

nuevos materiales para nuevas tecnologías electrónicas

La Electrónica y la Química Orgánica, que han sido campos separados durante muchos años, se están acercando rápidamente en la actualidad. De un tiempo a esta parte han surgido bastantes áreas de interés común, en las que ambas ciencias aparecen como complementarias. Este trabajo se concentra en tres de estas áreas: la primera, adhesivos y compuestos afines, es un ejemplo clásico de los materiales que han sido desarrollados por la Química Orgánica para usos electrónicos; la segunda, cristales líquidos, es una reciente contribución a la Electrónica en la cual se sigue investigando intensamente; la tercera, semiconductores orgánicos, predice una relación aún más próxima de estos dos campos a corto y medio plazo.

José A. Martín Pereda, Miguel A. Muriel y José M. Otón

NEW MATERIALS FOR NEW ELECTRONIC TECHNOLOGIES

Electronics and Organic Chemistry, that have been separated fields for many years, are closely interacting nowadays. In the past few years, there have emerged many common areas in which both sciences appear to complement each other. This paper deals with three of these areas: the first one, adhesives and related compounds, is an example of the classical materials developed by Organic Chemistry for electronic purposes; the second one, liquid crystals, is a recent contribution to Electronics where a good deal of research is still coming out; the third one, organic semiconductors, is an attempt to predict an even closer relationship of these two fields in the near future.

INTRODUCCION

Nuestra época pasará posiblemente a la Historia como la Era de la Electrónica. En efecto, ninguna otra área del conocimiento ha evolucionado e influido tanto en el gran público durante las últimas décadas; las perspectivas de futuro, por otra parte, apuntan hacia una utilización aún más general e individualizada de los instrumentos electrónicos.

Sin embargo, hasta hace bastante poco tiempo, cualquiera hubiese elegido sin la menor duda para este siglo el nombre de Era del Plástico. La Química Orgánica ha experimentado, como otras muchas ciencias, el mayor avance de su historia en este tiempo; la diferencia, quizás, es que dicho avance en el caso de la Química Orgánica ha supuesto la comercialización de cientos de productos de uso cotidiano, principalmente polímeros, que han influido decisivamente en la modificación del entorno en que vivimos (unas veces, las más, favorablemente; pero algunas no tanto, siendo en ocasiones verdadera causa de contaminación ambiental). Hay un tercer candidato netamente destacado para que, por

derecho propio; nuestra época reciba su nombre: la Energía Nuclear. Su utilización tanto con fines pacíficos como bélicos ha hecho correr ríos de tinta quizá como ninguna otra cuestión de la actualidad.

En el presente trabajo se intentará ofrecer una visión muy general y panorámica de cómo ambos campos, el de la Electrónica y el de la Química Orgánica, han llegado a tener verdaderos lazos de unión. Y, principalmente, cómo ambos pueden llegar, en un futuro no muy lejano, a constituir un nuevo campo que quizás podría designarse como Electrónica Orgánica. Los temas que presentaremos quedarán reducidos sólo a tres. El primero es uno en el que la Química Orgánica actúa como soporte pasivo de los dispositivos electrónicos, bien protegiéndolos o bien uniéndolos. Es esencialmente el de los *polímeros*. En el segundo, la Química Orgánica ya proporciona un material no lineal con unas propiedades extensamente utilizadas en visualizadores y dispositivos de presentación. Nos referimos a los *cristales líquidos*. Aquí ya el material ha dejado de ser un mero acompañante pasivo del componente electrónico y desempeña un papel importante; papel que, a la vista de los últimos trabajos presentados por muy diversos grupos internacionales, entre los que modestamente nos encontramos, parece agigantarse cada día. Finalmente, el tercer tema que veremos será el de los *Conductores y Semiconductores Orgánicos*. Y en él, la Química Orgánica hace su aparición con un papel de protagonista. Son ya verdaderos dispositivos activos los que parece puedan surgir de este campo y con ello, quizás una nueva versión de la Electrónica. No entra en el propósito de este trabajo el analizar con detalle las aplicaciones sino sólo presentar los materiales. Las aplicaciones podrían constituir sucesivos nuevos trabajos.

POLIMEROS

La Electrónica y la Química Orgánica se han desarrollado independientemente hasta casi los años sesenta. Las únicas

apariciones esporádicas de la segunda en la primera se reducían a suministrar recubrimientos aislantes (plásticos) para cables, disolventes que intervenían en operaciones de limpieza en algunas tecnologías de fabricación y, más recientemente, soportes para circuitos impresos.

En los últimos veinte años, sin embargo, el panorama ha cambiado sensiblemente. El primer acercamiento importante de la Química Orgánica a la Electrónica fue precisamente en el campo de los polímeros. Al perfeccionarse los sistemas de polimerización «in situ» se hizo posible comercializar un gran número de productos con aplicaciones como aislantes, recubrimientos, encapsulantes y adhesivos. El área de aplicación, por su parte, no se limita a la industria electrónica, sino que se extiende a campos tan variados como la construcción y la aeronáutica.

La ventaja de estas gamas de productos estriba en que sus propiedades mecánicas, eléctricas y químicas pueden ser controladas fácilmente variando la composición y proporciones de los reactivos de partida, obteniendo un abanico de posibilidades de las que se puede seleccionar aquella que más se aproxime a las necesidades de cada uno.

Así, algunos endurecen al secar, otros permanecen flexibles, como una goma dura; unos son aislantes térmicos y eléctricos, otros conductores; unos secan en segundos, otros permanecen indefinidamente en estado pastoso.

