

9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**POLIMERIZACION DE TIOFENO POR PECVD Y SU
CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, OPTICA Y
ELECTRICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
SANTIAGO JACOBO CASTILLO MENDOZA

DIRECTOR DE TESIS: DR. SEBASTIAN LOPEZ ROMERO

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito: "POLIMERIZACION DE TIOFENO POR PECVD
Y SU CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, OPTICA Y ELECTRICA"

realizado por Santiago Jacobo Castillo Mendoza

con número de cuenta 8351453-7, quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. SEBASTIAN LOPEZ ROMERO *Sebastian Lopez R*

Propietario

DR. DOROTEO MENDOZA LOPEZ *Doro*

Propietario

DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ *R. Ortega M.*

Suplente

M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL *Augusto Cabrera M.*

Suplente

QUIM. SAMUEL TEHUACANERO NUREZ *Samuel Tehuacanero N.*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

Dedicatoria

A mis padres: Elpidio y Reyna.

Por la mejor herencia que me
pudieron haber dado.

A mi abuela: Paula.

Por su ejemplo de lucha y perseverancia.

A mis Hermanos.

Quienes con su gran entusiasmo me
han motivado a concluir una meta.

A mis suegros y cuñado.

Por abrirme las puertas de su confianza.

A mi Familia.

Por su apoyo, el cual nunca termina.

Con cariño para mi esposa Azucena y mis hijos Erick e Ian.

Por su amor y paciencia que me han mostrado en todo momento.

Gracias.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por brindarme todas las facilidades para la elaboración de la tesis.

Especialmente al Dr. Sebastián López Romero por haber dirigido la tesis y al Físico y amigo José Chávez Ramírez por su amistad y sugerencias en la elaboración de la tesis.

También deseo agradecer a los técnicos que son parte fundamental en los trabajos de investigación :

I.Q. Leticia Baños López en espectroscopia de rayos-x.
Quim. Miguel Ángel Canceco Martínez en espectroscopia de infrarrojo.
Ing. Cain González Sánchez por su apoyo técnico en computo

Finalmente a las siguientes personas por las sugerencias aportadas para el mejoramiento de la tesis.

Dr. Doroteo Mendoza López
Dr. Roberto Ortega Martínez
M. en C. Augusto Cabrera Manuel
Quim. Samuel Tehuacanero Nuñez

Contenido

	Página
Introducción	1
Capítulo 1 Fundamentos	3
1.1 Tiofeno	
1.2 Polimeros	
1.3 Sólido cristalino y amorfo	
1.4 Espectroscopia de rayos-x	
1.5 Espectroscopia de infrarrojo IR	
1.6 Espectroscopia de ultravioleta-visible UV-Vis	
1.7 Aislantes, semiconductores, metales	
Capítulo 2 Procedimiento experimental	19
2.1 Plasma	
2.2 Sistema PECVD (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)	
2.3 Preparación del equipo de reactor de plasma	
2.4 Preparación del sustrato	
2.5 Polimerización del tiofeno por el método PECVD	
Capítulo 3 Caracterización de las muestras	33
3.1 Análisis estructural	
3.2 Espectro infrarrojo	
3.3 Espectro UV-Vis	
3.4 Resistividad eléctrica	
Conclusiones	45
Apéndice	46
Bibliografía	47

Introducción

A finales de la década de 1970s, los polímeros conjugados fueron proclamados como los nuevos materiales del futuro, que pueden llevar a los dispositivos electrónicos y ópticos a la siguiente generación. Esto aparece ahora con los descubrimientos de diodos emisores de luz a base de polímeros (LED's) [1], y transistores orgánicos [2] que son eminentemente nuevas tecnologías.

La figura 1 muestra el rango de conductividades eléctricas σ que pueden obtenerse en base a los polímeros conjugados.

