

Avance y Perspectiva

Revista de divulgación del CINVESTAV

Polímeros semiconductores para aplicaciones optoelectrónicas

Karina Galache · Monday, November 21st, 2022

Categorías: [Ciencias Exactas](#), [Zona Abierta](#)

Aunque la palabra *optoelectrónica* es compleja, actualmente se está más relacionado con ella de lo que se puede imaginar. Las fibras ópticas de redes de computadoras y TV por cable, impresoras, proyectores, pantallas y teléfonos inteligentes, bioimágenes y tratamientos láser son ejemplos representativos (Figura 1). La *optoelectrónica* es el punto de encuentro entre los sistemas ópticos y electrónicos. Los materiales y dispositivos con esta tecnología son aquellos cuyo funcionamiento está vinculado directamente con la luz y los electrones [1].



Figura 1. Dispositivos optoelectrónicos en la actualidad [2]

Dado el aumento exponencial de aplicaciones con esta rama, el interés de diversas industrias e investigadores se enfoca en el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser respetuosos con el medio ambiente y más económicos. Entre estas moléculas emergentes se encuentran los polímeros, oligómeros o monómeros semiconductores llamados en inglés *organic electronics*.

Al estudiar estos materiales, es necesaria su caracterización fisicoquímica, que incluye el análisis óptico lineal y no lineal. La respuesta lineal es obtenida a través de los espectros de absorción y emisión de las moléculas usando una fuente de luz blanca o una excitación a una longitud de onda definida. Por otro lado, la respuesta no lineal se origina con la interacción entre haces de luz intensos (como fuentes láser) y la materia; su popularidad ha aumentado en las áreas de la salud e informática [3]. La absorción de dos fotones (TPA por sus siglas en inglés) es un fenómeno óptico no lineal llamado de tercer orden, el cual requiere potencias de excitación altas para que una sustancia absorba simultáneamente dos fotones, generando coeficientes de susceptibilidad de tercer orden elevados. Los polímeros semiconductores que poseen propiedades ópticas no lineales son de gran interés por sus aplicaciones prometedoras en la obtención de bioimágenes celulares y la terapia fotodinámica de dos fotones [4].

Polímeros parte del mundo

Los polímeros son compuestos químicos que se basan en cadenas donde se repite la unidad básica denominada “monómero”. Los materiales poliméricos son trascendentes para la vida en el mundo, por ejemplo, en los humanos, animales y plantas se encuentran polímeros “naturales” como los

polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos (estos últimos forman el ADN humano), en cantidades considerables. De igual forma, los polímeros “sintéticos” como el policloruro de vinilo (PVC utilizado en tuberías y productos de empaque), polietileno (bolsas y envases) y poliestireno (vasos, platos y autopartes) son parte de la vida cotidiana.

Los polímeros son considerados como aislantes de la electricidad; no obstante, existen los llamados polímeros *semiconductores*, también conocidos como polímeros *conductores* o polímeros *conjugados*, que se basan en enlaces alternos simples (?) y dobles (?) a lo largo de la cadena polimérica, lo que provoca una mayor deslocalización electrónica y conlleva el aumento de conductividad eléctrica. En la Figura 2 se muestran las estructuras químicas de algunos polímeros semiconductores comunes.



Figura 2. Estructura química de varios polímeros semiconductores [5]

Hideki Shirakawa, Alan Heeger y Alan G. MacDiarmid obtuvieron el Premio Nobel de Química en 2000, gracias al trabajo realizado en la década de los 70 al dopar una película de poliacetileno y detectar que la conductividad eléctrica aumentaba más de 10^5 S/cm, semejante al cobre cuya conductividad es 5.9×10^5 S/cm. También notaron que en determinadas condiciones podía emitir luz [6]. Estos semiconductores orgánicos se han ubicado en aplicaciones optoelectrónicas por las diversas ventajas que poseen, tales como su flexibilidad y elasticidad, que permite emplearlos en diferentes formas y superficies; su ligereza facilita su transporte y su simplicidad de producción hace posible su uso a nivel industrial. Es posible encontrar a los polímeros semiconductores en dispositivos optoelectrónicos orgánicos, como diodos emisores de luz (*OLEDs*), transistores de efecto de campo (*OFETs*), celdas solares (*OSCs*), instrumento de almacenamiento de memoria, fotodetectores de acumulación de energía, quimio y biosensores (Figura 3). Estos materiales conjugados captan la radiación solar para convertirse en corriente eléctrica. Cuentan con la posibilidad de ser solubles en diversos disolventes, por lo que se pueden depositar sobre sustratos para formar capas (como al imprimir sobre una hoja de papel) de espesor nanométrico.