Se pretende dar aquí una clasificación, que no intenta ser exhaustiva, de los productos que en la actualidad se pueden encontrar comercialmente. Con el ánimo de sistematizar la clasificación, ésta la hemos hecho refiriéndonos a los adhesivos, los cuales son quizás más fáciles de agrupar en familias.

Hay que tener en cuenta, no obstante, que muchos de ellos como tales o ligeramente modificados se utilizan para otras aplicaciones diferentes de la unión de piezas: así, hay productos para sellar, moldear, recubrir o impregnar componentes o circuitos, cuya única diferencia con el producto comercializado como adhesivo es la concentración del monómero o la composición del vehículo utilizado como disolvente. Muchos de estos productos, además, pueden cumplir varias de las funciones apuntadas simultáneamente. Por tanto la clasificación y consideraciones que se dan a continuación sobre los adhesivos se deben entender aplicables en su mayor parte a todo el conjunto de productos afines que existen actualmente. Al final del apartado se apuntan unos comentarios sobre estos últimos.

Características de los adhesivos

Al seleccionar un adhesivo para una finalidad específica han de tenerse en cuenta una serie de factores —que en bastantes ocasiones no se consideran debidamente— en los que están involucrados tanto el adhesivo en sí como los materiales a adherir:

a) Materiales sobre los que se utiliza

Casi ningún adhesivo pega todo con todo. En cualquier caso un adhesivo muestra su mejor comportamiento sobre una serie de materiales para los que ha sido diseñado. Su utilización con otros materiales diferentes puede dar lugar a desagradables experiencias: una mala adhesión; que no pegue en absoluto o incluso que el adhesivo ataque los materiales a pegar. Este último punto es importante sobre todo cuando se intenta adherir plásticos. En caso de duda conviene hacer un «ensayo en blanco» antes de la aplicación.

b) Reacción de fraguado

El fraguado (generalmente endurecimiento) de un adhesivo lleva aparejada una reacción química. Dicha reacción es casi siempre exotérmica, y la producción de calor es a veces bastante notable. Se debe por tanto controlar si en las proximidades de donde se aplica el adhesivo hay algún componente que pueda verse afectado y, en este caso, buscar un tipo de adhesivo de poca exotermicidad. Otro dato a tener en cuenta son las eventuales dilataciones que este calor produce, y que pueden dar lugar a grietas.

El segundo problema que aparece en el fraguado es la emisión de productos de reacción. Los adhesivos suelen ir disueltos o suspendidos en un vehículo orgánico que usualmente se evapora durante el secado (hidrocarburos alifáticos y aromáticos, acetonas, hidrocarburos clorados, etc.). Además la reacción puede ocasionar subproductos corrosivos (ácido acético, por ejemplo). Las precauciones a tomar son dobles: por una parte un uso continuado de estos adhesivos hace aconsejable operar en un área bien ventilada; se debe prevenir asimismo el contacto con la piel y los ojos. Por otra parte conviene no cerrar o sellar la zona donde se haya aplicado el adhesivo hasta que éste haya secado por completo, para permitir la eliminación de los subproductos.

c) Porosidad del material

Los materiales porosos pueden presentar dificultades con determinados adhesivos por absorción de los mismos. Por ejemplo, los adhesivos basados en cianoacrilatos (Cyanolit, Super-Glue 3) no deben ser usados en plásticos como polietilenos o teflón, ni en papel o cuero ya que los absorben.

d) Temperatura y tiempo de fraguado

La mayor parte de los adhesivos disminuyen su tiempo de fraguado al aumentar la temperatura. Suele venir en las instrucciones del producto la temperatura aconsejada. Se debe considerar, pues, si el material para el que se utiliza puede soportar dichas temperaturas. Aunque no suele ser crítico el margen de temperaturas de secado, hay que tener en cuenta que algunos adhesivos tienen una velocidad de fraguado prácticamente nula a temperatura ambiente, debiendo, por tanto, calentarlos para que operen.

El tiempo de secado oscila entre unos pocos segundos y varios días. Dentro de un mismo adhesivo varía, además de con la temperatura, con el espesor de la capa aplicada.

e) Propiedades del adhesivo fraguado

Las más importantes, en general, son el margen de temperatura de trabajo y la resistencia al agua y disolventes orgánicos. Suelen venir especificadas en los catálogos de las casas comerciales.

f) Presentación

Actualmente se comercializan adhesivos para ser aplicados con brocha, rodillo, extrusión, espátula, aerosol, jeringuilla... La elección, obviamente, depende de la utilización que se les vaya a dar. Por otra parte se ofrecen productos en uno o dos envases, debiendo en este último caso efectuar un mezclado previo a la aplicación en las proporciones debidas. Aparte de que pueda resultar engorroso, este mezclado previo presenta la desventaja de que se ha de calcular la cantidad de adhesivo que se va a usar, ya que lo que sobre quedará inutilizado. Tienen sin embargo la ventaja sobre los de un solo componente de que suelen ser más estables y duraderos y requieren menos precauciones para su almacenamiento.

g) Conductividad eléctrica y calorífica

Un adhesivo puede utilizarse en aplicaciones específicas que requieren que el mismo sea aislante térmico y eléctrico, conductor térmico pero aislante eléctrico, o bien conductor térmico y eléctrico. La mayoría de los adhesivos «normales» se encuadran en el primer grupo. Los del segundo suelen estar diseñados específicamente para esa finalidad, es decir, para aplicaciones donde la disipación efectiva de calor sea importante («heat sinks», por ejemplo). Por su parte, los conductores eléctricos suelen ser adhesivos «normales» con un polvo o pigmento metálico en suspensión que les permite tener una resistividad muy baja.