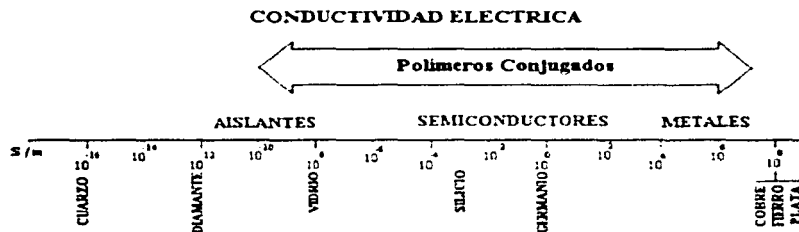


Figura 1. Intervalo de la conductividad eléctrica de los polímeros conjugados.

Entre toda una gama de semiconductores orgánicos se encuentran los heterocíclicos, que han mostrado en su estado dopado altas conductividades, cuya fórmula general se muestra en la figura 2.



Figura 2. Fórmulas generales del pirrol, furano y tiofeno

Los politiofenos son una importante clase representativa de polímeros conjugados que forman los materiales más estables ambientalmente y térmicamente que pueden ser usados como conductores eléctricos, dispositivos ópticos no lineales, LED's poliméricos, transistores, electro-crómicos o pequeñas ventanas, fotoresistencias, recubrimientos antiestáticos, sensores, baterías, materiales con campo electromagnético, narices y músculos artificiales, celdas solares, electrodos, materiales absorbentes de microondas, nuevos tipos de dispositivos de

memoria, nanoswitches, moduladores y válvulas ópticas, materiales para imágenes, interconectores electrónicos poliméricos, dispositivos nanoelectronicos y ópticos[3-4]. Crear nuevos diseños y estrategias de desarrollo de nuevos politiofenos ha permitido aumentar el rendimiento en ciertos dispositivos. La habilidad del diseño molecular para iniciar el entendimiento de cómo ganar control sobre la estructura, propiedades, y funciones en politiofenos continua para hacer la síntesis de politiofenos un tema crítico en el progreso de los nuevos materiales.

Además, derivados del politiofeno son los materiales primarios para obtener películas con una excelente conductividad, como es el caso del Poly(3)dodecyltiofeno dopado con Yodo, donde su conductividad es de $\sigma \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [5].

Existen varios métodos para la obtención de polimeros a base del monómero de tiofeno, entre los más usuales esta el de electrodeposición y de química suave, los cuales son usados para la síntesis de la serie de polimeros [6].

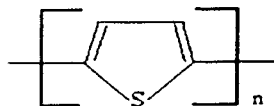


Figura 3. Fórmula general del politiofeno

donde n es el número de unidades de tiofeno

Otro método alternativo y eficiente es el método de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) Método por el cual se pueden obtener polimeros de tiofeno en forma de película delgada y en volumen dependiendo de las condiciones de depósito Tanto amorfas como cristalinas

El método PECVD es un metodo conocido y eficiente para producir películas delgadas orgánicas ofreciendo un buen control sobre las propiedades de las películas. Los depósitos pueden cubrir una área regular, homogénea y libre de porosidades

El objetivo de este trabajo fue la polimerización de politiofeno por el método PECVD a partir del monómero de tiofeno (C_4H_4S) y su caracterización estructural, óptica y eléctrica en función de la potencia de depósito

Aunque sabemos que esto es el principio de un gran camino, este trabajo contribuye a tener interesante información disponible para una investigación a futuro, ya que el estudio de los oligo- y politiofenos presentan todos los aspectos de una rica y homogénea familia de polimeros conjugados. Y en un futuro muy cercano estos polimeros en el mundo sean "electrónicos plásticos"

Fundamentos

1.1 Tiofeno

Descubierto por Victor Meyer en 1882, el tiofeno se extrae del alquitrán de carbón, es un líquido con punto de ebullición de 84°C y con olor a benceno (aromático), miscible con agua y con otros disolventes orgánicos.

El tiofeno es un compuesto heterocíclico conjugado (moléculas cíclicas que contienen al menos un átomo diferente al carbón en las estructura anular y enlaces dobles alternados con enlaces sencillos) de cinco miembros (figura 2), y constituye una parte importante de los compuestos orgánicos conocidos.

En la estructura del tiofeno intervienen dos tipos de enlaces: enlaces σ y enlaces π , estos se estudiarán a continuación.