Los *OLEDs* se encuentran a diario en los teléfonos inteligentes y en los televisores. Poseen la ventaja de no requerir de una fuente de iluminación externa, pues los componentes semiconductores de la pantalla emiten luz al pasar el flujo de electrones sin requerir de otras fuentes de luz. En la actualidad, estos tienen una luminancia de más de $100,000$ cd/m², 10 veces más brillante que una lámpara fluorescente común. Además, se pueden generar varios colores como azul, verde, rojo y blanco [7]. Los transistores de efecto de campo, *OFETs*, son aparatos electrónicos que actúan como amplificadores, moduladores de señales como switches electrónicos fundamentales en la industria electrónica [8].



Figura 3. Ejemplos de dispositivos optoelectrónicos [9].

Diseño de los polímeros semiconductores para optoelectrónica

Para que los polímeros semiconductores se apliquen en diversos dispositivos, es necesario que cumplan con determinadas características, por ejemplo, cadenas de carbono (cadenas alquílicas) las que les confieren disolubilidad en disolventes orgánicos comunes. Los monómeros necesitan tener buena reactividad para llevar a cabo las reacciones de polimerización y así tener selectividad frente a reacciones secundarias. Así mismo, es recomendable que los monómeros sean fáciles de obtener

para disminuir el costo de materias primas. Una consideración primordial de cualquier material es que sea respetuoso con el medio ambiente; por ejemplo, si se analiza el caso del silicio para los paneles fotovoltaicos de uso común, la energía incorporada de 1 kg de silicio policristalino del tipo necesario para las celdas fotovoltaicas convencionales es de 1 GJ. Esta energía produce cerca de 200 kg de emisiones de dióxido de carbono, con una vida media en la atmósfera de alrededor de 200,000 años [10]. En el proceso de obtención de polímeros semiconductores se busca cumplir con lo que hoy se conoce como “química verde”, también denominada química sostenible, cuyo objetivo es disminuir productos nocivos. La masa absoluta de un material de desecho no siempre es tan importante como su hostilidad ambiental. Ante ello, surge el término “Factor E o factor ambiental”, que es la relación entre la masa de residuos y la masa del producto deseado [8]. Lo que es como estar en una balanza, donde se evalúa si la masa absoluta de un producto de desecho es tan importante como su hostilidad ambiental por unidad de masa. Otro aspecto que considerar en el proceso es la economía del átomo o la eficiencia del átomo, introducida por Trost en 1991; es la relación del peso molecular del producto por el peso molecular de todas las sustancias formadas. En esta se valora el uso de disolventes, la recuperación del catalizador, la energía y la toxicidad.

En las celdas solares orgánicas, sintetizar un polímero donador ideal es un reto, porque éste deberá balancear todos los parámetros fotovoltaicos como voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y factor de llenado (FF), los cuales son directamente proporcionales a la eficiencia de conversión de energía (eficiencia (?) o $PCE = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF)/P_{in}$), donde P_{in} es la potencia de luz de inicio. Los polímeros semiconductores necesitan presentar *i) fuerte y amplia absorción en la región visible e infrarrojo cercano* para recolectar más fotones del espectro solar, lo cual incrementa J_{sc} ; *ii) niveles de energía HOMO y LUMO optimizados*; es necesario un ajuste en forma de cascada entre el polímero donador y la molécula aceptora dentro de la capa activa de los dispositivos fotovoltaicos; por ejemplo, se ha señalado que la diferencia entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor sea entre 0.3-0.4 eV para un desempeño óptimo [11], lo que origina una disociación eficiente de los excitones en la interfase donador/aceptor, aumentando el V_{oc} . Los polímeros semiconductores tienen una estructura quinoide a partir de enlaces π conjugados que están en resonancia, lo cual repercute en la disminución de la diferencia entre sus orbitales mencionados conocida como *band gap* o intervalo prohibido de energía ($E_g \approx 2$ eV).