Tipos de adhesivos

Se da a continuación un resumen de los tipos de adhesivos más caracterizados, atendiendo a su composición o utilidad.

a) Anaerobios

Se llama así a una familia de adhesivos que son estables (no fraguan) en presencia de aire, pero endurecen en su ausencia. Una de las aplicaciones obvias de los mismos es el sellado de tornillos y tuercas, ya que el material polimerizará justamente en el agujero cuando se inserte el tornillo. Ejemplos: Loctite 312 de Loctite o Flexon 200 de Avdel.

b) Epoxis

Son los más comunes de entre las nuevas familias de adhesivos. Sus aplicaciones son muy variadas ya que se dispone comercialmente de una amplia gama de productos con diferentes temperaturas de secado, tiempos de fraguado, resistencia química o mecánica, etc. Se suministran en uno y dos componentes. Conviene recordar aquí que este tipo de adhesivos suele ser bastante más resistente a esfuerzos aplicados en sentidos opuestos (tensión, tracción) que en ángulo (hendidura, pelado) (figura 1).

Muchas firmas comercializan este tipo de adhesivos, citaremos como ejemplo Ciba-Geigy, 3M, Avdel, Epoxy Technology.

c) Adhesivos conductores

La mayor parte de estos adhesivos son de tipo epoxi, pero por sus características se incluyen aparte. Pueden utilizarse como sustituto de la soldadura convencional, presentando ventajas sobre la misma: pueden aplicarse a temperatura ambiente en componentes sensibles al calor; pueden unir materiales diferentes (en el laboratorio se han conseguido excelentes uniones entre wolframio y acero inoxidable); finalmente, no dejan residuos que pudieran contaminar componentes electrónicos.

Varios metales se han utilizado en la preparación de adhesivos conductores. El que mejores resultados ha dado hasta ahora es la plata, hasta el punto que adhesivo conductor y epoxi de plata han llegado a ser términos casi sinónimos. Es particularmente resistente al envejecimiento térmico, que suele ser el mayor problema ambiental de estos adhesivos, puesto que no sólo afecta a la fuerza de la unión, como les sucede a los epoxis en general, sino que produce dramáticas disminuciones de la conductividad eléctrica.

Para usar estos adhesivos hay que tener en cuenta que sus características de unión y, sobre todo, su conductividad van a depender críticamente del estado de las superficies a adherir. Se hace necesario en la mayoría de los casos un pretratamiento de las mismas con vistas a su limpieza y acondicionamiento. Entre los tratamientos utilizados están el ataque químico (mezcla crómica, por ejemplo), la abrasión

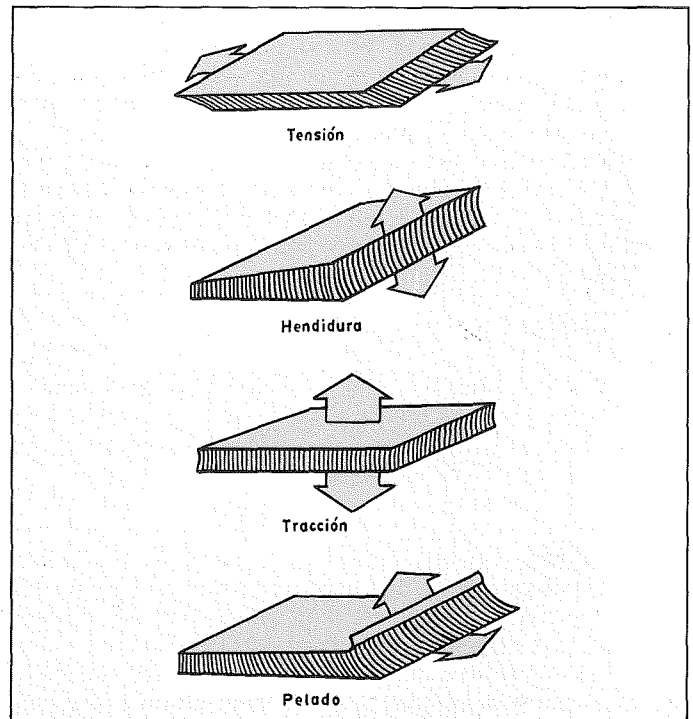


Figura 1. Esfuerzos aplicados en una misma dirección y sentidos opuestos o en distintas direcciones. Véase texto para detalles.

mecánica y la anodización previa. Este último produce excelentes resultados.

Entre las aplicaciones más típicas de los adhesivos conductores están las uniones metal-vidrio en válvulas, conexión armadura-carcasa en condensadores de tantalio, conexionado de componentes sensibles al calor, puesta a masa de condensadores de aluminio en un chasis de acero, etc. ITT utiliza adhesivos de este tipo especialmente acondicionados para uniones metal-cuarzo en cristales de cuarzo piezoeléctricos.

Como ejemplos citaremos varios productos de la serie Epotek, de Epoxy Technology, con rellenos de plata y oro; Emerson & Cuming ofrece también una gama con resistividades del orden de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

d) Elastómeros

Los elastómeros son productos que al fraguar se transforman en un sólido flexible, con la consistencia de una goma dura. Se basan en poliuretanos, polisulfuros y siliconas. Estas últimas superan con mucho el ámbito de los adhesivos; como tales sus productos más conocidos son las llamadas gomas de silicona, que se incluyen dentro de estos elastómeros. Sus principales aplicaciones se basan en que son excelentes aislantes (resistividad del orden de $10^{15} \Omega \text{ cm}$) y sin embargo en general disipan calor con bastante eficiencia. Algunas requieren precauciones en su uso por desprender productos corrosivos (acético sobre todo) y calor en el fraguado. En este sentido, Dow-Corning ha lanzado productos que parecen haber superado estos problemas.

Existen también elastómeros conductores. Usualmente son siliconas con rellenos de grafito o plata. Una de sus aplicaciones podría ser sustituir el metalizado de agujeros en los circuitos impresos.

e) Cianoacrilatos

Su característica principal es su tiempo de fraguado de

pocos segundos (si bien han salido últimamente modificaciones con tiempos más largos). Poseen una excelente resistencia mecánica, un amplio margen de temperaturas de trabajo y buena resistencia al agua y a bastantes disolventes orgánicos. Son además utilizables para unir casi todo tipo de materiales, excepto los porosos, como ya se comentó más arriba. Las precauciones que requiere su uso son: evitar la obstrucción del aplicador, conservarlos preferentemente en frigoríficos y evitar particularmente el contacto con la piel, ya que se adhieren en segundos a la misma.

Otros productos

Existe una gran variedad de productos para recubrimientos, sellados, etc. con aplicación a la industria electrónica. Bastantes de ellos están «emparentados» con uno u otro de los tipos de adhesivos ya mencionados, como se dijo.

Así encontramos compuestos diseñados como disipadores o sumideros de calor (heat sinks) que son aislantes eléctricos pero buenos conductores térmicos. La mayor parte de ellos son pastas de silicona preparadas de forma que no polimerizan, permaneciendo en estado pastoso. Pueden utilizarse para proteger los componentes de agentes externos como humedad o atmósferas corrosivas. Los elastómeros de silicona se pueden usar también como protección contra vibraciones.

Como aportaciones a este campo se pueden citar unos híbridos epoxi-silicona de Dow-Corning que pretenden aunar las ventajas de uno y otro tipo de adhesivos, y que están diseñados específicamente para protección de semiconductores. Presentan tiempos de fraguado cortos y resistencia a la temperatura y atmósferas salinas comparables a las siliconas y epoxis respectivamente. Por su parte, American Oil & Supply Co. lanzó el año pasado un producto denominado «PQ Heat Sink Compound» con las características de los disipadores de calor de silicona pero que no la contiene. Presenta las ventajas de ser más estable, químicamente hablando, y de no deslizarse del sitio de su aplicación.

Respecto a los recubrimientos, una gran parte de ellos está también basada en las mismas fórmulas de los adhesivos, si bien se expenden usualmente más diluidos, de forma que pueden aplicarse con brocha, pistola, aerosol, etc. La elección del recubrimiento viene obviamente dada por los agentes de que se desea proteger los componentes, así como la rigidez o dureza que se desea comunicar al sistema.

Por su parte, las tintas conductoras son modificaciones de los adhesivos conductores ya mencionados, adecuando la viscosidad del producto a esta aplicación específica. De viscosidad intermedia entre unas y otros son los recubrimientos conductores, que, según el tipo y proporción de disolvente que utilicen, pueden ser adecuados para aplicación manual (brocha, por ejemplo) o serigrafía.

CRISTALES LIQUIDOS

La segunda gran área, como ya hemos dicho en un principio, en que se interrelacionan la Química Orgánica y la Electrónica es el campo de los cristales líquidos. Estos compuestos han pasado en los últimos años de ser una curiosidad científica a encontrar variadas aplicaciones en la industria electrónica.

Un cristal líquido, en general, es un compuesto que carece de un punto de fusión en el sentido estricto de la palabra; por el contrario, entre la fase sólida y la fase líquida presenta, en un determinado margen de temperaturas, una o varias

mesofases en las cuales el compuesto muestra simultáneamente propiedades de sólido (ordenación) y de líquido (fluidéz).

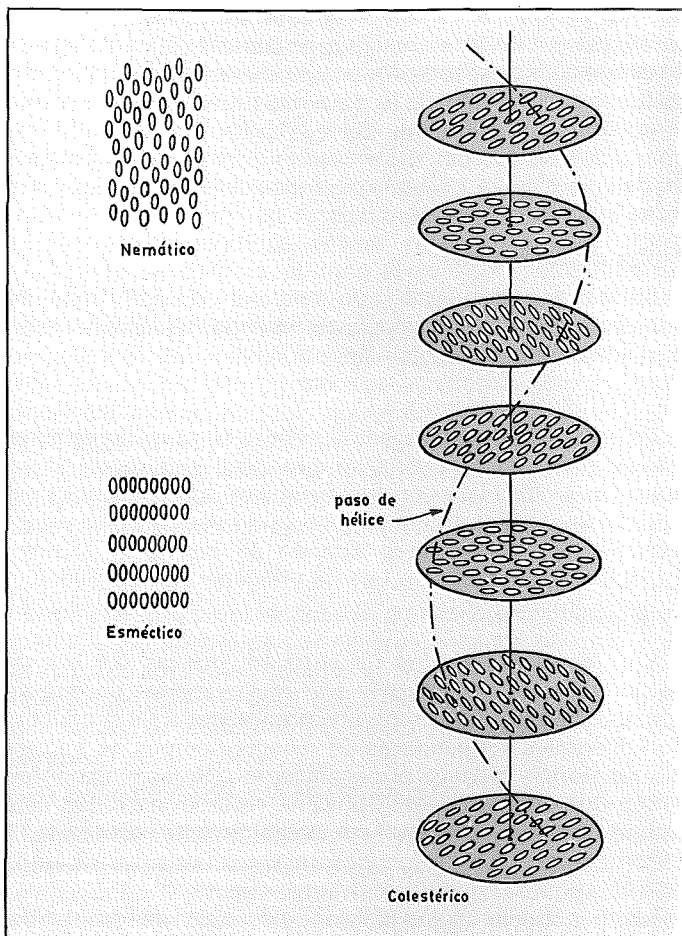


Figura 2. Representación esquemática de los alineamientos de las mesofases que se dan en los cristales líquidos.

Se conocen tres tipos diferentes de mesofases (figura 2):

1) *Esmética*. Nombre derivado de la palabra griega para jabón, ya que tiene propiedades que recuerdan a éste. Los compuestos en este estado son turbios y muy viscosos. Las moléculas se encuentran orientadas en planos que pueden deslizarse unos sobre otros, lo que confiere fluidéz al sistema.

2) *Colestérica*. Así llamada porque la mayoría de los compuestos que la exhiben son derivados del colesterol. En ella cada capa de moléculas está girada un cierto ángulo con respecto a la anterior, por lo que el conjunto presenta una estructura helicoidal. Dicha estructura hace que las mesofases colestéricas presenten unas propiedades ópticas singulares, como colores iridiscentes y un poder rotatorio de la luz polarizada, extremadamente alto.

3) *Nemática*. Designación derivada de la palabra griega para hilo, hebra. En este caso las moléculas se orientan alineándose en la misma dirección pero no guardan relación entre sí de forma planar. La ordenación es, por tanto, bastante más imperfecta que en la mesofase esmética y, consecuentemente, la viscosidad es considerablemente inferior. Puede considerarse esta mesofase como un caso particular de mesofase colestérica, en la que el paso de hélice es infinito.

Es precisamente este tipo de mesofase el que por ahora ha

encontrado mayores aplicaciones prácticas. Se está buscando con ellas la posibilidad de preparar moduladores y deflectores electro y magnetoópticos en competencia con los correspondientes de estado sólido, de precio mucho más elevado y que requieren una tecnología altamente elaborada.

No vamos a entrar en este tipo de dispositivos, que escapan al alcance de estas líneas y que han sido tratados en esta misma Revista. Nos referiremos simplemente a la introducción de orientaciones a voluntad sobre el cristal líquido nemático.

En el caso más común, se dispone de dos placas de vidrio entre las que se coloca el nemático. Dos tipos fundamentales de orientación se pueden introducir:

a) Paralela a la superficie con una determinada dirección

Para conseguirla han sido propuestos varios métodos; uno de los más sencillos, y que produce resultados muy satisfactorios consiste, una vez limpia la placa, en frotar con una gamuza la superficie en la dirección deseada. Este frotamiento produce surcos microscópicos que inducen a las moléculas a orientarse según esa dirección. Las moléculas no en contacto con las superficies son a su vez inducidas por las otras a adoptar la misma dirección, de forma que si la distancia entre las placas es pequeña (50 μm , por ejemplo) se puede conseguir un área relativamente grande (10 cm^2 típico) de moléculas orientadas igual. Este área recibe el nombre de dominio.

b) Perpendicular a las superficies

Requiere generalmente un tratamiento previo de las mismas para hacerlas hidrófobas. Se han propuesto gran número de substancias tensioactivas (detergentes) para este fin. Una de las más utilizadas es el bromuro del hexadecil trimetil amonio (HTAB). El tratamiento con una solución diluida de HTAB en tolueno o agua hace que las moléculas de detergente se coloquen perpendicularmente a la superficie de la placa. La adición posterior del cristal líquido nemático permite una orientación perpendicular del mismo inducida por el HTAB superficial.

Con estructuras formadas por placas paralelas con una capa de cristal líquido intermedia (estructura «sandwich»), y haciendo uso de las distintas posibilidades de orientación se pueden preparar configuraciones diferentes como por ejemplo:

1) *Homogénea*. Se construye con moléculas paralelas a las placas, siendo las direcciones de orientación en ambas placas paralelas entre sí.

2) *Homeotrópica*. Ambas placas son tratadas para obtener orientaciones perpendiculares a las mismas. El resultado es un dominio cuyo director («resultante») es perpendicular a los planos de las placas.

3) *Torsionada (twist)*. Se forma con dos placas frotadas en direcciones perpendiculares una respecto a la otra. Las moléculas tienden a alinearse según la dirección de frotamiento de la primera placa en sus proximidades, y, manteniéndose paralelas al plano de las placas, van girando paulatinamente conforme nos alejamos de la primera placa, a fin de acomodarse a la orientación inducida por la segunda placa, perpendicular a la primera. El director, siempre en el plano, gira 90° de una placa a la otra. El conjunto puede interpretarse como una estructura helicoidal que entre placa y placa rota 1/4 de vuelta.

Las peculiares propiedades ópticas de estos compuestos se basan en que son anisotrópicos, es decir, que una determinada magnitud física es diferente según la dirección

en que la midamos. En este caso encontramos anisotropía por ejemplo en el índice de refracción y la constante dieléctrica. La anisotropía se mide, en el caso de medios uniaxiales como éste, como diferencia entre el valor de la magnitud medida según el eje de la molécula y perpendicularmente a éste. Por ejemplo, para el caso de la constante dieléctrica se define su anisotropía $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Este valor puede ser positivo o negativo, y es de gran importancia desde un punto de vista práctico, ya que va a permitir interferir con la orientación alcanzada por el cristal por medio de campos eléctricos externos. En efecto, si se preparan previamente las superficies internas de las placas de forma que sean conductoras (depositando sobre ellas una delgada capa de óxido de estaño, por ejemplo), al aplicar una tensión entre placas, las moléculas tienden a alinearse según la dirección del campo eléctrico creado si $\Delta\epsilon$ es positivo o perpendicularmente a él si $\Delta\epsilon$ es negativo.

Ahora bien, aunque aquí no se analicen las aplicaciones técnicas ni la forma de trabajo de los dispositivos realizados con cristales líquidos, sí es importante detallar cuáles son las principales limitaciones que pueden presentar debido a las características de los materiales usados. Y éstas son las que quedan centradas en torno a los márgenes de temperatura entre los que permanecen como tales cristales líquidos, de modo que sea técnicamente posible trabajar con ellos, a las tensiones requeridas para que puedan alcanzar las propiedades que de ellos se espera, a la respuesta en frecuencia que alcanzan y a la capacidad posible de multiplexado. Todas estas características son función, casi en su totalidad, del tipo de material usado.

Debido a ello, puede indicarse que uno de los principales hechos responsables del importante auge que han tomado los cristales líquidos hoy ha sido el logro de la síntesis de uno de ellos. Nos estamos refiriendo al MBBA (*p*-metoxi benciliden-*p'*-*n*-butil anilina). Su aparición comercial, a mediados de los años sesenta, significó el disponer por vez primera de un material con estado de cristal líquido a temperatura ambiente. Además, ofrecía la ventaja de ser relativamente fácil de sintetizar. Gracias a él se desarrollaron los primeros visualizadores, los que ahora podría denominarse de primera generación, cuya base era la dispersión dinámica (dynamic scattering). Aunque sus aplicaciones quedaban limitadas por el hecho de tener una anisotropía dieléctrica negativa, y esto, como es sabido, lleva consigo la existencia de fenómenos tan complejos como los dominios de Williams o los chevrones, dependientes de la tensión y de la frecuencia aplicada, su aparición significó el comienzo de una nueva andadura.

El segundo hecho significativo fue la aparición de la estructura torsionada (twist) ya comentada anteriormente. Con ella surgió la segunda generación de «displays» que hoy sigue vigente. Este nuevo tipo de estructura está basada en cristales líquidos de anisotropía positiva, los cuales, al no presentar los fenómenos indicados para los negativos, tienen un gasto mucho menor y, además, menores tensiones de trabajo. La carrera de obtención de nuevos compuestos comenzó y numerosas casas presentaron nuevos tipos. En general puede agruparse a los existentes en diferentes apartados, siendo la base de cada uno de ellos: Bases de Schiff ciano alquílicas SX, ésteres ciano alquílicos EX, alquil ciano bifenilos BX, alcoxi ciano bifenilos BOX y un alquil ciano terfenilo TX. Con X se designa el número de átomos de la cadena alquílica y alcoxílica. La nomenclatura indicada es la que actualmente empieza a generalizarse. Las mezclas de compuestos de estas series que no contienen bases de Schiff son blancas, estables químicamente y a la luz ultravioleta, y

compatibles con sellado epoxi de los «sandwiches» o estructuras con ellos formadas. Por el contrario, las mezclas que contienen bases de Schiff son amarillentas y no compatibles con sellado epoxi. En estas mezclas, lo usual es trabajar con una composición eutéctica ya que con las mismas pueden obtenerse márgenes de temperatura mesomórficos bastante amplios.

Por otra parte, según se ha visto también recientemente, al adicionar dopantes isotropos (esto es, que no son cristales líquidos), con una adecuada estructura molecular, conduce a una reducción en las tensiones de trabajo y en los tiempos de respuesta. Los más usuales han sido un bifenilo y un fenil ciclohexano.

Con todo lo anterior se han logrado obtener, y se encuentran en el mercado, diversos compuestos cuyas temperaturas de trabajo pueden ir desde los -10°C hasta cerca de los 100°C . Las tensiones de trabajo usuales son ya del orden de 1,5 V y los tiempos de respuesta próximos al milisegundo.

Queda, a pesar de todo, bastante trabajo por realizar en este campo, y no es improbable que el número de artículos que aparezcan sobre el tema en los próximos años sobrepase a los ya existentes.

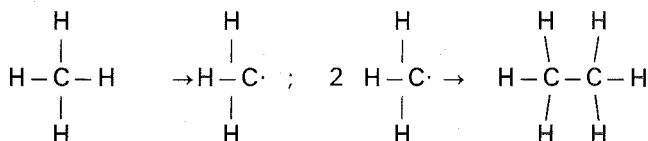
CONDUCTORES Y SEMICONDUCTORES ORGANICOS

Un ejemplo de que la colaboración entre Electrónica y Química Orgánica no debe detenerse en los campos ya explorados y en su optimización, lo tenemos en este apartado. Es un área todavía en fase experimental, que en un futuro no muy lejano pudiera incorporarse al desarrollo tecnológico, abriendo un nuevo abanico de posibilidades al campo de los semiconductores.

Para cualquiera que esté un poco familiarizado con la Química Orgánica, la idea de un compuesto orgánico sólido conductor o semiconductor resulta, cuando menos, sorprendente. En efecto, si hay algo común a la práctica totalidad de los compuestos orgánicos es que son excelentes aislantes. Su conductividad es 15-20 órdenes de magnitud menor que la de los metales típicos. Este hecho deriva de la propia estructura de estos compuestos; las fuerzas intramoleculares, es decir, los enlaces entre los átomos constituyentes de la molécula, son bastante grandes, manteniendo a los átomos firmemente unidos unos a otros y a distancias relativamente cortas (1-2 Å típicamente). Las fuerzas intermoleculares, sin embargo, suelen ser débiles, limitándose a interacciones de tipo Van der Waals, las cuales son capaces de ordenar las moléculas para formar un cristal, pero las distancias intermoleculares suelen ser bastante grandes. Son típicos de los compuestos orgánicos, por tanto, los bajos puntos de fusión y ebullición y la poca dureza. Respecto a la conductividad, puede llegar a ser notable *intramolecularmente*: un sistema conjugado de orbitales π (un compuesto aromático, por ejemplo) permite la deslocalización de los electrones π ; en este hecho se apoyan procesos tan importantes como la visión. No obstante, una conducción eléctrica desde un punto de vista macroscópico implica el tránsito de electrones de una molécula a la contigua, el cual, debido a la distancia existente entre las mismas, resulta casi imposible. Desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica se diría que el solapamiento entre orbitales de distintas moléculas es prácticamente nulo.

Existe sin embargo esa posibilidad de conducción cuando al menos uno de los átomos de la molécula tiene un electrón

desapareado. La molécula en cuestión puede ser neutra (radical) o con carga eléctrica (ion radical). Un ejemplo sencillo lo tenemos en el radical metilo formado por ruptura de un enlace C-H de una molécula de metano. El problema con los radicales es que son extremadamente reactivos, recombinando rápidamente para dar generalmente dímeros



si existen otros radicales como él en las proximidades. Por ello resulta bastante difícil encontrar un compuesto sólido formado por moléculas radicales. Para ello se requiere: 1) que los radicales estén estabilizados internamente [por deslocalización π , por ejemplo; es el caso del radical trifenilmetilo (figura 3), cuyo electrón libre se deslocaliza en los tres anillos aromáticos. Este tipo de radicales se denomina de vida larga por su extremada duración; pueden llegar a ser estables indefinidamente, como en el caso del DPPH, utilizado como calibrado en resonancia paramagnética electrónica] y 2) que la distancia entre moléculas sea suficientemente grande como para que no pueda darse la recombinación apuntada más arriba.

Observamos que con radicales voluminosos como el TPM o el DPPH se cumplen ambas condiciones. Sin embargo nosotros no sólo deseamos que el radical sea estable, sino

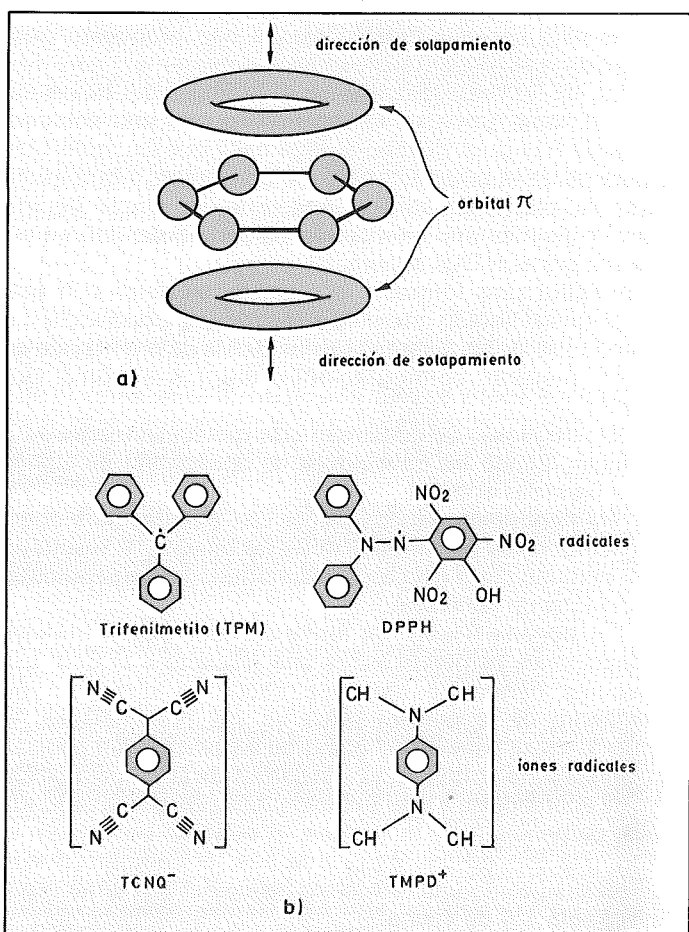


Figura 3. a) Orbitales π del benceno mostrando la dirección de solapamiento de un cristal de iones radicales. b) Algunos ejemplos de radicales e iones radicales

que además sea conductor o semiconductor. La imposición de esta tercera condición hace que la distancia intermolecular se transforme en un punto crítico: si es demasiado grande (5 Å) no hay solapamiento orbital y, por tanto, no hay conducción; si es demasiado pequeña, el compuesto se dimeriza. El DPPH es un sólido estable pero su conductividad sigue siendo muy baja, ya que el gran volumen de los sustituyentes hace que la separación intermolecular sea elevada. Las investigaciones realizadas en busca de radicales neutros más compactos que, sin embargo, no dimericen, ha resultado por el momento infructuosa.

Así pues, el desarrollo de conductores y semiconductores orgánicos se ha producido a partir de iones radicales. Pueden ser dadores o aceptores de electrones, quedando por tanto cargados positiva o negativamente. En la figura 3b se muestran dos ejemplos de iones radicales. Estos compuestos actúan siempre en presencia de un contraión que se comporta como aceptor o dador respectivamente de los iones radicales dadores o aceptores. Suelen por otra parte tener una forma bastante plana, y se alinean en la red cristalina colocados como las cartas de una baraja, de forma que el solapamiento de los orbitales π se realiza cara a cara (figura 3a). La distancia entre caras que presentan estos iones radicales está entre 3,1 y 3,5 Å, demasiado grande para dimerizar pero lo suficientemente pequeña para solapar. La no dimerización viene ayudada además por el hecho de que todos los iones radicales del cristal están cargados positiva o negativamente por igual, experimentando por tanto una ligera repulsión recíproca. La conductividad, además, es anisótropa, siendo máxima a lo largo del eje cristalino en que se alinean las moléculas.

El tratamiento teórico de estos compuestos se puede hacer desde varias perspectivas. La más interesante desde nuestro punto de vista es un acercamiento al problema desde la teoría de bandas utilizada para el estudio de conductores y semiconductores.

Los compuestos mencionados más arriba tienen energías de activación (gap) entre 0,5 y 1 eV, es decir, dentro del rango de los semiconductores. Modificaciones de los compuestos de manera que sólo den transferencia de carga parcial (es decir, que la relación dadores-aceptores es tal que, como promedio, se transfiere menos de un electrón por molécula) presentan energías de activación aún menores.

Creemos que éste es el punto más notable de los radicales orgánicos: modificando la composición o estequiometría de los compuestos se pueden en principio modificar a voluntad las energías de activación para formación de pares electrón-hueco. Esta circunstancia puede hacer a estos compuestos sumamente atractivos para el futuro desarrollo tecnológico de los semiconductores. ●

BIBLIOGRAFIA

a) Polímeros y adhesivos

La información ha sido recopilada de un gran número de datos sueltos que aparecen en las revistas del ramo*. Recomendamos preferentemente la colección ELECTRONIC PRODUCTION.

- [1] «Química y Física de los altos polímeros y materias plásticas» P. Martínez de las Marías. Colección EXEDRA, 1 Ed. Alhambra (1972). Tratado elemental sobre plásticos.

b) Cristales líquidos.

- [2] G.W. Gray «Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals» Academic Press, N. York (1962). Es una introducción general al campo de los cristales líquidos.

- [3] «Introduction to Liquid Crystals» Priestley, Wojtowicz & Sheng Plenum, N. Jersey (1974) Recopilación de artículos de los laboratorios de la RCA; revisión general de los principios y aplicaciones de los cristales líquidos a «displays».
- [4] «The Physics of Liquid Crystals» P.C. de Gennes Clarendon Press, Oxford (1975). Estudio teórico más profundo del comportamiento y propiedades físicas de los cristales líquidos.
- c) *Conductores y Semiconductores Orgánicos*
- [5] Melby, L.R. y col.; J. Amer. Chem. Soc. 84 3374 (1962).
- [6] «Molecular Association». Vol. I (ed. R. Forster) Academic, N. York (1975).
- [7] Garito, A.F. y col. Acct. Chem. Res. 7 32 (1974).
- [8] Soos, Z.G.: J. Chem. Ed. 55 (9) 546 (1978).

José Antonio Martín Pereda. Ingeniero de Telecomunicación y Licenciado en Ciencias Físicas en junio de 1967. Realizó los estudios de doctorado en el Departamento de Física, en el Grupo de Electrónica Cuántica, de la Colorado State University de Fort Collins, Colorado, de 1968 a 1971. Doctor Ingeniero de Telecomunicación en junio de 1971. Catedrático y Director del Departamento de Tecnología Electrónica y Electrónica Cuántica de la E.T.S. de Ingenieros de Telecomunicación, de Madrid, desde diciembre de 1975. En la actualidad es Vicerrector de Investigación de la Universidad Politécnica de Madrid.

Ha publicado artículos y presentado ponencias en un gran número de Congresos Internacionales, casi todos ellos basados en el estudio de los cristales líquidos como medios electro-ópticos para modulación y deflexión y en sus posibles aplicaciones dentro del campo de las Comunicaciones Ópticas.

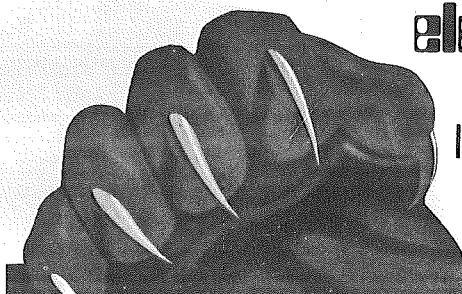
Miguel Angel Muriel Fernández. Ingeniero de Telecomunicación en junio de 1978. Doctor Ingeniero de Telecomunicación en julio de 1980. La Tesis doctoral presentada, que tuvo como objeto el estudio de las deflexiones transversales de luz mediante cristales líquidos, obtuvo el Premio a la mejor Tesis Doctoral convocado por el Colegio y la Asociación de Ingenieros de Telecomunicación en septiembre de 1980.

Ha publicado y participado en varios Congresos Nacionales e Internacionales con temas derivados de sus trabajos sobre cristales líquidos. En la actualidad es Profesor Adjunto de la Cátedra de «Tecnología Electrónica y Electrónica Cuántica», de la E.T.S.I.T. de Madrid.

José Manuel Otón Sánchez, es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Murcia en 1973. Doctor en Química por la Universidad Complutense de Madrid en 1976. Ha trabajado en investigación en distintos campos de la Química Física en el Instituto «Rocasolano» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en el Departamento de Química de la Universidad de Maryland (Estados Unidos). Actualmente es Catedrático Interino de Química de la E.T.S.I.T. de Madrid.

**mundo
electrónico**
de Bonareu Editores

la revista con
GARRA



(*) Algunas casas comerciales editan también catálogos bastante completos sobre las familias de productos comercializados por ellas.