En el orbital de carbono híbrido sp^3 , los cuatro electrones del segundo nivel (es decir con número cuántico $n = 2$) están en los orbitales híbridos, y dos electrones en el primer nivel con spins apareados en el orbital $1s$. Si un orbital de carbono híbrido sp^3 se superpone de manera adecuada con cuatro orbitales de átomos de hidrógeno, el resultado molecular es llamado metano y tiene una estructura como se muestra en la figura 1.1.

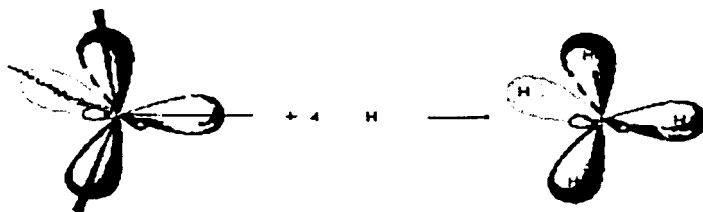


Figura 1.1. Representación del metano, formado a partir de orbitales del átomo de carbono sp^3 y cuatro orbitales de átomos de hidrógeno.

Un orbital sp^3 de un átomo de carbono puede superponerse con otro orbital sp^3 de otro átomo de carbono para formar un enlace sencillo carbono - carbono (enlace C - C). Si los restantes orbitales híbridos de cada uno de los átomos de carbono se superponen con seis orbitales de átomos de hidrógeno, la molécula es conocida como etano, lo cual es ilustrado en la figura 1.2.



Figura 1.2. Representación del etano, formado por dos orbitales de carbono híbridos sp^3 y seis orbitales de átomos de hidrógeno

En el orbital de carbono híbrido sp^2 , solo tres de los electrones en el nivel de valencia residen en los orbitales híbridos. Los orbitales híbridos ocupan el mismo plano y son separados uno de otro por un ángulo interorbital de 120° . Un orbital no hibridado $2p$ es perpendicular al plano definido por los tres orbitales híbridos sp^2 .

Cuando dos átomos de carbono híbridos sp^2 son combinados con la adecuada orientación relativa uno al otro, la superposición axial de un orbital híbrido sobre cada átomo de carbono produce un enlace σ , la superposición lateral del orbital no hibridado produce un segundo enlace llamado un enlace π . La combinación de un enlace σ y un π es conocida como un *doble enlace*, y es frecuente denotarlo simplemente como $C = C$, típico de los sistemas conjugados.

Si los dos orbitales híbridos sp^2 restantes en cada átomo de carbono forman enlaces con átomos de hidrógeno, la molécula se conoce como etileno, esta es originada como se muestra en la figura 1.3.

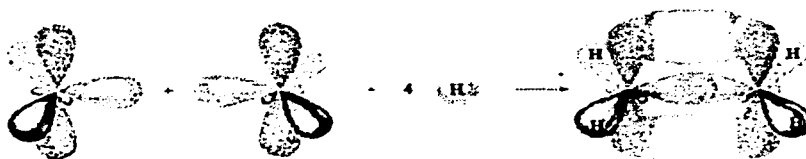


Figura 1.3. Representación del orbital localizado del etileno, formado a partir de dos orbitales híbridos sp^2 y cuatro orbitales de átomos de hidrógeno.

El etileno contiene dos diferentes tipos de enlace, designados como σ (enlaces C-H y C-C) y π . Todos los enlaces σ residen en el mismo plano. El enlace π , formado por la interacción de los orbitales p de los átomos de carbono, es perpendicular a este plano y posee un plano nodal dentro del plano de los orbitales moleculares σ . El enlace π por lo tanto no hace interacción con los enlaces σ y es ortogonal a los enlaces σ .

La interacción de un par de orbitales 2p adyacentes produce dos orbitales moleculares π , uno de los cuales no contiene un nodo entre los carbonos y el otro sí. El primero de estos es un el enlace orbital (designado como π), y el segundo es el antienlace orbital (designado como π^*). En el estado básico del etileno, los dos electrones de el enlace π ocupan el orbital molecular π como se ilustra en la figura 1.4.