En años recientes se han diseñado materiales donadores con cromóforos del tipo Donador-Aceptor (D-A) en el esqueleto de la cadena polimérica; en estos sistemas la transferencia de carga intramolecular desde el donador al aceptor lleva la absorción hacia mayor longitud de onda, además, los niveles HOMO y LUMO se pueden ajustar a partir de la elección adecuada de la unidad donadora y aceptora. Adicionalmente, es importante *iii) alta movilidad de carga* a través de una red interpenetrante biscontinua que actúa como canal transportador de carga de electrones y huecos hacia ambos electrodos en los dispositivos a nivel de nanoescala (tamaños de dominios de 20 nm) [12] para evitar recombinación y favorecer una disociación eficaz del excitón, lo cual ayuda a mejorar el FF, llevando a una eficiencia de conversión de energía (PCE) mayor [13]. En nuestro grupo de investigación, se ha confirmado que una alta movilidad de carga se relaciona con la cristalinidad de los polímeros semiconductores [14].

En los OLEDs es importante un parámetro conocido como eficiencia cuántica de fluorescencia, que es el cociente entre los fotones absorbidos y emitidos. Algunos polímeros semiconductores basados en politiofenos, poli(p-fenileno vinileno) y polifluoreno, han suscitado un gran interés debido a que es posible generar materiales nuevos con diferentes *band gaps* y afinidades electrónicas, lo cual permite la construcción de OLEDs que se ajustan para emitir en diferentes

regiones del espectro visible con una alta eficiencia cuántica de luminiscencia [15].

En los OFETs o transistores de efecto de campo -los parámetros más importantes en los que se hace mayor énfasis para el desarrollo de estos dispositivos-, se encuentran la relación de corriente de encendido/apagado (I_{on}/I_{off}), la movilidad electrónica (μ), el voltaje de umbral (V_T) y la estabilidad del dispositivo [8]. Para que los semiconductores orgánicos sean competitivos necesitarán tener un valor de $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, un I_{on}/I_{off} de 106 y un V_T cercano a 0 V [16]. Hay dos factores a considerar en las moléculas orgánicas que se emplean en los OFETs, la *estabilidad y conjugación alta*, ya que al tener una movilidad electrónica elevada tienden a oxidarse frente al oxígeno atmosférico. Además, son necesarios *valores óptimos* HOMO y LUMO; para materiales orgánicos tipo *p*, el HOMO conviene esté cercano a los -5.0 eV . Para el tipo *n*, la energía del LUMO tendrá que estar entre -3.0 eV y -4.0 eV [17]. Las moléculas requieren de *buen empaquetamiento en estado sólido* donde las distancias interplanares entre moléculas que permiten el transporte de cargas electrónicas son de 5.0 \AA [18]. El arreglo del semiconductor tendrá que ser continuo y con organización molecular definida en estado sólido, formar buenas películas para favorecer la conducción eficaz de cargas. Además, la pureza es un factor importante ya que las impurezas originan trampas que no favorecen dicho transporte.

La nanotecnología y la optoelectrónica

La nanotecnología ha crecido a pasos agigantados, y los polímeros semiconductores también se han utilizado en la dimensión de la nanoescala. Se han investigado métodos de síntesis de nanopartículas (partículas sólidas que miden de 5 a 100 nm) con base en polímeros (Figura 4). Las nanopartículas (NPs) se convirtieron en foco de atención por sus altas potencialidades de aplicación en un amplio espectro de áreas industriales, que van desde la electrónica a la fotónica, de materiales conductores a sensores y de la medicina a la biotecnología [19]. En el área de salud, por ejemplo, un problema creciente es la amenaza de superbacterias con resistencia a múltiples fármacos para casi la mayoría de los tipos de antibióticos, por lo que requieren alternativas eficaces para acabarlas; en años recientes, se han aplicado materiales antibacterianos que incluyen péptidos antimicrobianos, polímeros conjugados catiónicos y surfactantes para eliminar patógenos. Se ha informado sobre la elaboración de polímeros conjugados convertidos en nanopartículas capaces de absorber dos fotones, y se demostró que presentan una tasa de inhibición del 93 % contra *E. coli* bajo la combinación de luz infrarroja [20].



Figura 4. Nanopartículas de un polímero semiconductor PA y plata [21].

Investigación de polímeros para aplicaciones optoelectrónicas en la UAEMor

Aprovechar las tecnologías emergentes es de vital importancia para no caer en el consumismo extranjero y la importación. Por ello, el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, específicamente en el laboratorio de materiales orgánicos e híbridos para aplicaciones optoelectrónicas, ha desarrollado polímeros semiconductores que tienen diversas aplicaciones optoelectrónicas. Es primordial ser parte de la química verde, por lo que en nuestro laboratorio se ha realizado la síntesis de polímeros semiconductores con una metodología conocida como arilación directa, que en comparación con otras síntesis, logra disminuir el número de pasos sintéticos, ciertos reactivos organometálicos y así evitar residuos peligrosos. Hemos desarrollado diversos polímeros semiconductores con estructura

donador (D) – aceptor (A) a través de reacciones de acoplamiento de arilación directa, que son reacciones de acoplamiento entre derivados de haluro e hidrógeno con un catalizador de paladio (Pd^0). Ejemplos de unidades donadoras (D) (ricas en electrones) con las que se ha trabajado son: alquiltiofeno, fluoreno (F) y unidades aceptoras (A) (deficientes en electrones) son: benzoditiazol (BT), tienopirroldiona (TPD), dicetopirrolopirrol (DPP). En colaboración con el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) se han fabricado celdas solares orgánicas de estos polímeros D-A con una eficiencia (?) máxima de 2.3 % [22], usando poli(3-hexiltiofeno) $\eta = 3.6$ % [14] y celdas solares ternarias $\eta = 3.51$ y 4.21 % [23]. Una parte esencial de esta investigación es encontrar la relación estructura-propiedad de estos polímeros y su repercusión en el desempeño fotovoltaico. Adicionalmente, se ha colaborado con el Grupo de Óptica no Lineal y Fotofísica del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) para sintetizar y caracterizar nanopartículas (NPs) orgánicas de dímeros, oligómeros y polímeros semiconductores basados en dicetopirrolopirrol (DPP) y benzotiadiazol (BT) [23, 24]. Esta caracterización incluye el estudio fotofísico y óptica no lineal de los polímeros en los diferentes estados de agregación molecular (solución, películas y nanopartículas) y análisis de los diámetros de las NPs por medio de técnicas como esparcimiento dinámico de luz (DLS) y el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), Figura 5.



Figura 5. Estudio del monómero derivado de fluoreno (F) y benzotiadiazol (BT) en solución, películas y NPs [24].

El diseño de nuevos materiales semiconductores, entre ellos los polímeros, es un área relevante de investigación, pues a través de su diseño adecuado es factible obtener propiedades fisicoquímicas sobresalientes, entre ellas las estructurales, fotofísicas, electrónicas y morfológicas, que permitan su utilización en dispositivos optoelectrónicos orgánicos como celdas solares, diodos emisores de luz y transistores de efecto de campo. A través de esta tecnología se espera generar un mundo más interconectado, avanzado tecnológicamente, con un confort mayor, en donde se promueva la salud, exista un adecuado uso de las energías renovables y los procesos sean sustentables.

Referencias

- [1] <https://www.equiposylaboratorio.com/portal/articulo-ampliado/optoelectronica>
- [2] <https://www.techprevue.com/top-five-electronic-devices-invest/>
- [3] https://www.cio.mx/optica_no_lineal.php
- [4] X. Shen, L. Li, A.C.M. Chan, N. Gao, S.Q. Yao, Q.-H. Xu, “Water-Soluble Conjugated Polymers for Simultaneous Two-Photon Cell Imaging and Two-Photon Photodynamic Therapy” *Adv. Opt. Mater.*, 1, 92-99, 2013. <https://doi.org/10.1002/adom.201200026>
- [5] C. Adhikari, “Polymer nanoparticles-preparations, applications and future insights: a concise review”, *Polym.-Plast. Tech. Mat.*, 60, 1996-2024, 2021. <https://doi.org/10.1080/25740881.2021.1939715>
- [6] K. Mullen, U. Scherf, “Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications”, Editorial: WILEY-VCH, 2006.
- [7] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, “Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer” *Appl. Phys. Lett.*, 55 (15), 1489-1491, 1989. <https://doi.org/10.1063/1.101586>

- [8] F. Jaramillo Isaza, “Semiconductores orgánicos de fácil procesamiento para transistores de efecto de campo (OFETs)”. *Scientia et Technica* Año XIII, Universidad Tecnológica de Pereira, 36, 2007.
- [9] A. Abate, “Specialty Grand Challenges in Optoelectronics”, *Front. Electron.*, 1, 579890, 2020. <https://doi.org/10.3389/felec.2020.579890>
- [10] D. J. Burke, D. J. Lipomi, “Green chemistry for organic solar cells”, *Energy Environ. Sci.*, 6, 2053–2066, 2013. DOI: [10.1039/C3EE41096J](https://doi.org/10.1039/C3EE41096J)
- [11] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, “For the Bright Future Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%”. *Adv. Mater.* 22, E135–E138, 2010.
- [12] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee, “Bulk-heterojunction organic solar cells: Five core technologies for their commercialization”. *Adv. Mater.* 28 (36), 7821–7861, 2016.
- [13] B. SambathKumar, E. Varathan, V. Subramanian, N. Somanathan, “Design of medium band gap random terpolymers containing fluorene linked diketopyrrolopyrrole and thiophene comonomers: an experimental and theoretical study”. *New J. Chem.* 40, 1377-1386, 2016.
- [14] M. Rangel, M. Güizado-Rodríguez, J. L. Maldonado, R. Olayo-Valles, V. Barba, J. U. Reveles, “Eco-friendly synthesis of regioregular poly(3-hexylthiophene) by direct arylation polymerization: analysis of the properties that determine its performance in BHJ solar cells”. *Polymer* 193, 122348, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122348>
- [15] <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/organic-electronics/tutorial>
- [16] Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, “Advances in organic field-effect transistors”, *J. Mat. Chem.*, 15, 53-65, 2005. <https://doi.org/10.1039/B411245H>
- [17] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, “Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors”, *Chem. Mat.*, 16 (23), 4436-4451, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm049391x>
- [18] A. Facchetti, M.-H. Yoon, C.L. Stern, H.E. Katz, T.J. Marks, “Building blocks for n-type organic electronics: Regiochemically modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (33), 3900-3903, 2003. DOI: [10.1002/anie.200351253](https://doi.org/10.1002/anie.200351253)
- [19] D. Tuncel, H.V. Demir, “Conjugated polymer nanoparticles”, *Nanoscale*, 2:484–494, 2010. <https://doi.org/10.1039/B9NR00374F>
- [20] H. Zhang, Y. Liang, H. Zhao, R. Qi, Z. Chen, H. Yuan, H. Liang, L. Wang, “Dual-Mode Antibacterial Conjugated Polymer Nanoparticles for Photothermal and Photodynamic Therapy”, *Macromol. Biosci.*, 20, 1900301, 2020. DOI: [10.1002/mabi.201900301](https://doi.org/10.1002/mabi.201900301)
- [21] P.J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba, G. Ramos-Ortiz, H. Martínez-Gutiérrez, “Stabilization of Silver Nanoparticles with a Dithiocarbamate Ligand and Formation of

Nanocomposites by Combination with Polythiophene Derivative Nanoparticles”, *Adv. Condens. Matter Phys.*, 2018, 4376051, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/4376051/>

[22] A. Ledesma-Juárez, M. Rodríguez, M. Güizado-Rodríguez, D. Romero-Borja, C. Garcias-Morales, J. L. Maldonado, V. Barba, “Synthesis by direct arylation reaction of photovoltaic D-?-A polymers based on fluorene-thiophene- fragment and fluorinated benzothiadiazole derivatives”. *J. Mater. Sci. Mater.*, 30, 13974–13983, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01744-9>

[23] J. Rodríguez-Rea, M. Güizado-Rodríguez, J.-L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, J.U. Reveles, C. Silva, V. Barba, E.M. Saucedo-Salazar, M.T. Rodríguez Hernández, Development of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor oligomers using direct arylation polymerization: Non-linear and ultrafast optical analysis, and their application in ternary organic solar cells, *Opt. Mat.* 134 (2022) 113167. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113167>

[24] K. K. Guzmán-Rabadán, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba, M. Rodríguez, J. Velusamy, G. Ramos-Ortiz, “Synthesis of fluorene-thiophene-benzothiadiazole (D-?-A) molecules by direct arylation reactions: formation of nanoparticles and their fluorescence study by one- and two-photon absorption”. *Opt. Mat.* 101, 109758, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109758>

This entry was posted on Monday, November 21st, 2022 at 8:01 pm and is filed under [Ciencias Exactas](#), [Zona Abierta](#)

You can follow any responses to this entry through the [Comments \(RSS\)](#) feed. Both comments and pings are currently closed.