

Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología

Cesar Alfredo Barbero

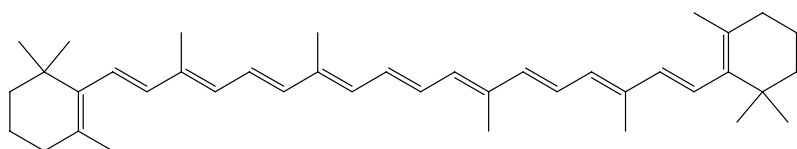
Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados
Universidad Nacional de Río Cuarto
5800 - Río Cuarto
ARGENTINA

En muchos campos de la ciencia de materiales, el primer candidato para una aplicación es un material inorgánico. Materiales tales como metales, semiconductores, cerámicos, vidrios u óxidos pueden ser usados en una gran variedad de aplicaciones: mecánicas, estructurales, eléctricas, electrónicas, ópticas, etc. Obviamente, la importancia de los materiales inorgánicos en la tecnología humana contrasta con su limitado rol en los sistemas biológicos. No es de extrañar, entonces, que la tendencia actual a imitar la biología en diversas tecnologías coincida con un mayor rol de los materiales orgánicos en la tecnología.

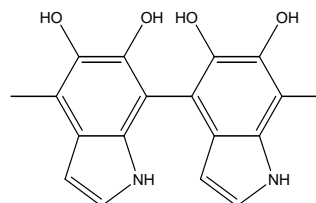
El desarrollo de los polímeros sintéticos tiene un inicio en los trabajos de Carothers y Staudinger, en la década de 1930¹. Desde su origen modesto, los polímeros sintéticos han reemplazado a muchos materiales inorgánicos y han creado nuevos usos de los cuales no podríamos privarnos. De hecho, un típico objeto tecnológico como es el automóvil posee hoy más del 30 % de sus componentes fabricados con materiales poliméricos. Sin embargo, hasta las últimas décadas del siglo XX existían aplicaciones en las cuales los materiales orgánicos no tenían cabida y eran aquellas en las cuales se requiriera alguna forma de conducción electrónica.

Por el contrario, los polímeros clásicos (polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.) son excelentes dieléctricos. De hecho, su aplicación como aislantes ha sido de gran importancia para la tecnología eléctrica. Sin embargo, es posible diseñar moléculas orgánicas que tengan conductividad eléctrica apreciable.

Como en otros casos, los sistemas biológicos nos muestran el camino. En uno de los procesos más importantes para la vida, el proceso fotosintético, la luz es adsorbida por un centro receptor, transformada en una carga electrónica, que debe ser transmitida a la región de síntesis de productos. El cable molecular que realiza esta función es un caroteno. De este tipo de compuestos es también el colorante naranja de la zanahoria (Figura 1.a)



a. β -caroteno, colorante naranja de la zanahoria.



b. Melanina, un polímero conductor natural.

Figura 1.

Una característica estructural de este cable es que posee conjugación extendida. Esto es, los átomos de carbono en la cadena están unidos entre sí por una sucesión de enlaces simples y dobles alternados. Ya que los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad (π), estos electrones pueden moverse en la cadena y transmitir cargas electrónicas. Una similar configuración electrónica existe en las melaninas² (Figura 1.b)

Por lo tanto, son conductores. Curiosamente, o quizás no tanto, el primer polímero conductor sintético, el poliacetileno³, tiene una estructura similar (Figura 2).

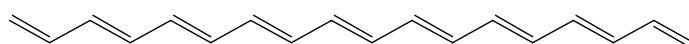


Figura 2. Poliacetileno en su forma semiconductor.

El descubrimiento de este material y del mecanismo por el cual es posible aumentar la conductividad de un material conjugado en varios órdenes de magnitud, por Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, fue premiado con el premio Nobel de Química para el año 2000⁴. Este descubrimiento motivó la rápida búsqueda de nuevos polímeros que tuvieran propiedades conductoras. Con el tiempo se descubrieron diversos materiales, algunos de los cuales se muestran en la Figura 3.

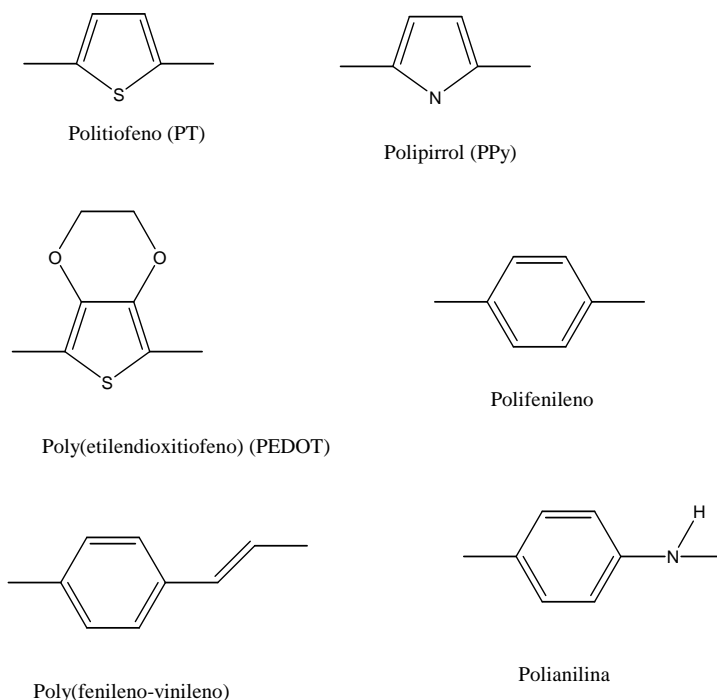


Figura 3. Estructura de polímeros conductores típicos.

En todos los casos hay estructuras conjugadas de enlaces simples y dobles. Sin embargo, un material conjugado con completo balance de cargas solo será un semiconductor. Esto es, tendrá una brecha de energía entre la banda ocupada de electrones (banda de



valencia) y la banda de conducción de entre 1 y 3 eV. Si rompe el balance electrónico, por inyección de electrones (reducción) o extracción de electrones (oxidación), la cantidad de portadores de carga aumenta (“dopado”) y la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. De esta manera, es posible construir conductores poliméricos. Si se usa el material no dopado, se tienen materiales orgánicos semiconductores. Aunque es posible utilizar terminología que proviene del campo de la física de estado sólido de metales y semiconductores inorgánico (ej. Si), es importante tener en cuenta que los materiales son esencialmente diferentes. Tanto en los metales como en los semiconductores inorgánicos, las propiedades del material provienen de un conjunto de átomos más o menos ordenado en tres dimensiones. Este ordenamiento puede cambiar, por ejemplo cuando se flexiona un metal, sin alterar significativamente las propiedades. En cambio, los polímeros conductores son moléculas cuya disposición atómica (estructura química) no puede cambiar sin que la molécula altere profundamente sus propiedades. Sin embargo, la disposición de una cadena polimérica a la vecina sí puede ser alterada. Ambas propiedades son bien conocidas en la ciencia de materiales poliméricos. Una consecuencia importante de esta diferencia de propiedades surge en la aplicación de metales, semiconductores inorgánicos y polímeros conductores en nanotecnología.

Los metales y semiconductores presentan propiedades diferentes cuando se encuentran divididos en ensambles (partículas, alambres, tubos, películas, esferas huecas, películas porosas, etc.) de dimensiones nanométricas. Esto se debe a dos razones: por un lado la relación entre la cantidad de átomos superficiales a átomos dentro del ensamble aumenta drásticamente. Ya que los átomos superficiales tienen diferentes propiedades porque no pueden compartir todos sus electrones con otros átomos iguales, las propiedades cambian. Aun más importante es la existencia de confinamiento cuántico de los portadores de carga (electrones, huecos) y/o partículas cuánticas (fonones, plasmones). Si las dimensiones del ensamble son menores o comparables a la longitud de onda asociada a la partícula, cambiarán las propiedades electrónicas tales como la brecha de bandas (“band gap”) de semiconductores y otras como las propiedades ópticas. Estos efectos permiten fabricar dispositivos novedosos como las zanjas cuánticas (“quantum wells”), puntos cuánticos (“quantum dots”), etc. La parte negativa de esta cuantización de propiedades es que, si disminuimos mucho las dimensiones, las propiedades son diferentes a las del material masivo. Por lo tanto no se puede diseñar dispositivos de escala nanométrica usando las propiedades medidas en mayor escala.

Dado que los polímeros conductores son moléculas, no existen cambios derivados de disminuir el tamaño de la pieza de material desde cm a nm. Solo podrán observarse algunos cambios en las propiedades derivadas de las interacciones entre cadenas. Este hecho impide desarrollar nuevos materiales “cuantizados” dimensionalmente, pero implica que podemos diseñar el sistema de dimensiones nanométricas usando las propiedades medidas en escala macroscópica. De hecho es posible medir propiedades moleculares en dispersiones moleculares (soluciones) con métodos de la fisicoquímica y predecir propiedades a escala macroscópica.

En los días iniciales de los polímeros conductores se supuso que estos materiales iban a tener las propiedades de los polímeros clásicos (ej. flexibilidad), combinadas con las de los metales o semiconductores. Obviamente, esto no es posible ya que si existe conductividad macroscópica implica que existe deslocalización electrónica en toda la masa y por lo tanto esta será más rígida que un polímero dieléctrico.



De hecho, las aplicaciones tecnológicas de estos materiales se basan en propiedades derivadas y no en la conductividad intrínseca, que aun hoy es menor que la de los metales. En ello se cumple una regla permanente de la tecnología de materiales según la cual no existen reemplazos de materiales sino un rediseño de la dupla material-sistema.

Otro factor que diferencia a los polímeros conductores de los materiales inorgánicos es que están constituidos por carbono, con pocos elementos adicionales (N,O,H,S). Como consecuencia de ello, su disponibilidad en la Tierra es casi infinita ya que pueden fabricarse a partir de petróleo, gas, carbón o biomasa. Los metales y semiconductores, con pocas excepciones (ej. Si) son materiales escasos y cuya disponibilidad es finita. Además, muchos metales y semiconductores son tóxicos y/o provocan daños ambientales. Por el contrario, los polímeros conductores son intrínsecamente degradables. Por otra parte, la cantidad de materiales diferentes que pueden producirse a partir de metales y semiconductores inorgánicos esta determinada por la suma de los materiales puros y sus aleaciones. Esta es necesariamente limitada. Contrariamente, la cantidad de compuestos orgánicos diferentes que se pueden sintetizar es técnicamente infinita.

En la Tabla 1 se muestra una comparación de las propiedades de materiales inorgánicos (metales, semiconductores) y polímeros conductores.

Tabla 1. Comparación de las propiedades de materiales electrónicos inorgánicos y polímeros conjugados.

Propiedad	Material inorgánico	Polímeros conjugados
Conductividad	Alta	Baja
Estructura	Atómica	Molecular
Resistencia térmica	Buena	Pobre
Resistencia química	Buena	Pobre
Procesabilidad	Mala	Buena
Efectos cuánticos	Grandes	Inexistentes
Límites nanométricos	Existen	No existen
Diversidad	Limitada	Infinita
Disponibilidad	Limitada	Infinita

Una vez puestos en contexto estos materiales, se describirán algunas de sus propiedades y las aplicaciones tecnológicas que resultan de ellas.

Conductividad

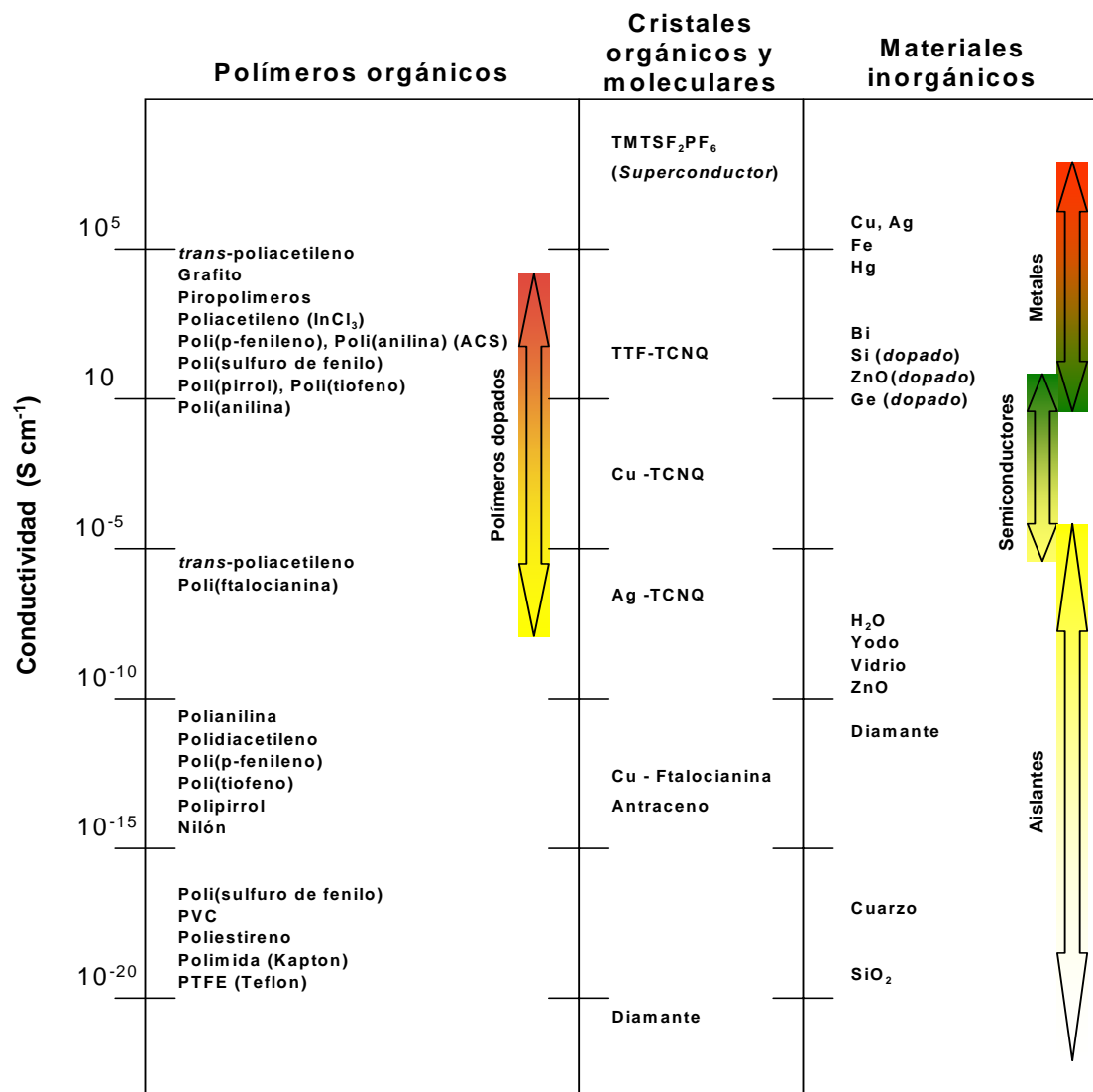


Figura 4. Gráfico comparativo de conductividades de distintos materiales.