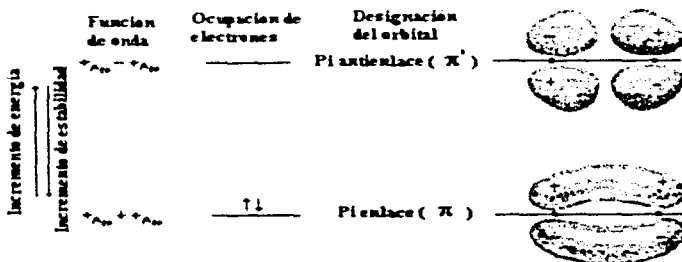


Figura 1.4. Diagrama de energía de los enlaces y antienlaces de los orbitales moleculares para el sistema π del etileno.

Teniendo estos conceptos generales de la molécula de tiofeno y de los enlaces σ y π que mantienen unida la molécula, pasaremos a la siguiente sección, donde se revisaran algunos tópicos de los polímeros.

1.2 Polímeros

Existen moléculas enormes, llamadas *macromoléculas*, las que contienen cientos de miles de átomos. Algunas de estas son de origen natural: Almidón, celulosa, proteínas, ácidos nucleicos, etc.

También el hombre puede construir macromoléculas. El objetivo de las primeras síntesis fue la obtención de substitutos de las macromoléculas naturales, caucho y seda; no obstante, se ha desarrollado una vasta tecnología que ahora produce cientos de sustancias que no tienen análogos naturales como elastómeros, fibras y plásticos. Nos vestimos, comemos, tomamos, dormimos entre ellos, sentamos y paramos sobre ellos, con su ayuda escuchamos sonidos y apreciamos vistas lejos de nosotros en tiempo y espacio; vivimos en casa, nos movilizamos en vehículos, en donde no habrán en nuestra vida cotidiana esas macromoléculas.

Tanto las macromoléculas naturales, como las hechas por el hombre, deben su gran tamaño al hecho de que son polímeros, es decir, cada una está formada por muchísimas unidades más simples unidas en forma regular. Se forman por un proceso llamado polimerización.

La *polimerización* es el proceso por el cual los monómeros se unen para generar otras muy grandes llamados polímeros. Un polímero es tan diferente a su monómero como una larga hebra de espagueti lo es respecto a las pequeñísimas partículas de harina. Por ejemplo, el polietileno, ese tan conocido material que se usa para hacer bolsas de plástico, se fabrica a partir del monómero etileno, que es un gas.

Los polímeros conjugados tales como el politiofeno entre otros son de interés general ya que al ser dopados con otros elementos, resultan con propiedades electrónicas que están en algún lugar de el intervalo desde aislantes a metálicos [7].

Reciente desarrollo de diodos orgánicos emisores de luz (OLED's) disponibles comercialmente, han llamado la atención debido a sus materiales como parte de su fabricación. Polímeros conjugados tales como poly(p-phenylene vinylene) (PPV), polythiophene (PT) y poly(p-phenylene) (PPP) [8].

Otra interesante aplicación es del polyacetylene que puede ser usado como un material para electrodos de baterías recargables [9].

Trabajos de los últimos tres años con politiofeno como material primario en la elaboración de dispositivos electrónicos u ópticos e investigación en alguna de sus propiedades, revisando la literatura se encontraron los siguientes trabajos.

1. Yellow organic electroluminescent device based on novel thiophene Al complex as an emitting layer [10].
2. Exceptional anisotropy in conductivity and mechanical properties of poly-3-octylthiophene films [11].
3. Schottky and heterojunction diodes based on poly(3-octylthiophene) and poly(3-methylthiophene) films of high tensile strength [12].

El politiofeno y sus derivados, los cuales son sintetizados por diversos métodos como: polimerización electroquímica, polimerización por condensación, polimerización electrooxidativa y polimerización por plasma.

Una vez sintetizado el material se procede a su caracterización, por lo que se revisaran algunas técnicas espectroscópicas como: espectroscopia de rayos-x, espectroscopia de infrarrojo IR, espectroscopia de ultravioleta visible UV-Vis. Pero, antes de pasar a revisar estas técnicas, se vera el concepto de sólido cristalino o amorfo, ya que con la espectroscopia de rayos-x como primer paso, se determina si el material tiene cierta estructura cristalina o amorfa.

