

Características Luminiscentes en Politiofeno Sintetizado por Plasma

M.A. Enríquez Pérez^{1,2}, E. Colín Orozco^{1,2}, M.G. Olayo¹, G.J. Cruz^{1*},
R. Benavides³, M. Romero², J. Morales⁴, R. Olayo⁴

^{1*} Departamento de Física, ININ, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP. 11801, México. gcc@nuclear.inin.mx

² División de Estudios de Posgrado, UAM-A, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, D.F., México.

³ Departamento de Procesos de Transformación, CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., 25253, México.

⁴ Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, D.F., México.

1. Resumen

En este trabajo se estudian las condiciones en las que se presenta absorción o emisión de luz en politiofeno (PTh) por plasma, polímero cuya estructura aromática depende de la intensidad del campo eléctrico aplicado durante la síntesis. Los resultados indican que el PTh por plasma absorbe luz en el intervalo de longitud de onda de 300 a 450 nm. Esta absorción esta relacionada con las transiciones π - π^* en el sistema conjugado de los anillos heterocíclicos. La luz emitida esta en el intervalo de 453 a 463 nm.

2. Introducción

Los polímeros conjugados luminiscentes tienen muchas aplicaciones tecnológicas en diodos emisores de luz, sensores, baterías orgánicas, visores electrocrómicos, etc. Entre los principales polímeros con este potencial se encuentra el politiofeno (PTh) debido a su estructura heterocíclica conjugada [1-3]. La luminiscencia en estos polímeros se debe a la deslocalización de los electrones π , que tienen orbitales moleculares de baja energía completamente ocupados por electrones apareados. Al absorber radiación, por ejemplo luz ultravioleta, los electrones se promueven a orbitales energéticos superiores, y después de la excitación, vuelven a su estado fundamental emitiendo la energía absorbida en forma de fotones [4-5]. La excitación también puede promover el transporte de cargas eléctricas en el material. En este trabajo se estudia el potencial de absorción/emisión de luz y de fotoconducción de películas delgadas de PTh sintetizadas por plasma.

3. Condiciones experimentales

La polimerización por plasma se realizó dentro de un reactor tubular que consiste en una cámara de vidrio de 1500 cm³ con bridas y electrodos de acero inoxidable. Ambos, bridas y electrodos

son conectados a un generador de radiofrecuencia a 13.5 MHz. El tiofeno se inyecta en fase gaseosa al sistema a temperatura ambiente. Las síntesis se desarrollaron a 10^{-1} mBar, 180 min y potencias de 10, 25, 40, 60, 80 y 100 W. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopia ultravioleta y fluorescente. La conductividad eléctrica se calculó por medio de la resistencia de los polímeros en un arreglo de placas paralelas con voltajes entre 10 y 250 V, estimulando con luz visible y ultravioleta (250 nm) a diferentes temperaturas.

4. Resultados y Discusión

4.1 Espectroscopia UV-Vis

Los polímeros fueron caracterizados en un espectrómetro Perkin Elmer UV/vis Lambda 10, en un intervalo de 800 a 200 nm. La Figura 1 contiene la evolución de la absorción ultravioleta del PTh como función de la longitud de onda, que muestra que el polímero absorbe luz en el intervalo de 300 a 450 nm. Esta absorción está relacionada con las transiciones π a π^* en el sistema conjugado de los anillos heterocíclicos [2]. A bajas potencias de síntesis la absorción no se encuentra definida, sin embargo al aumentar la potencia se obtienen absorciones cada vez más definidas en el intervalo de longitud de onda de 300 a 450 nm. Hosono [6] reportó que cuando hay rompimientos en los anillos heterocíclicos no se presenta una absorción UV definida. En este trabajo se encontró que al aumentar la potencia de síntesis se obtienen bandas cada vez más definidas, debido posiblemente en parte a que el PTh crece en redes entrecruzadas.

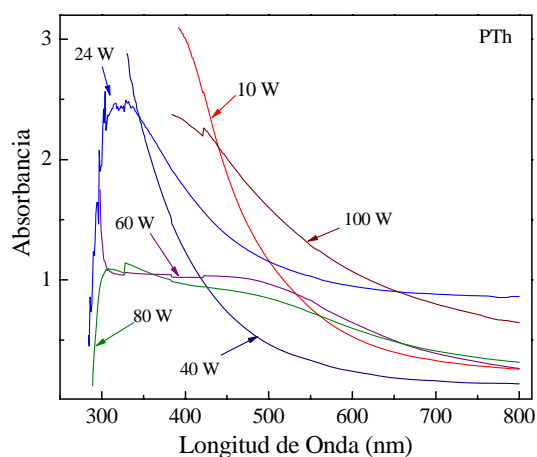


Figura 1. Espectro de Absorción de UV-Vis de PTh.

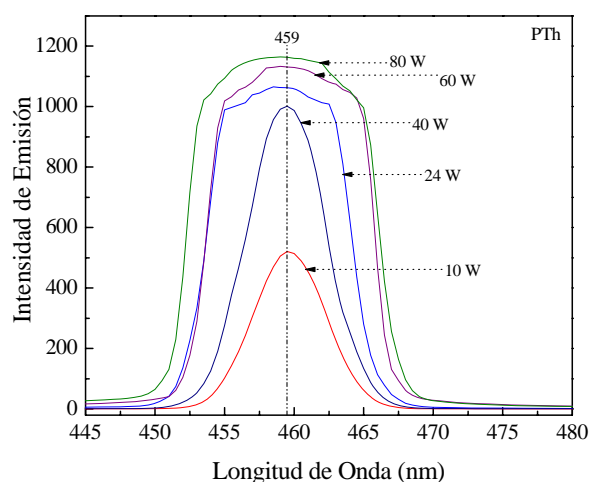


Figura 2. Espectro de Emisión de PTh.

4.2 Fluorescencia

El PTh se caracterizó en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50, en el intervalo de 300 a 800 nm. El análisis se realizó sobre los polímeros sin preparación adicional. Los espectros de emisión se muestran en la Fig. 2, en donde el pico está centrado en 459 nm. De manera general el PTh presenta fluorescencia, emitiendo luz de color azul en el intervalo de longitud de onda de 453 a 463 nm. Al incrementar la potencia de síntesis las bandas se hacen más anchas. A bajas potencias emite en el intervalo de 453 a 466 nm, que se va ensanchando hasta llegar al intervalo de 449 a 468 nm a 80 W. La anchura de emisión en el PTh se presenta por las diferentes condiciones en las que se obtiene el polímero, con entrecruzamiento y fragmentación que afectan la emisión [7].

4.3 Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica de las películas se calculó a partir de la resistencia de los polímeros en un arreglo de placas paralelas con la muestra en el centro. La resistencia se midió a diferente voltaje entre 10 y 250 V y de 30 a 100 C, sin embargo en las gráficas de la Figura 3 solo se presentan los valores extremos de voltaje (10 y 250 V).

Los polímeros se excitaron con un haz de luz UV y otro de luz visible, independientemente, sobre el arreglo experimental por un minuto. Adicionalmente, se midió la resistencia de los polímeros sin luz. Los resultados de esta última configuración podría llamarse la conductividad en el estado basal electromagnético del material.

La Figura 3 muestra la evolución de la conductividad eléctrica como función de la temperatura de PTh a 10 y 80 W. Los símbolos sólidos indican datos con excitación de luz y los huecos sin ella. Cuando el material absorbe energía, la excitación permanece durante algún tiempo, aunque el haz inicial ya no esté presente, debido a que quedan electrones en niveles energéticos superiores. En estas condiciones, la conductividad sin luz es mayor que la obtenida en obscuridad.

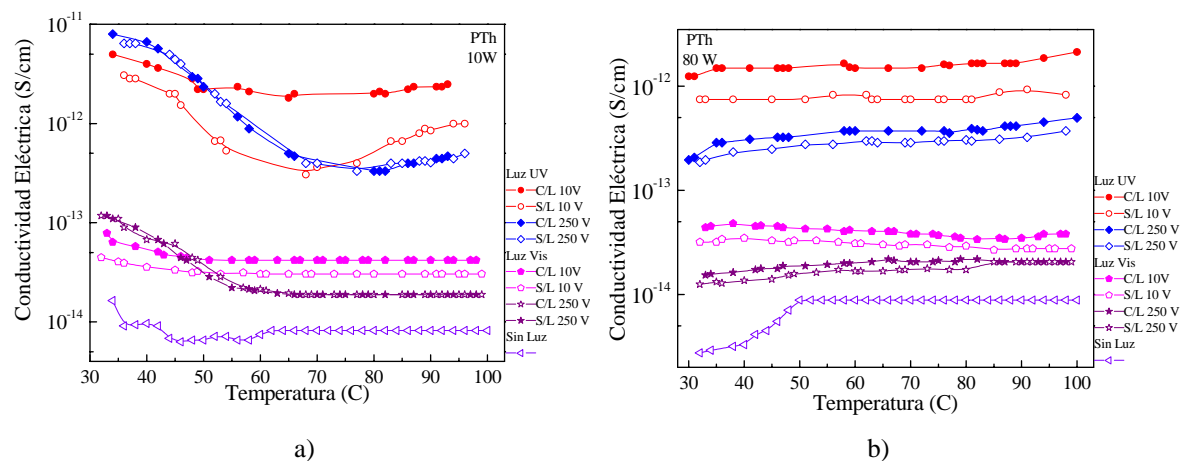


Figura 3. Conductividad eléctrica como función de la temperatura.

De manera general, la conductividad basal del PTh oscila en 10^{-14} S/cm y cuando es excitado con luz visible aumenta dentro del mismo orden de magnitud. Sin embargo, cuando el material es excitado con luz UV, la conductividad incrementa de 2 a 3 órdenes de magnitud. La respuesta posterior a la excitación produce conductividades ligeramente menores a la excitación activa en el material. Esta magnitud se reduce conforme aumenta la diferencia de potencial entre los electrodos.

5. Conclusiones

El PTh por plasma presenta absorción y emisión de luz que depende de la estructura final del polímero; absorbe en el intervalo de longitud de onda de 300 a 450 nm y emite en el intervalo de 453 a 463 nm. Esta absorción esta relacionada con las transiciones π - π^* en el sistema conjugado de los anillos heterocíclicos. Los resultados indican también que conductividad del PTh es más fotosensible a la luz UV, ya que sus valores cambian hasta 3 órdenes de magnitud respecto de la conductividad en oscuridad y de casi medio orden de magnitud después de la excitación. La conductividad eléctrica de PTh es función de la temperatura, del campo eléctrico aplicado y del estímulo de luz UV y visible aplicadas.

6. Referencias

- 1- C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gao, Phys. Rev. Letter, 39, (1977), 1098-1101.
- 2- D.Y. Kim, H.N. Cho, C.Y. Kim, Progress in Polymer Science, 25, (2000), 1089-1139.
- 3- L.E. Sensores, R. Salcedo, M. Beltrán, E. Rioja, Revista de Polímeros Conductores: Aplicaciones, Universidad Nacional Autónoma de México, México (2001).
- 4- R.C. Cabriaes, V. González, Revista de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Vol. VII, No. 24, México (2004), 6-11.
- 5- R.C. Cabriaes, Revista de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Vol. VII, No. 23, México, (2004), 12-16.
- 6- K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, S. Kanzaki, Thin Solid Films, 441, (2003), 72-75.
- 7- M. Koeberg, D.S. Elson, P. M. W. French, D.D.C. Bradley, Synthetic Metals, 139, (2003), 925-928.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Conacyt por el apoyo financiero parcial a este trabajo por medio del proyecto 47467.