En la Figura 4 se muestra un gráfico comparativo de las conductividades de diversos materiales⁵, incluyendo polímeros conductores. Como se observa, las más altas conductividades de polímeros conductores (ca. 10.000 S/cm) son similares a las del aluminio. Sin embargo, estas conductividades se han medido en materiales muy puros y de poca estabilidad química (poliacetileno). Los valores para polímeros estables en condiciones normales son menores (< 1000 S/cm). Esto indica que no se verán cables poliméricos en un futuro cercano. Sin embargo, cuando las dimensiones del conductor son muy pequeñas o se debe compatibilizar el material conductor con una matriz no conductora, estos materiales pueden ser usados. Por ejemplo en biosensores electroquímicos de glucosa pueden usarse polímeros conductores como “pegamento conductor” del sensor. Otra aplicación es en la disipación de energía estática, como la necesaria en envases de componentes electrónicos. Ya que las corrientes generadas por fenómenos estáticos son muy bajas, no se requieren altas conductividades. Aunque se

utilizan para este fin películas metálicas, los polímeros conductores presentan ventajas: son transparentes, no reflexivos; se mezclan con el polímero del envase, no se depositan como películas y pueden ser incinerados sin producir desechos tóxicos. Cabe mencionar que uno de los polímeros conductores de mayor venta, el poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), fue desarrollado por Bayer AG para eliminar la electricidad estática en películas fotográficas y pantallas de computadora. Otra aplicación derivada de la conductividad es la llamada “electrónica plástica”, de la cual hablaremos más tarde.

Cambio de propiedades por el dopado.

La inyección/extracción de electrones en los polímeros conductores (dopado) (Figura 5) puede ser usada en aplicaciones tecnológicas.

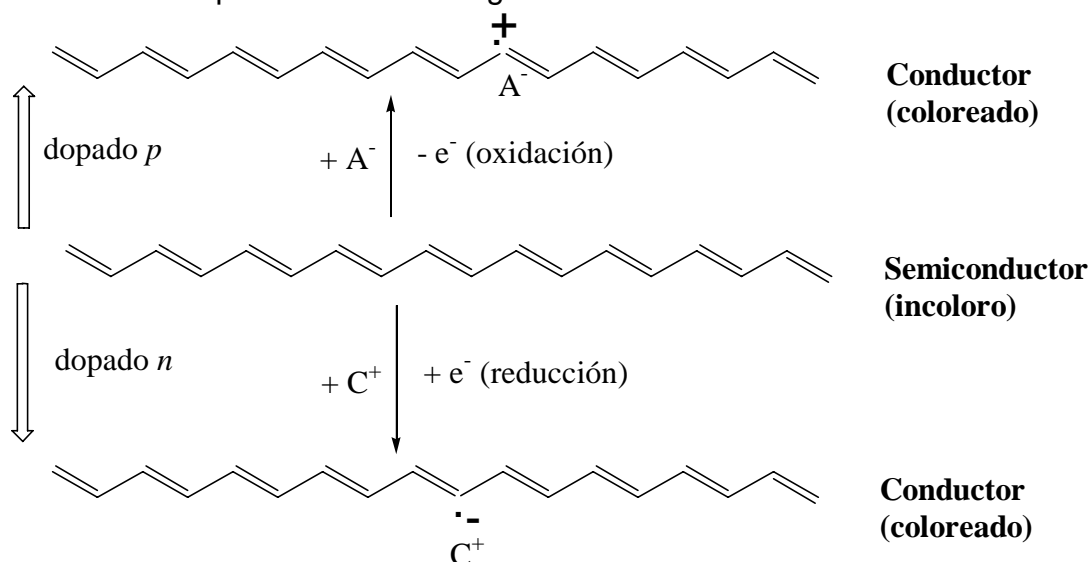


Figura 5. Proceso de dopado en un polímero conductor típico (poliacetileno).

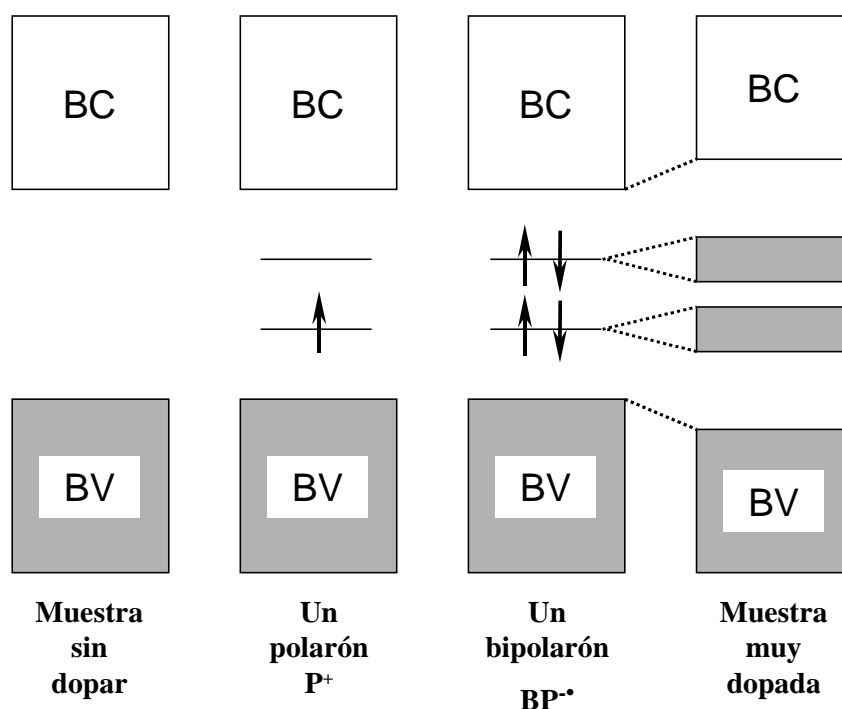
Por un lado, la posibilidad de inyectar/extraer reversiblemente electrones en el polímero puede ser usada para almacenar carga. De esta manera, es posible construir dispositivos de almacenamiento de energía (baterías, capacitores) basados en polímeros conductores. Un factor relevante es el tipo de ión que se inserta dentro del polímero. Ya que como cátodo se usa litio metálico o C/Li, este se disolverá durante la descarga. Por ello se requiere un ánodo que inserte cationes durante la descarga. Esto se logra modificando químicamente el polímero, por incorporación de grupos fijos aniónicos, que retienen el catión Li^+ . El balance de masa de la batería, que se muestra en la Tabla 3, muestra la carga específica que se obtiene con un polímero conductor modificado (polianilina sulfonada, SPAN).

Tabla 2. Cálculo de masas de una batería que utiliza polímeros conductores.

Componente	Masa equivalente (F/g)	Rol
Polianilina sulfonada	394	Material del cátodo
LiClO ₄ (0.5 M W)	53.75	Sal del electrolito
Li (0.5 M W)	3.5	Material del ánodo
Electrolito	60	Solvente + LiClO ₄
Total	511.25 (52 Ah/kg => 130 Wh/kg)	

El valor de energía (130 Wh/kg) es mayor que el obtenido con el polímero sin modificar (87 Wh/kg⁷)

Aunque en el pasado se comercializaron baterías recargables comerciales, estos materiales no pudieron competir con óxidos inorgánicos. La principal desventaja es la baja estabilidad ante el ciclado. El dopado también provoca cambios en las propiedades ópticas ya que el estado no dopado y el dopado no tienen la misma distribución electrónica (Figura 6).


Figura 6. Evolución de las bandas de polímeros conjugados durante un proceso de dopado n (reducción).

Evolución de las

Por lo tanto, las transiciones electrónicas que determinan la absorción de luz en el visible, son diferentes. Si el cambio de nivel de dopado se realiza en una celda electroquímica, el cambio de color se denomina electrocromismo (Figura 7).

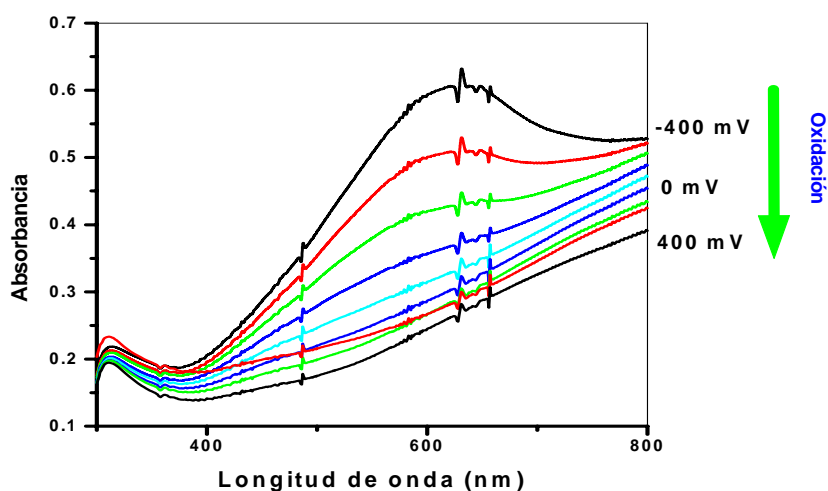


Figura 7: Absorbancia de una película de PEDOT sobre ITO, durante la oxidación. Los cambios de color pueden ser usados en visores electrónicos, espejos y ventanas inteligentes (Figura 8).



Figura 8. Ventana inteligente (“Smart window”, Sage Electrochromics Inc.)

En estos últimos casos se controla la cantidad de luz que pasa a través de una película semitransparente del polímero y puede controlarse el deslumbramiento o la iluminación de habitaciones.

Actuadores Mecánicos

Otro cambio que ocurre durante el dopado de polímeros conductores es el cambio de volumen⁸. Estos cambios se deben a diversos factores: expansión de la matriz polimérica para acomodar los contraiones, repulsión entre cargas fijas creadas en el polímero, inserción de solvente por presión osmótica, etc.

El cambio de volumen puede ser usado con provecho para crear actuadores electroquimiomecánicos (Figura 9). El polímero conductor se adhiere a un polímero no conductor. Durante el dopado, el polímero conductor se expande y el conjunto se dobla.

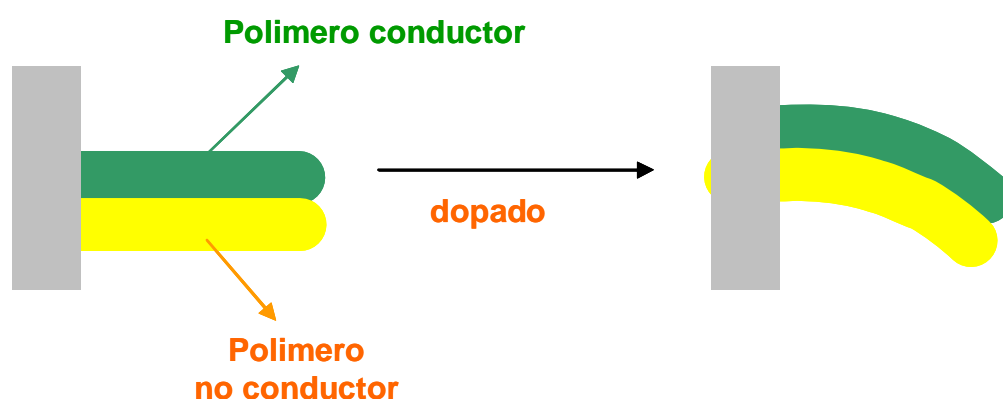


Figura 9. Esquema de un actuador electroquimiomecánico.

Propiedades electrónicas

Dado que se han producido polímeros con propiedades aislantes, conductoras y semiconductoras, es posible producir dispositivos electrónicos (transistores, diodos, diodos emisores de luz, fotodiodos, etc.) usando solo polímeros. Esta tecnología, llamada “electrónica plástica”, ha sido propuesta por A.G. MacDiarmid. Aunque es evidente que difícilmente se podrán producir dispositivos con propiedades superiores a los de semiconductores inorgánicos, la simplicidad de producción puede disminuir los costos hasta hacer estos dispositivos competitivos. Un nuevo circuito de Si requiere una planta de producción (“fab”) cuyo costo es de varios cientos de millones de dólares. El diseño debe tener un alto grado de fiabilidad y éxito ya que solo se amortizará la inversión si se venden cientos de miles del dispositivo. Por el contrario, un dispositivo basado en materiales orgánicos puede fabricarse con una impresora de inyección de tinta y, por lo tanto, pueden realizarse series pequeñas y adaptables. Esta tecnología, no sólo es muy apropiada para países como el nuestro sino que puede producir componentes electrónicos descartables.

Los componentes más estudiados son el transistor de efecto de campo y el diodo. Un transistor de efecto de campo que use como material activo un polímero semiconductor es mostrado en la Figura 10.

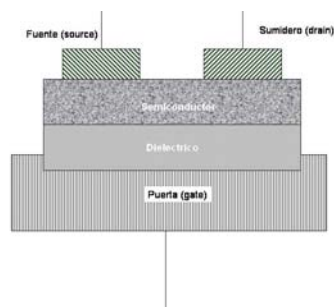


Figura 10. Esquema de un transistor de efecto de campo (FET) orgánico.

Como puede verse, la corriente que circula entre la fuente (source) y el sumidero (drain) es controlada por el voltaje aplicado al electrodo puerta (gate). Las movilidades son menores que las medidas en semiconductores inorgánicos pero es posible construir dispositivos de hasta 100 transistores orgánicos. Como dieléctrico puede usarse un polímero no conductor (ej. poli(metilmacrilato)), como semiconductor se usa un polímero semiconductor (ej. poli(2-octiltiofeno)) y como conductores, para los contactos de la fuente, sumidero y puerta, un polímero conductor dopado (ej. polianilina).

El otro dispositivo simple es un Diodo n-p, que esta constituido por dos polímeros con dopado diferente que comparten una interfase (Figura 11).

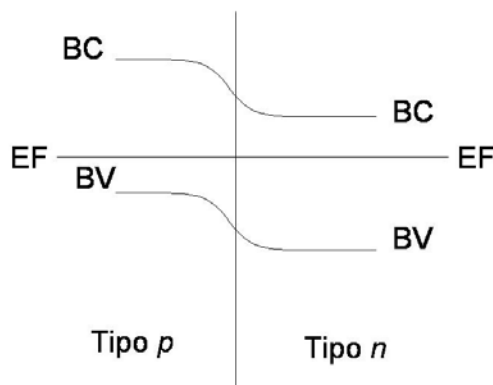


Figura 11. Esquema de un diodo p-n.

Ya que un polímero tendrá un potencial para la banda de conducción mayor que el otro, un polímero puede inyectar portadores de carga (huecos o electrones) en el otro pero no a la inversa. Por lo tanto se producirá un diodo. Sin embargo la banda de valencia puede ser llenada por excitación de electrones desde el la banda de valencia por interacción con fotones (irradiación de luz). De esta manera tendremos un fotodiodo. En forma complementaria, si se contactan dos polímeros con electrodos que inyectan huecos y electrones, respectivamente, en una zona intermedia se producirá la recombinación hueco-electrón, con emisión de luz. De esta manera tendremos un diodo emisor de luz orgánico (“organic light emission diode”, OLED).

Además de la facilidad de fabricación, los sistemas optoelectrónicos basados en materiales orgánicos tienen la ventaja de que su estructura puede variarse en forma simple a través de síntesis química. Por lo tanto el color de la absorción de luz (en un fotodiodo) o la emisión de luz (en un OLED) podrá ajustarse a voluntad y/o construirse puntos de emisión o absorción de distintos colores. Este ajuste fino de las propiedades es muy difícil de realizar en semiconductores orgánicos, como lo atestiguan los 20 años de

investigación que se requirieron para la fabricación de LEDs azules. Ambas propiedades están siendo usadas con provecho en la fabricación de pantallas emisoras de luz orgánicas (Figura 12).



Figura 12. Pantalla plana usando OLEDs basados en polímeros semiconductores (Uniax Corp., 2001).

Absorción de radiación.

Previamente se ha mostrado que los polímeros conductores dopados absorben en el ultravioleta visible. Sin embargo, también absorben en otras zonas del espectro electromagnético. En la Figura 13 se muestra el espectro de absorción en el infrarrojo medio de una película de polianilina. Como se observa, el espectro vibracional se observa sobre una banda ancha centrada a ca. 4250 cm^{-1} .

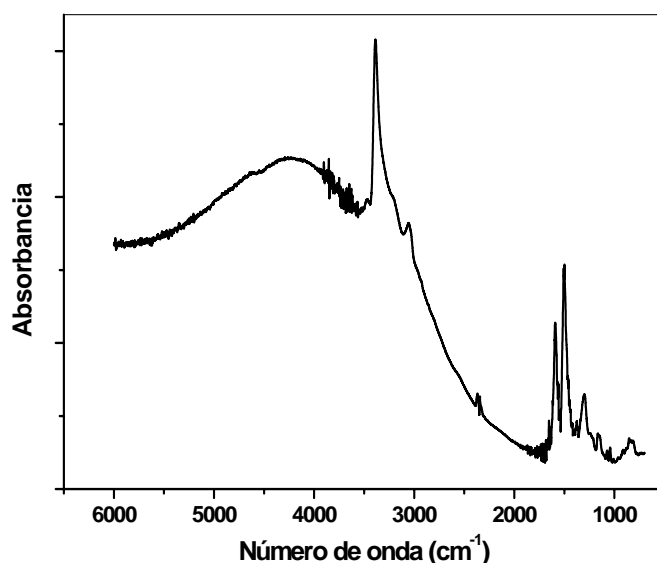


Figura 13. Espectro de absorción infrarrojo de una película de polianilina, producida en 6 M HCl.

De manera similar, los polímeros conductores presentan absorción en la zona de microondas del espectro electromagnético. Esta propiedad se utiliza para producir aviones fantasmas ("stealth") ya que el radar, en la región de microondas, será absorbido sin

producir reflejos. Por otra parte, como conductores electrónicos, si se somete el polímero a un campo electromagnético oscilante, se originan corrientes. Estas corrientes, en un sistema asilado, sólo pueden producir, por efecto Joule, el calentamiento del polímero. De esta manera es posible calentar, de manera remota, regiones de una pieza. Esta propiedad se ha usado para soldar piezas de termoplásticos (Figura 14).



Figura 14. Piezas de un termoplástico (polietileno) soldadas por acción de las microondas sobre una junta de polianilina.

Procesabilidad

Una de las razones de la popularidad de los polímeros no conductores es su procesabilidad. Usando técnicas de procesamiento térmico, inyección, fusión, rotomoldeado, a bajas temperaturas ($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) es posible fabricar piezas de diversas formas, películas, tubos, etc. Estas propiedades se basan en la débil interacción entre cadenas poliméricas. Como se ha discutido previamente, los polímeros conductores tienen interacciones fuertes entre cadenas, debido al solapamiento electrónico que permite la conductividad. Por ello muestran baja procesabilidad, no funden sin descomponerse y no son solubles en solventes comunes. Para mejorar estas propiedades se han usado diferentes estrategias: modificación química de los polímeros base⁹, copolimerización con monómeros sustituidos¹⁰, mezclado (“blending”) con polielectrolitos¹¹ y uso de contraiones anfifílicos¹². En los casos en los cuales se modifica la estructura química del polímero, la conductividad disminuye con respecto a la del polímero base. Una alternativa consiste en producir polímeros modificados solubles, preparar películas del polímero y remover la modificación, dejando una película del polímero insoluble. Además de permitir la formación de películas de alta conductividad, es posible producir imágenes de polímeros conductores¹³ (Figura 15).

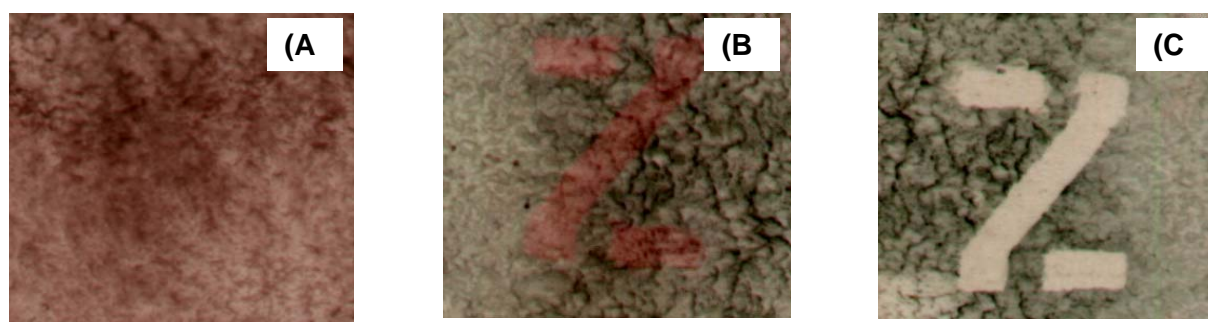


Figura 15. Litografía química de un polímero conductor (polianilina).

Conclusiones

Los polímeros conjugados son nuevos materiales orgánicos cuyas propiedades son similares a las de los metales y/o semiconductores. Sin embargo, ya que el mecanismo de conducción es unidimensional e intramolecular, presentan nuevas propiedades que los hacen un objeto de estudio de la ciencia de materiales. Además del interés científico, estos materiales presentan diversas posibilidades de aplicaciones tecnológicas.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por FONCYT, CONICET y SECYT-UNRC. C. Barbero es Investigador Principal de CONICET. La contribución de los miembros, actuales y pasados, del grupo de trabajo: Maria C. Miras, Gustavo Morales, Gabriel Planes, Horacio Salavagione, Eduardo Ponzio, Ricardo Echevarria, Pablo Varela, Marcelo Alcoba, Viviana Miskovski, Juan Balach, Natalia Monge y Claudia Rivarola, es reconocida con gratitud.

Referencias

- ¹ "Polymer Chemistry", 2nd ed., Malcom P. Stevens, Oxford, 1990.
- ² J. McGuinness, P. Corry, P. Proctor, *Science*, 183 (1974)853.
- ³ "Conducting Polymers. Fundamental and Applications", P. Chandrasekhar, Kluwer, New York, 1999.
- ⁴ H. Shirakawa, *Angew.. Chem. Int. Ed.* 40(2001) 2575; A.G. McDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(2001)2581; A.J. Heeger, *Angew.. Chem. Int. Ed.* 40(2001) 2591. J.D. Stenger-Smith, *Prog. Polym. Sci.*, 23(1998)57; T. Yamamoto, *Macromol.Rapid Commun.*, 23(2002)583.
- ⁵ G.M. Morales, *Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas*, UNRC, Río Cuarto, 2002.
- ⁶ C. Barbero, M.C. Miras, B. Schnyder, O. Haas, R. Kötz, *J. Mater. Chem.*, 4(1994)1775-1783.
- ⁷ J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, 139(1992)2727.
- ⁸ C. Barbero, R. Kötz, *J. Electrochem.Soc.*, 141(1994)859
- ⁹ D. F. Acevedo, H. J. Salavagione, M. C. Miras, C. A. Barbero, *J. Braz. Chem. Soc.*,16(2005)259.
- ¹⁰ H. J. Salavagione, D.F. Acevedo, M.C. Miras, A.J. Motheo, C.A. Barbero, *J. Pol. Sci. A: Chemistry*, 42(2004)5587.
- ¹¹ C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, *J.Electrochem.Soc.*, 144(1997)4170.
- ¹² R.E. Echevarria, *Tesis de Maestría*, UNCOMA, Neuquén, 2004.
- ¹³ H.J. Salavagione, M.C. Miras, C.Barbero, *J. Am. Chem. Soc.*,125(2003)5291.