1.3 Sólido cristalino y amorfo

El principal objetivo de la física del estado sólido, es explicar las propiedades de los materiales sólidos como los encontramos en forma natural y los que se sintetizan en el laboratorio.

La materia se puede distinguir cuando se encuentra en alguna de sus fases: sólido, líquido o gas, lo que no podemos lograr es discernir a simple vista si un sólido pertenece a alguna de las dos grandes familias: la cristalina o la amorfa. En esta clasificación, se toma en cuenta la forma ordenada o desordenada en que los átomos o las moléculas están dispuestas en un sólido. En un sólido cristalino los átomos están formados por una celda unitaria que se repite regularmente en el espacio, sin dejar vacíos, de manera semejante a los ladrillos que cubren una pared sin dejar hueco alguno. Los sólidos amorfos no muestran una regularidad tan grande en su estructura, a veces un orden caótico [13], como se muestra en la figura 1.5.

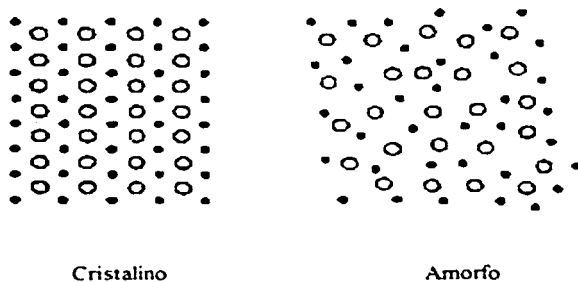


Figura 1.5. Diferencia existente entre un arreglo atómico de un sólido cristalino y un amorfo.

El tipo de orden adoptado por los átomos o moléculas, puede ser aun más importante que su naturaleza química en determinadas propiedades físicas del sólido (p.e. el carbón en sus estructuras cristalinas del diamante y del grafito, figura 1.6) [14], además de esta diferencia de tipo estructural, los sólidos cristalinos y los amorfos se distinguen por otras características, entre ellas debe mencionarse que los cristalinos poseen un punto de fusión bien definido, los amorfos no tienen este privilegio.

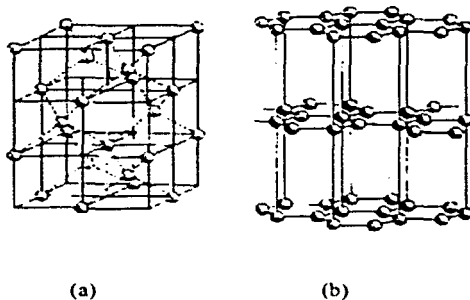


Figura 1.6. Arreglo de los átomos de carbón en (a) diamante, (b) grafito.

Cabe mencionar que las muestras macroscópicas de sólidos cristalinos tales como: metales, cerámicas, sales iónicas, etc., no siempre se componen de un solo cristal, sino que a menudo están formados por un conjunto o conglomerado de pequeñas unidades de cristal (cada una con diferente orientación), separadas entre sí por "fronteras o límites de grano", que se pueden considerar como regiones definidas de ruptura o dislocaciones reticulares muy grandes.

Para la determinación de la estructura cristalina o amorfa de un material la técnica usada es la difracción de rayos-x, la cual es una técnica muy confiable para determinar si un material es cristalino o amorfo, que es el tema de nuestra siguiente sección.

1.4 Espectroscopía de rayos-x

Experimentalmente, la ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$ se puede utilizar de dos maneras: (a) Usando rayos-x de longitud de onda conocida λ y midiendo θ , se puede determinar el espacio d (ver figura 1.7) de varios planos en un cristal, esto es un primer paso en el *análisis estructural*. (b) Alternativamente, se puede usar un cristal con planos conocidos de espacio d , midiendo θ y entonces determinamos λ de la radiación usada: Esto es *espectroscopía de rayos-x*.

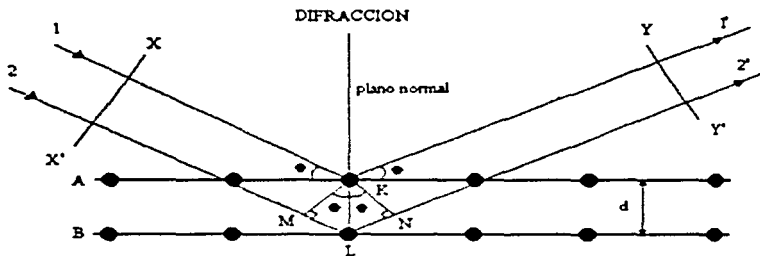


Figura 1.7. Difracción de rayos-x por un cristal

El espectrómetro de rayos-x consta realmente de dos instrumentos:

1. Un instrumento para medir el espectro del rayo-x por medio de un cristal de estructura conocida.
2. Un instrumento para estudiar los materiales cristalinos y amorfos en el cual los rayos-x (con longitud de onda conocida) son difractados.

El término espectrómetro es usado para describir ambos instrumentos, pero, más propiamente este debe aplicarse solo al primer instrumento. Al segundo instrumento es más adecuado llamarle un difractómetro.

Las características de un difractómetro son mostradas en la figura 1.7.

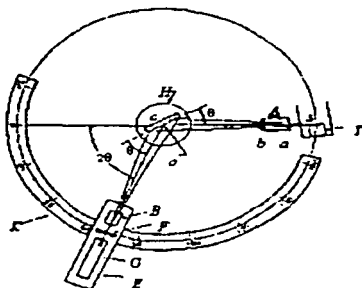


Figura 1.7. Difractómetro de rayos-x (esquema)

La muestra C se coloca en el soporte en forma de plato H, el cual puede girar sobre un eje O perpendicularmente al plano del esquema. La fuente de rayos-x es S, la línea focal del blanco es T del tubo de rayos-x S es también normal al plano del esquema y, por lo tanto paralelo al eje O del difractómetro. Los rayos-x divergen de esta fuente y son difractados por la muestra para formar un rayo convergente difractado, el cual llega al foco F, y luego entra al contador G. A y B definen y coliman los rayos de incidencia y los difractados. Los recibidores y el contador son soportados por el transportador E, el cual puede girar sobre el eje O, del cual se lee la posición angular 2θ sobre una escala graduada K. El soporte E y H son mecánicamente acoplados, así que una rotación de el contador a través de $2x$ grados es automáticamente acompañada por una rotación de la muestra a través x grados. Este acoplamiento asegura que los ángulos de incidencia y reflexión de la muestra siempre sean iguales uno al otro e igual a la mitad del ángulo total de difracción. Este arreglo es necesario para preservar las condiciones del foco. El contador debe moverse a una velocidad angular constante del eje del difractómetro incrementando el valor en 2θ (iniciando en $2\theta = 0^\circ$). El resultado es una gráfica, la cual da un registro de cuentas por segundo (proporcional a la intensidad difractada) vs el ángulo de difracción 2θ [15].

1.5 Espectroscopia de Infrarrojo IR

La espectroscopia infrarroja es una técnica importante para la determinación de la estructura molecular. Una molécula no es una estructura rígida, sino que, a la temperatura ordinaria, los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre 0.01 a 0.1 Å, y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de 10^{12} a 10^{14} Hz. Esta frecuencia es de la misma magnitud que la de la radiación infrarroja, por lo que hay una interacción entre la radiación infrarroja con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas vibraciones moleculares. Al iluminar un conjunto de moléculas con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción por las moléculas de la energía de la radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda o del número de ondas de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama un espectro infrarrojo, íntimamente relacionado, con las vibraciones moleculares. La región del espectro en que aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción; la frecuencia o número de ondas del pico de máxima absorción, llamada frecuencia de la banda, así como la intensidad o porcentaje de absorción, son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

La interferometría se usa frecuentemente para medir longitudes de onda. En espectroscopia, la precisión de las mediciones de las longitudes de onda pueden ser críticas del orden de 6 a 10 cifras significativas. Las mediciones de la longitud de onda a partir de dispositivos del tipo de interferómetro son mucho más seguros que aquellos que los de tipo dispersivos. El más común es el tipo Michelson mostrado en la figura 1.8. Un haz paralelo de luz emitido de la fuente de espectrómetro es dirigido a un a un separador de haz que esta a 45° de la normal. El haz dividido consiste de un 50% de luz reflejada. La porción transmitida de luz es dirigida a un espejo móvil de alta reflectancia y el haz de luz que se refleja del separador de haz choca en un espejo fijo. A partir de la perspectiva de el detector el siguiente fenómeno es observado. Si el recorrido del camino del haz para el espejo fijo y el móvil es igual, un observador en el detector puede ver una franja brillante. Si no es igual, la diferencia de fase determina la franja observada en el detector, la cual es brillante u oscura. El espejo fijo se ajusta mecánicamente, para mantener la normal del ángulo incidente. En el espejo móvil el camino del haz de luz llega a ser diferente y cambia de fase, un movimiento d de el espejo esta relacionado al número de franjas en el patrón de interferencia $\#f$ observado en el detector, cuya relación es

$$\frac{d}{\#f} = \frac{\lambda}{4} \quad (1.1)$$

donde, λ es la longitud de onda de el haz de luz paralelo incidente y las unidades de d son iguales que las de la longitud de onda.

La configuración del diseño óptico para un espectrómetro basado en un interferómetro se muestra en la figura 1.8.

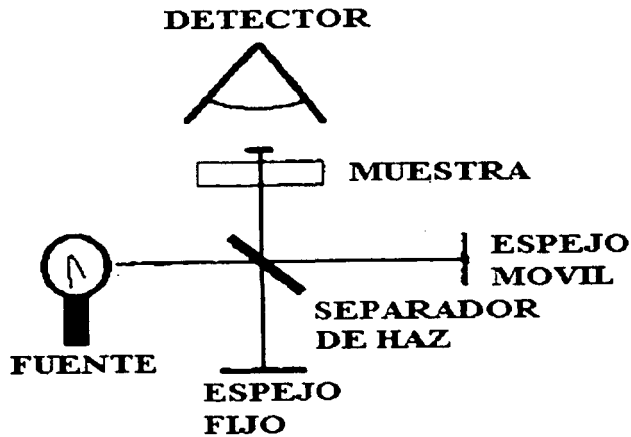


Figura 1.8. Configuración óptica del espectrómetro basado en un interferómetro.

1.6 Espectroscopía ultravioleta-visible UV-Vis

Los espectrómetros de uso común miden la absorción de luz en la región ultravioleta (cercana) y visible, es decir en el rango de 190-900 nm. Esta luz es de frecuencia mayor (y de mayor energía) que la infrarroja. Cuando la luz es absorbida por una molécula, naturalmente, produce cambios que requieren más energía, cambios en estados electrónicos.

En una transición a un nivel electrónico más alto, una molécula puede ir desde cualquiera de varios subniveles de baja energía hacia cualquiera de varios otros subniveles de mayor energía, el resultado son bandas de absorción ultravioleta anchas. Mientras que en un espectro infrarrojo muestra muchos picos muy marcados, uno ultravioleta típico indica unas pocas bandas anchas. Tal espectro puede describirse convenientemente en función de la posición del máximo de la banda (λ_{max}) y de la intensidad de tal absorción (ϵ_{max} el coeficiente de extinción).

Cuando decimos que una molécula es elevada a un nivel electrónico superior, queremos indicar que se ha cambiado un electrón de un orbital a otro de energía mayor. Este electrón puede ser un electrón σ , uno π , o uno n (un electrón no enlazante, es decir, uno de un par no compartido). Un electrón σ está ligado firmemente, por lo que se necesita una buena cantidad de energía para excitarlo, energía correspondiente a luz ultravioleta de onda corta, fuera del rango del espectrómetro usual, luz del ultravioleta lejano. Las excitaciones que aparecen en el espectro ultravioleta cercano, corresponden principalmente a los electrones n y π



La mayoría de los componentes orgánicos como Alcoholes, Éteres, Alquenos, Acetilenos son transparentes en las regiones de ultravioleta y visible. En algunos casos, tipos específicos de materiales orgánicos absorben la radiación ultravioleta como. Tioles, Ácidos Carboxílicos, Amidas y Tiofenos

En los sistemas aromáticos, los cuales contienen electrones π , absorben fuertemente en el ultravioleta, en particular el tiofeno lo hace en 232 nm

El espectrómetro de doble haz consiste de dos canales uno para la muestra y otro para la referencia, las mediciones se hacen de manera simultánea. La separación de el haz de luz que proviene de la fuente se logra usando un separador de haz, tal que, aproximadamente el 50% de la energía emitida es dividida para ambos canales, el de la muestra y el de referencia. El uso de el haz doble es para compensar la inestabilidad instrumental inherente en todos los espectrómetros. El espectro resultante es la razón de los canales de la muestra y de la referencia en la transición

El diseño puede ser configurado como espectrómetro de haz sencillo o doble, como se muestra en la figura 1.9.

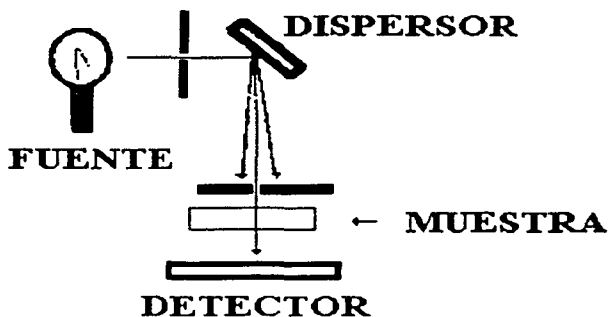


Figura 1.9. Configuración óptica de un espectrómetro monocromador sencillo (dispersivo).

Fuentes, detectores, materiales para ventana y preparación de muestras para espectroscopia UV-Vis, se pueden consultar en algunos Manuales [16].

Para terminar el capítulo de fundamentos, consideramos conveniente agregar la sección de materiales aislantes, semiconductores y metales. Esto debido a que en la polimerización de tiofeno, este puede tener propiedades conductivas eléctricas en el intervalo que va desde un aislante a metal.

1.7 Aislantes, semiconductores y metales

En un *aislante*, el número de electrones dentro del cristal es apenas suficiente para llenar completamente cierto número de bandas de energía. Sobre estas bandas de energía existe una serie de bandas totalmente vacías. Pero entre las bandas llenas y vacías se encuentra una región de energía prohibida tan ancha que es prácticamente imposible, a temperaturas físicamente posibles, excitar térmicamente un número importante de electrones para que atraviesen esta región desde la parte superior de la banda llena más alta a la base de la banda vacía más baja. Entonces, todas las bandas están ya sea llenas o vacías y no puede fluir una corriente de electrones libres. La cual se ilustra en la figura 1.10(a).

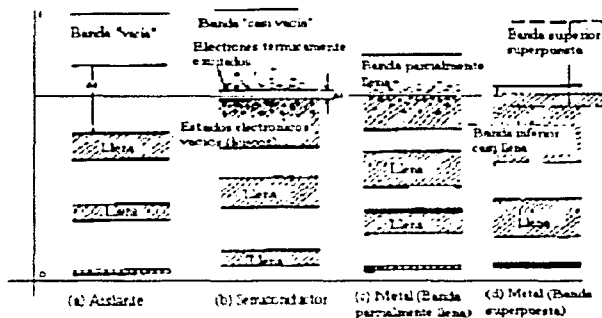


Figura 1.10. Diagrama de bandas de energía de (a) un aislante, (b) un semiconductor, (c) un conductor metálico (banda parcialmente llena), (d) un conductor metálico (bandas superpuestas)

Si es muy pequeño el vacío de energía Δ_e , entre las bandas llenas y vacías en este tipo de cristal y, por lo tanto, se tiene una probabilidad estadística apreciable de que los electrones puedan excitarse térmicamente, de estados cercanos a la parte superior de la banda llena, para atravesar el vacío de energía Δ_e , hasta los estados cercanos a la base de la banda vacía. Se dispondrá de un número limitado de electrones libres para conducción de corrientes eléctricas, en la banda superior casi vacía, además, los estados electrónicos vacíos que quedan cerca de la parte superior de la banda más baja permiten que esta banda contribuya al flujo de corriente eléctrica, a través del mecanismo de conducción por huecos. