, we obtained a green–yellow OLED using 20 or 30 LB films and it was compared with an OLED fabricated using SC films obtaining a better performance with the LB OLED. Also, the HOMO–LUMO band gap of the six OPV derivatives were calculated theoretically using the DFT theory and it was found that they have similar band gaps and the wavelength associated to the energy of the gap is inside the emission range of the OLED. As a conclusion, it has been shown that these OPV derivatives can be used to fabricate OLEDs using LB or SC films and LB OLED had a better performance than SC OLED.

2 Experimental section

2.1 Preparation of the Langmuir films

The synthesis of the OPV derivatives have been reported elsewhere [27] and their chemical structures are shown in Fig. 1. Using HPLC chloroform (Aldrich, 99.9% pure) without further treatment, we prepared the solutions at concentrations of 1 mg/mL. A KSV 5000 system 3 mini-trough was used to form and deposit the Langmuir monolayers. The solutions were spread (typically between 80 and 180 μL) over ultrapure water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and, then, we waited 15 min to evaporate the residual solvents. The water was obtained from a Milli-DIPAK/Milli-Q185 ultrapurification system from Millipore. Then, the monolayer was compressed at 10 mm/min to obtain the Π – A isotherms. The surface pressure was measured through a platinum Wilhelmy plate. All the isotherms presented here

were taken at $20 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. To minimize the contamination of the monolayer, the trough was protected by a Plexiglas enclosure. Using a miniBAM plus of Nanofilm Technology GmbH, we performed BAM to watch in situ the formation of the monolayer during the compression on a NIMA trough.

2.2 Preparation and characterization of the Langmuir–Blodgett films

The procedure used to transfer the monolayers to indium tin oxide (ITO)—glass substrates is described next: solid substrate slides of glass and ITO whose resistance was 15–25 Ω/sq was used and ITO presented hydrophilic properties. The substrates were washed in an ultrasonic bath with ultrapure water and then cleaned with ethanol and chloroform before its use. The dimensions of slides were 12 mm \times 37 mm with a thickness of 1 mm. The LB films were transferred from the water–air interface to the substrates through a KSV 5000 system 3a. A Z type deposition was performed using a concentration of 1.00 mg/cm³ with chloroform as solvent with a dipping speed of 5 mm/min. The solution was spread onto pure water with electrical conductivity of 18 M Ω cm (pH 7 at 25 $^\circ\text{C}$) and we waited 10 min to allow the evaporation of the chloroform. The surface pressure area π – A isotherms were recorded at a barrier compression speed of 10 cm²/min. The monolayers were formed under a constant surface pressure of 15 mN/m² and were transferred onto the substrates after maintaining the pressure constant for 10 min to let the monolayer to stabilize. Table 1 shows the transfer ratios obtained for these films which were between 0.6 and 1. To observe whether the monolayers were being transferred

Fig. 1 Structure of dendrons from first to third generation and different long alkyl chain

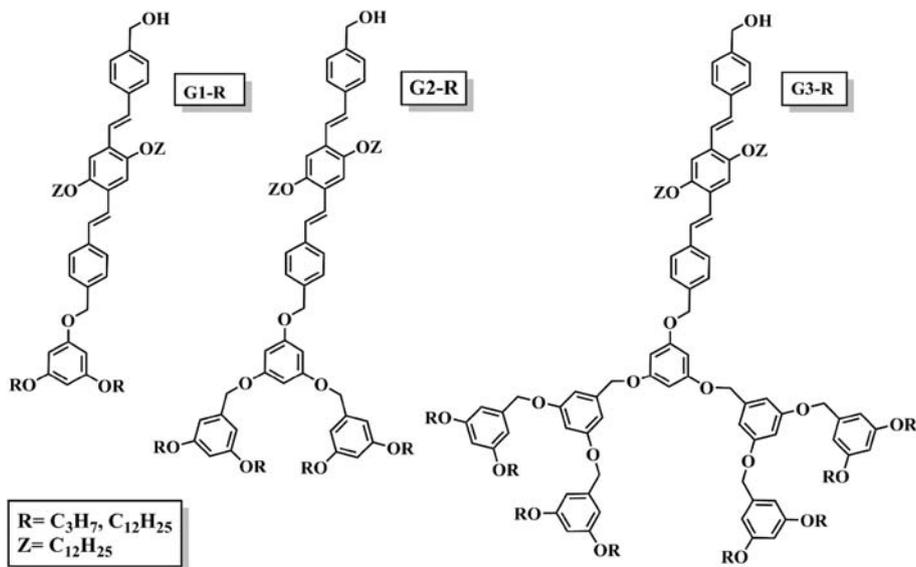


Table 1 Summary of the conditions during the deposition of the LB films

Compound	Transfer ratio	Number of monolayers	Surface pressure (mN/m)	Molecular area (\AA^2)
G1-C ₃ H ₇	1–0.5	1–20	8	87
G2-C ₃ H ₇	1–0.6	1–20	10	150
G3-C ₃ H ₇	1–0.6	1–20	10	289
G1-C ₁₂ H ₂₅	1–0.6	1–20	9	89
G2-C ₁₂ H ₂₅	1–0.8	1–30	15	244
G3-C ₁₂ H ₂₅	1–0.7	1–20	12	340

to the substrate UV–Vis spectroscopy were performed through a Cary Win 1000 UV–Vis spectrophotometer.

2.3 Theoretical calculations

The DFT results were obtained using the DMol3 numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 3.2 software package from Accelrys Inc. [28–31]. Full geometry optimization and calculation of electronic parameters was performed using one general gradient approximation (GGA) functional BLYP (Becke exchange [32] plus Lee–Yang–Parr correlation [33]), and for comparison, one local density approximation (LDA) functional PWC [34]. Both functionals were used in conjunction with the double numerical basis set DND, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms [31]. All-electron core treatment and Fermi orbital occupancy (no thermal smearing) were employed in all cases. The default global orbital cutoff was 3.3 \AA .

2.4 Preparation of spin coating films

The SC films were formed by depositing a solution of G2-C₁₂H₂₅ in chloroform with a concentration of 1 mg/mL on the ITO-glass substrates and spun at 200 rpm for 1 min, after deposition the substrates were heated to 50 °C to evaporate the solvent. The spinning deposition procedure were performed three times consecutively for each device.

2.5 Preparation of the OLEDs

After the preparation of the LB and SC films, we spread an Indium Gallium alloy to form the electrical contact between films and an aluminum cathode. Using the procedure described latter we fabricated the devices ITO/G2-C₁₂H₂₅/InGa/Al as is shown in Fig. 2. Its emitting area was 7 mm². In those OLEDs fabricated with LB films, at

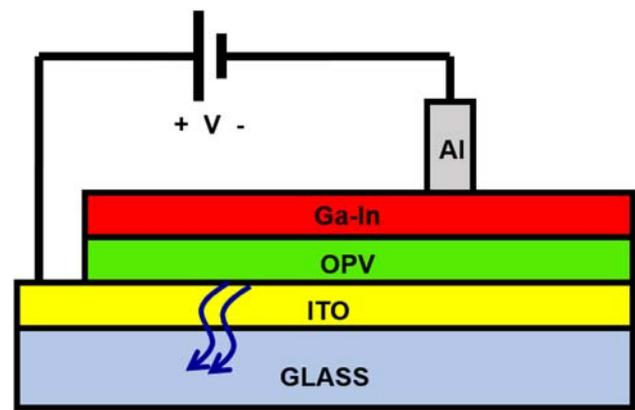


Fig. 2 Configuration of the fabricated OLED device

least 20 monolayers must be deposited to prevent a short circuit between the ITO and the aluminum electrodes.

2.6 Morphological and topographical characterization of the films

Atomic force microscopy (AFM) were performed to observe the topographical characteristics of the films using a JEOL JSPM4210 instrument in the tapping mode. Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired on a JEOL SEM5600LV instrument at 15 kV and different magnifications. The thicknesses of the films were measured through an ellipsometry Alpha-SE of J. A. Woollman Co. To perform these measurements samples were prepared as described previously.

2.7 OLEDs characterization

The OLEDs was characterized through several techniques, next those techniques are described. The photoluminescence (PL) spectrum were obtained on a Cary Win 1000 UV–Vis spectrophotometer. The electroluminescence (EL) spectrum were collected through an Optics Electronics High-Resolution spectrometer HR4000 and were analyzed using OOIBase32 software. The UV–Vis and electroluminescence spectra were performed at 25 °C. The current density versus voltage (*J–V*) characteristic curve of the OLED were measured using a conventional DC power source BK Precision 1627A and a Fluke 8846A multimeter. To measure the luminance of the OLEDs an optical array was implemented and calibrated using a photodiode S1087 of Hamamatsu. The OLEDs were not encapsulated after fabrication and were exposed to atmosphere during the electrical and optical measurements.

3 Results and discussion

3.1 Langmuir films characterization

Figure 3 shows the π - A isotherms and the BAM images obtained during the formation of the monolayers of these dendrons from G1 to G3 with C_3H_7 and $C_{12}H_{25}$ chains. It can be observed that the bigger generation, the larger molecular area of the compounds and the higher pressure in which the phase transitions occur [35]. It is worth noting that these compounds present different π - A isotherms with a relative high collapse pressures as a result of their different molecular structures. The BAM images showed that the homogeneity is larger for those bigger compounds. Besides, the monolayers are formed by self-assembled molecules because of the same BAM images were observed during compression-decompression cycles and, also, it can be seen when the monolayers have collapsed [36]. The results of π - A isotherms and BAM were used to find the ideal pressure to transfer the monolayer to a solid substrate. The hysteresis curves were reported previously [27]. Considering these data, the most stable

and reproducible monolayers were obtained with the G2 compounds.

3.2 LB film characterization

Table 1 summarizes the deposition conditions of the LB films such as molecular area, surface pressure, transfer ratio and the number of monolayers transferred to the substrates. The molecular areas of these compounds were obtained by the extrapolation of the condensed region to zero surface pressure axis.

Figure 4 shows the absorbance versus the number of monolayers transferred to the ITO substrate and its tendency for G2- $C_{12}H_{25}$. It can be observed that the absorbance grows with a linear tendency as a function of the number of monolayers transferred to the substrate which shows that the amount of the compound transferred to the substrate is the same in average for each layer.

3.3 Theoretical calculations of the HOMO–LUMO band gap for OPV derivatives

A theoretical study to estimate some of the electronic properties of our OPV derivatives has been performed as

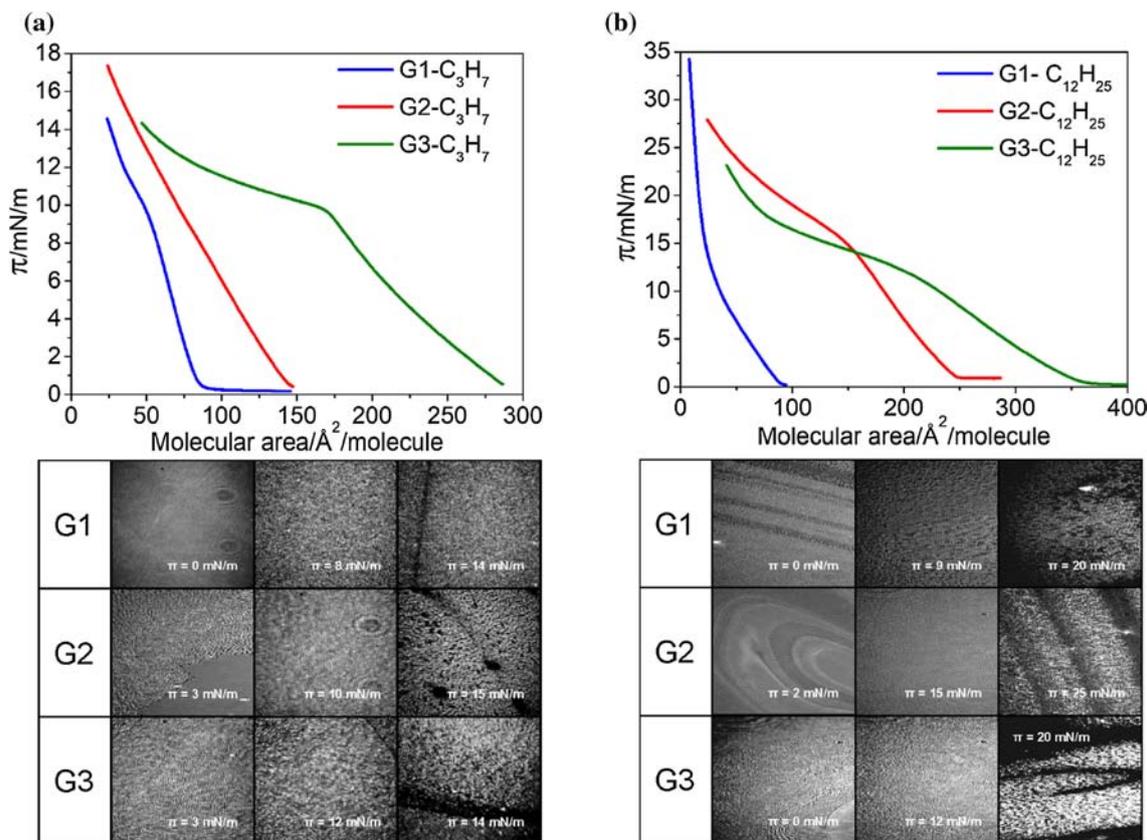


Fig. 3 π - A isotherms and BAM images of a C_3H_7 and b $C_{12}H_{25}$ dendrons at 25 °C

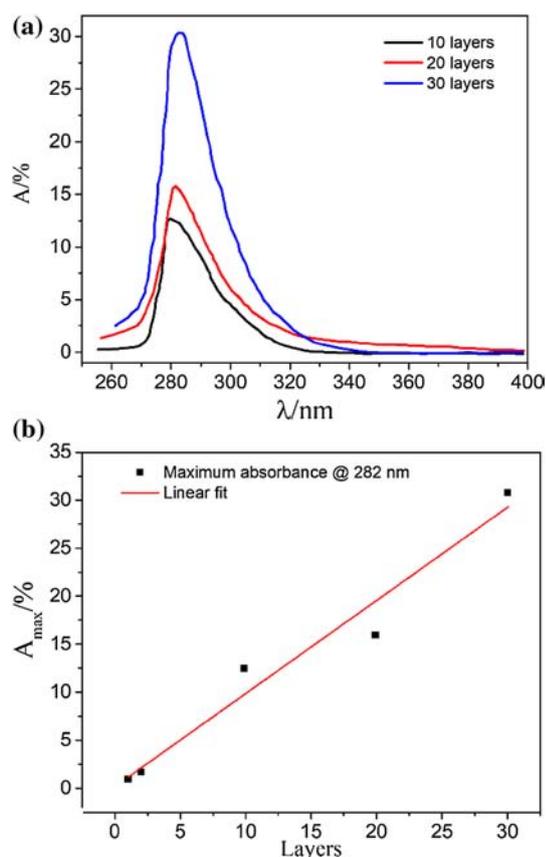


Fig. 4 **a** Absorbance (A) versus wavelength (λ) and **b** maximum absorbance (A_{\max}) at 282 nm versus number of monolayers and its linear fit which has an intercept of 0.0017, a slope of 0.00969 and a Pearson's R of 0.98127

described in Sect. 2.6. Table 2 shows the results for the HOMO–LUMO energy band gaps. The orbitals are in the skeleton of OPV. The values of the energy gaps for all the compounds are approximately 2 eV, which is smaller than 2.5 eV of the PPV [2]. It could be observed that the length of

the terminal chains does not affect the band gap substantially (less than 3.5% for all cases) because aliphatic chains do not have any π electrons and hence the gap is almost the same for each pair of compounds with the same generation but different length of the chains. The generation number do not decrease the energy band gap substantially which was the main reason to stop synthesizing larger generations of OPV derivatives and it refuses the hypothesis that the larger the compound generation, the smaller the band gap is. Therefore, the most suitable compound to fabricate an OLED is the G2-C₁₂H₂₅ because it forms the best L and LB films and presents similar band gap than the other compounds.

3.4 UV/Vis absorption spectroscopy

Figure 5 shows the electronic absorption spectra of the G2-C₁₂H₂₅ when it is dissolved in dichloromethane and as LB films. As dissolution, the spectrum shows a high-energy absorption band at 340 nm and a low-energy absorption band at 415 nm while the spectrum of the LB films only shows a high-energy absorption band at 281 nm. This high-energy absorption band may be due to a π – π^* bond of the phenylvinylene.

3.5 Structural and morphological characterization of the films

To observe the morphological characteristics of the SC layers and LB monolayers during the deposition process AFM and SEM studies were performed. Figures 6a, c and e show the topography in magnitude of the films for the deposition of 1 and 10 LB monolayers and 1 SC film. Figures 6b, d and f shows the phase of the latter images.

Figures 6a, c shows the AFM images of for LB films and it can be seen that the films have a smooth aspect although some small irregularities can be observed in the Fig. 6a and the glass texture can be appreciated due to the

Table 2 Theoretical calculation of HOMO–LUMO band gap using BLYP and PWC functionals

Compounds	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energy gap (eV)	Wavelength (nm)
BLYP				
G1-C ₃ H ₇	−0.154910	−0.084755	1.909015496	649.47
G2-C ₃ H ₇	−0.163655	−0.086078	2.110978478	587.33
G3-C ₃ H ₇	−0.156243	−0.081440	2.035494065	609.11
G1-C ₁₂ H ₂₅	−0.166925	−0.089087	2.118080652	585.36
G2-C ₁₂ H ₂₅	−0.161598	−0.081395	2.182435604	568.10
G3-C ₁₂ H ₂₅	−0.153241	−0.079933	1.994813028	621.53
PWC				
G1-C ₃ H ₇	−0.166276	−0.096219	1.906348779	650.375
G2-C ₃ H ₇	−0.175632	−0.096588	2.150897596	576.43
G3-C ₃ H ₇	−0.169161	−0.095064	2.016282819	614.915
G1-C ₁₂ H ₂₅	−0.181795	−0.103365	2.134189799	580.943

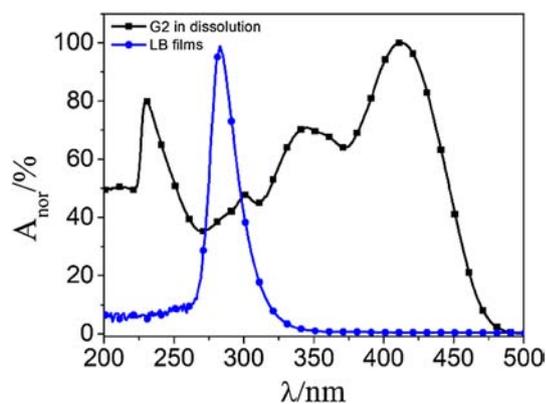


Fig. 5 Normalized absorption spectra (A_{norm}) versus wavelength (λ) for $\text{G2-C}_{12}\text{H}_{25}$ in CH_2Cl_2 and of the 30 layers LB film

monolayer is too thin. Figure 6e shows the SC film, while Figs. 6a, c show the phase of such images which shows that the films are homogeneous.

On the other hand, the SC film has aggregates on its surface and a more inhomogeneous distribution in-depth, thus, a larger rugosity can be appreciated in comparison to LB films.

Figure 7 shows the SEM images for 1 and 10 LB layers and SC films, respectively. They confirm that the LB film has smoother aspect on its surface, besides, folds can be observed on its surface. These results showed that LB film has a homogeneous aspect and it is distributed on all the surface.

Thickness of the films 10 and SC were measured through ellipsometry and 58.31 nm and 259.11 nm for LB and SC films were obtained, respectively.

3.6 Photoluminescence properties

Figure 8 shows the emission spectrum for the LB films of the $\text{G2-C}_{12}\text{H}_{25}$ and they exhibit an intense green–yellow luminescence with a maximum intensity at 505 nm approximately. Note that the absorption spectra of the $\text{G2-C}_{12}\text{H}_{25}$ in dichloromethane and as LB films the emission spectrum shows a broad band around the 477–573 nm. The emission of light of this compound is due to the electronic transitions from π unexcited state to the π^* excited state.

3.7 Electroluminescence properties

The emitting layers of $\text{G2-C}_{12}\text{H}_{25}$ were deposited using LB and SC techniques as described previously in Sects. 2.3

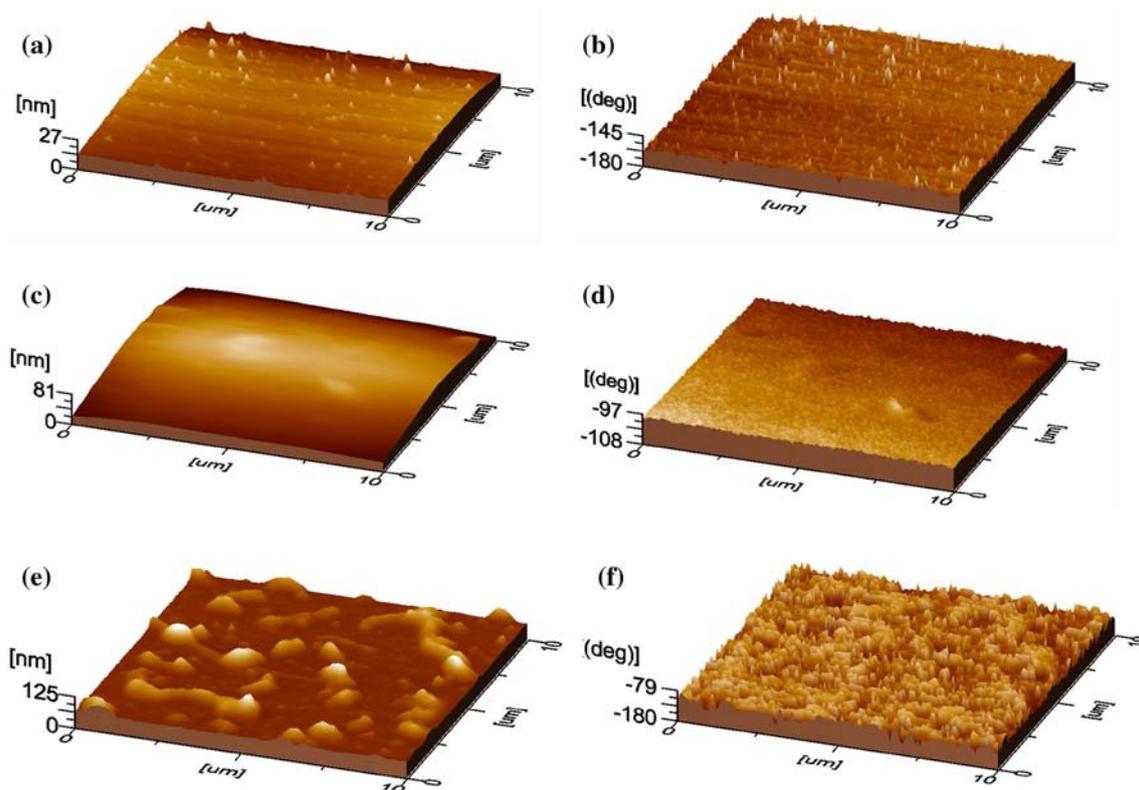


Fig. 6 AFM images in magnitude (a, c and e) and phase (b, d and e) of 1 and 10 LB films and SC film

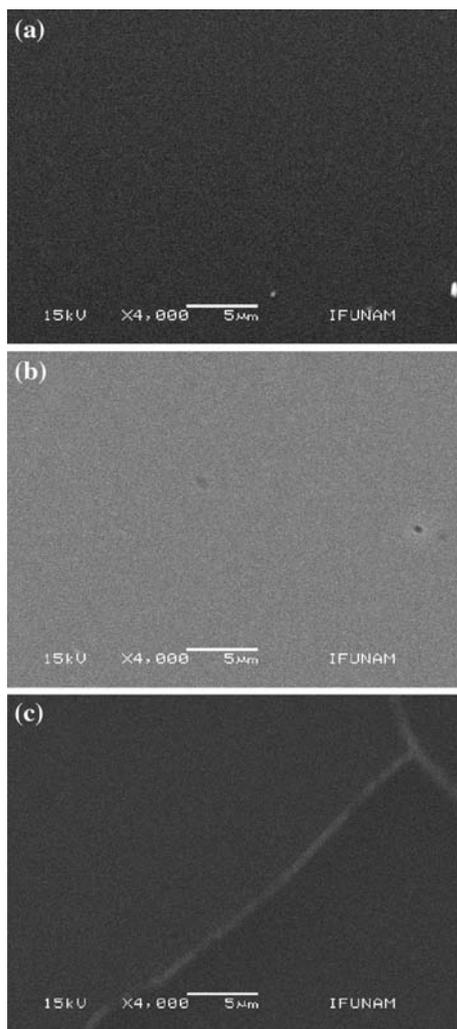


Fig. 7 SEM images of **a** 1 LB film, **b** 10 LB films and **c** SC film

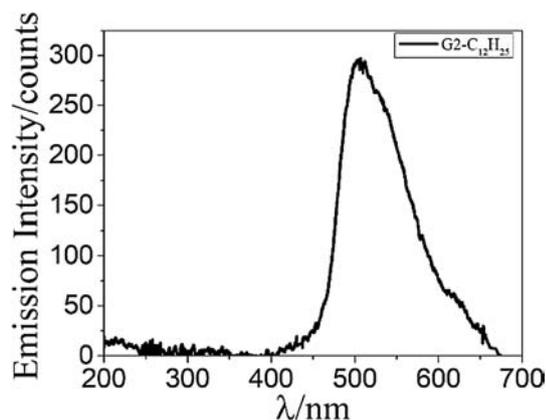


Fig. 8 Emission spectrum of G2-C₁₂H₂₅ in 30-layer LB film

and 2.4. OLED devices were constructed as described in Sect. 2.5. The ITO electrodes were polarized positively while the aluminum electrodes were grounded, and their turn-on voltage were approximately 5 V. The OLED devices (LB and SC films of G2-C₁₂H₂₅) exhibit a yellow-green electroluminescence. The color of our OLED is similar to those made with PPV as were described in [2]. The PL and EL spectra are presented in Fig. 9 and, summarizing, for all cases the wavelength for maximum absorption and emission are approximately 281 nm and 505 nm, respectively. In Fig. 9, it could be observed that both are similar. As a comparison, our OLED presents better PL and EL properties than those reported previously [8, 9]. The similarities between the EL and PL spectra suggests that both are originated by the same excited state, i.e., the triplet state or exciton. This means that the holes injected from ITO and electrons from Al electrode move through the film and the light is emitted due to recombination [2, 37]. According to the theoretical calculations of the band gaps presented previously, for these compounds they are approximately 2 eV. Converting 2 eV to J , using Planck's relation to obtain the frequency and calculating the wavelength through $\lambda = c/f$, where λ is the wavelength; c is the speed of light in the vacuum and f is the frequency, then $\lambda = 568.11$ nm. The theoretical wavelength is located a little bit after the middle of the emission spectrum peak and this result suggest that the energy band gaps are larger by approximately 10% than those calculated.

Otherwise, for the OLED fabricated through the LB films, the EL lifetime was found to vary depending of the number of monolayers in the film. Table 3 shows the EL lifetime for OLEDs fabricated with G2-C₁₂H₂₅ through LB and SC techniques and it can be observed that the longer lifetime was obtained for the G2-C₁₂H₂₅ SC OLED, but the voltage applied had to be larger to obtain same luminance levels. The best performance occurs for the G2-C₁₂H₂₅ LB 30 layers OLED because it has a longer EL lifetime than the OLED

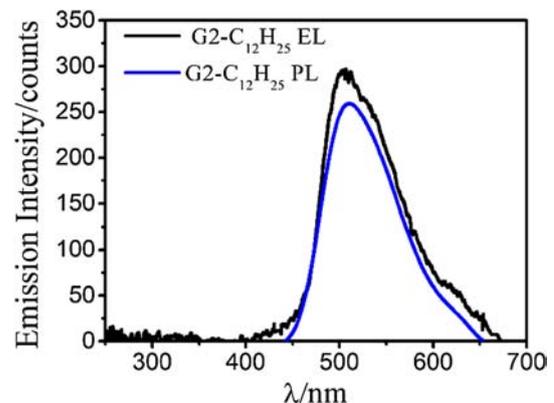


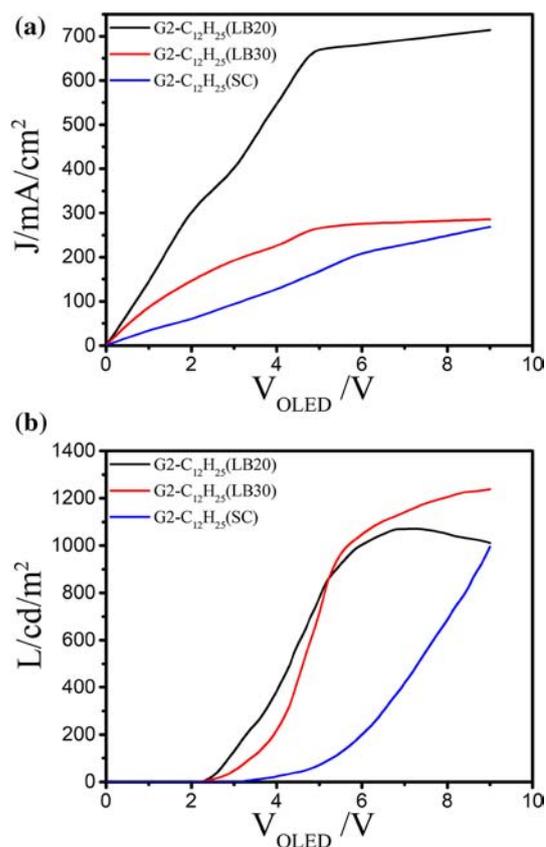
Fig. 9 EL and PL spectra of G2-C₁₂H₂₅ of the 30 layers LB film

Table 3 Summary of the properties of the OLEDs fabricated by SC and LB with G2-C₁₂H₂₅ derivative

Compounds	Layer number	OLED's voltage (V)	Current intensity (A)	Lifetime (min)
G2-C ₁₂ H ₂₅	20	5	0.05	20
LB	30	5	0.02	55
G2-C ₁₂ H ₂₅	3	9	0.02	60
SC				

with 20 monolayers, a lower voltage polarization than the OLED fabricated through SC and a relatively low current in comparison to the G2-C₁₂H₂₅ LB 20. The main cause that could make the lifetime shorter is that the heat dissipated by the array degenerates faster the active layers. Furthermore, by increasing the number of monolayers up to 30 layers, the electric resistance increases due to a fewer charge carriers can pass through the film because they loss energy while are transported across a long distance. Then, the current density decreases, and the heat dissipated is lower in comparison to G2-C₁₂H₂₅ LB 20. This fact could be the main reason of the longer lifetime of the 30 layers OLED. For the OLED with the SC film, their electric resistance is larger because the film is even thicker than LB films (30 layers), this decrease the EL and a larger DC voltage has to be applied to obtain the same result than those obtained with LB films. By increasing the number of monolayers further than 30 layers, the charge carrier concentration reaches a saturation level and, eventually, the EL lifetime is the same for those devices with more than 30 LB film monolayers. A similar phenomenon has been previously reported for an EL device that uses LB films of bis[*N*-hexadecyl-8-hydroxy-2-quinoline carboxamide] and cadmium as the emitting layer [8]. For our configuration, an optimum OLED would be obtained by depositing between 20 and 30 monolayers. This results also suggest that a well-organized molecular configuration improves the performance of the device. In Fig. 10, we show the characteristic current density versus voltage curves of the G2-C₁₂H₂₅ OLEDs.

Furthermore, Fig. 10b shows the luminance for the OLEDs. The maximum luminance for the 30 monolayers LB film ITO/G2-C₁₂H₂₅/InGa/Al OLED was around 1200 cd/m², however, maximum luminous power efficiency is maximal under a driving voltage of around 5 V. The SC OLED has a maximum luminance at the maximum voltage measured which was 9 V, but it is not larger than that obtained for the LB OLED. The better performance and light distribution of the LB OLED could be explained because of the LB technique is able to form more homogeneous and uniform films than the SC technique and this improves the light emission unlike the SC films because the molecules are organized amorphously [37]. In addition, it can be seen in Fig. 11c a

**Fig. 10** a Current density (J) versus driving voltage (V_{OLED}) and b luminance (L) versus V_{OLED} for ITO/G2-C₁₂H₂₅ film/InGa/Al for LB and SC devices

relatively small external quantum efficiencies (EQE) were obtained for these OLEDs, however, 30 monolayers LB have the largest EQE for all voltages with a maximum EQE of 0.2%.

4 Conclusions

We have shown that our OPV derivatives are able to form stable Langmuir monolayers and, then, be transferred to an ITO/glass substrate. We have repeated this for several compounds and we found that the best films are obtained for the G2-C₁₂H₂₅ until 30 monolayers were transferred to the ITO substrate. We performed the theoretical calculation of the HOMO–LUMO gaps of these compounds and we observed that those compounds of larger generations (2 or 3) do not have a smaller gap than the first generation, so we concluded that there is no reason to make a bigger OPV derivative.

We constructed OLEDs through the LB deposition of 20 and 30 monolayers and through SC films using a metallic alloy to form the electrode to apply the driving voltage. We observed that at least 20 monolayers are required to avoid a

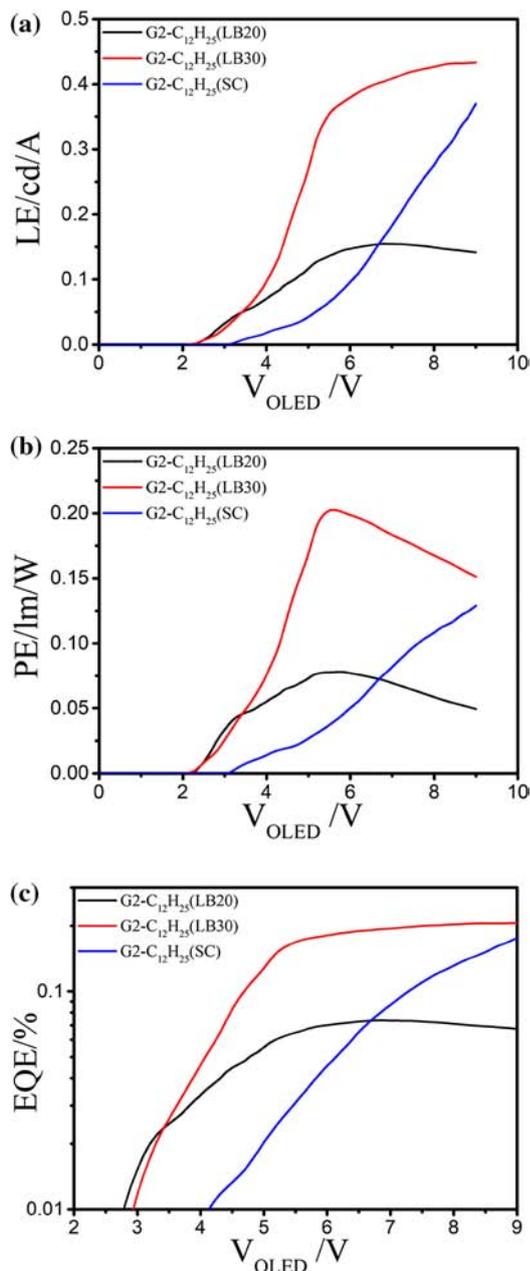


Fig. 11 **a** Current efficiency (LE), **b** luminous efficiency (PE) and **c** external quantum efficiency (EQE) versus V_{OLED}

short circuit between both electrodes due to film is too thin. All these devices emitted light at the same wavelength (peak at 505 nm) but the LB OLED with 20 monolayers showed the shortest lifetime and the largest current density. The LB OLEDs with 30 monolayers have lower voltage polarization and better luminance than the SC film OLED. The reason of the better performance of the LB OLED with 30 monolayers compared to SC film OLED could be that the LB technique produces more homogeneous and uniform films with specific molecular orientation, however, low EQE were

obtained which invites to investigate about the optimization of these OLEDs using multilayers arrays to improve the transport of charge carrier in the OLED.

Acknowledgements The authors acknowledge to DGAPA-UNAM for financial support through PAPIIT IN-206018 and IN-116716. G.A. Sosa-Ortiz acknowledges the economic support provided by the CONACyT during her doctoral studies through the scholarship 429387. V. Alvarez-Venicio acknowledges CONACyT for the cathedra 411-2016. The authors would like to express their gratitude to Martín Cruz-Villafañe (ICN-UNAM) for the technical support provided.

References

1. J.H. Burroughes, D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539–541 (1990)
2. R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos-Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121–128 (1999)
3. K. Saxena, V.K. Jain, D.S. Mehta, A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices. *Opt. Mater.* **32**, 221–233 (2009)
4. A.R. Brown, D.C. Bradley, J.H. Burroughes, N.C. Friend, N.C. Greenham, P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, Poly(p-phenylenevinylene) lightemitting diodes: enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793–2795 (1992)
5. B. Geffroy, P. Le-Roi, C. Prat, Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.* **55**, 572–582 (2006)
6. Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Three-color, tunable, organic light-emitting devices. *Science* **276**(5321), 2009–2011 (1997)
7. L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, P. Raychaudhuri, J. Madathil, Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 544–546 (2001)
8. F. He, L. Tian, W. Xie, M. Li, Q. Gao, M. Hanif, Y. Zhang, G. Cheng, B. Yang, Y. Ma, S. Liu, J. Shen, Efficient blue organic light-emitting devices based on improved Guest/Host combination. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12024–12029 (2008)
9. J. Lee, J.-I. Lee, H.Y. Chu, Investigation of double emissive layer structures on phosphorescent blue organic light-emitting diodes. *Synth. Met.* **159**(14), 1460–1463 (2009)
10. W. Gaynor, S. Hofmann, M.G. Christoforo, C. Sachse, S. Mehra, A. Salleo, M.D. McGehee, M.C. Gather, B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, P. Peumans, K. Leo, Color in the corners: ITO-free white OLEDs with angular color stability. *Adv. Mater.* **25**, 4006–4013 (2013)
11. Y. Yumoto, S. Yoshimura, Synthesis and electrical properties of a new conducting polythiophene prepared by electrochemical polymerization of α -terthienyl. *Synth. Met.* **13**, 191–195 (2003)
12. Z.-K. Chen, N.H. Sim-Lee, W. Huang, New phenyl-substituted PPV derivatives for polymer light-emitting diodes – synthesis, characterization and structure – property relationship study. *Macromolecules* **36**(4), 1009–1020 (2003)
13. N. Vilbrandt, A. Gassmann, H. von Seggern, M. Rehahn, Blue-greenish electroluminescent poly(p-phenylenevinylene) developed for organic light-emitting diode applications. *Macromolecules* **49**, 1674–1680 (2016)
14. K. Aikawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, Theoretical studies of molecular orientation and charge recombination in

- poly-paraphenylenevinylene light-emitting diodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20923–20931 (2015)
15. V.K. Praveen, C. Ranjith, E. Bandini, A. Ajayaghosh, N. Armaroli, Oligo(phenylenevinylene) hybrids and self-assemblies: versatile materials for excitation energy transfer. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4222–4242 (2014)
 16. J. De, S. Prasad-Gupta, S. Sudheendran-Swayamprabha, D. Kumar-Dubey, I. Bala, I. Sarkar, G. Dey, J.H. Jou, S. Ghosh, S. Kumar-Pal, Blue luminescent organic light emitting diode devices of a new class of star-shaped columnar mesogens exhibiting π - π driven supergelation. *J. Phys. Chem. C* **122**, 23659–23674 (2018)
 17. C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**(12), 913–915 (1987)
 18. P.E. Burrows, V. Bulovic, G. Gu, V. Kozolov, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Light emitting devices using vacuum deposited organic thin films. *Thin Solid Films* **331**, 101–105 (1998)
 19. J. Cui, Q. Huang, Q. Wang, T.J. Marks, Nanoscale covalent self-assembly approach to enhancing anode/hole-transport layer interfacial stability and charge injection efficiency in organic light-emitting diodes. *Langmuir* **17**(7), 2051–2054 (2001)
 20. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, White light-emitting organic electroluminescent devices using te poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 815–817 (1994)
 21. C. Väterlein, H. Neureiter, W. Gebauer, B. Ziegler, M. Sokolowski, P. Bäuerle, E. Umbach, Organic light emitting devices based on vapor deposited films of end-capped sexithiophene: evidence for Schottky barriers and transport limitations. *J. Appl. Phys.* **82**, 3003–3013 (1997)
 22. F.G. Gao, A.J. Bard, Solid-state organic light-emitting diodes based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **122**(30), 7426–7427 (2000)
 23. J.-K. Lee, D. Yoo, M.F. Rubner, Synthesis and characterization of an electroluminescent polyester containing the Ru(II) complex. *Chem. Mater.* **9**(8), 1710–1712 (1997)
 24. E. Arias-Marin, J.C. Arnault, D. Guillon, T. Mailou, J. Le Moigne, B. Geffroy, J.M. Nunzi, Amphiphilic phenylene – ethynylene oligomers in Langmuir – Blodgett films. Self-assembling multilayers for electroluminescent devices. *Langmuir* **16**(9), 4309–4318 (2000)
 25. Y. Hua, J. Peng, D. Cui, L. Li, Z. Xu, X. Xu, Studies on electroluminescence of multilayer Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* **210**, 219–220 (1992)
 26. X. Chen, X. Yang, W. Fu, M. Xu, H. Chen, Enhanced performance of polymer solar cells with a monolayer of assembled gold nanoparticle films fabricated by Langmuir-Blodgett technique. *Mater. Sci. Eng., B* **178**, 53–59 (2013)
 27. V. Álvarez-Venicio, B. Jiménez-Nava, M.P. Carreón-Castro, E. Rivera, I. Audelo-Méndez, A. Acosta-Huerta, M. Gutiérrez-Nava, Synthesis and incorporation in Langmuir films of oligo-phenylenevinylene dendrimers bearing a polar head group and different dendritic poly(benzyl ether) branches. *Polymer* **49**(18), 3911–3922 (2008)
 28. B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **92**, 508–517 (1990)
 29. B. Delley, Fast calculations of electrostatics in crystals and large molecules. *J. Phys. Chem.* **100**, 6107–6110 (1996)
 30. B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach. *J. Chem. Phys.* **113**, 7756–7764 (2000)
 31. B. Delley, D.E. Ellis, J. Freeman, E.J. Baerends, D. Post, Binding energy and electronic structure of small copper particles. *Phys. Rev. B* **27**, 2132–2144 (1983)
 32. A.D. Becke, A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **88**, 2547–2553 (1988)
 33. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988)
 34. J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992)
 35. S. Peleshanko, A. Sidorenko, K. Larson, O. Villavicencio, M. Ornatska, D.V. McGrath, V.V. Tsukruk, Langmuir-Blodgett monolayers from lower generation amphiphilic monodendrons. *Thin Solid Films* **406**(1–2), 233–240 (2002)
 36. W.-J. Pao, F. Zhang, P.A. Heiney, C. Mitchell, W.-D. Cho, V. Percec, Grazing-incidence x-ray diffraction study of Langmuir films of amphiphilic monodendrons. *Phys. Rev. E* **67**, 021601 (2003)
 37. H. Yersin, Triplet emitters for OLED applications. Mechanisms of excitation trapping and control of emission properties. *Top. Curr. Chem.* **241**, 1–24 (2004)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Gabriela Alejandra Sosa Ortiz, Violeta Alvarez-Venicio, Jaime Octavio Guerra Pulido, Víctor Velázquez, Vladimir A. Basiuk, María del Pilar Carreón Castro* presented the contribution: **THIN FILMS OF NOVEL OLIGOPHENYLENEVYNILENE DERIVATIVES FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS.** as **Poster** modality, in the Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez
President

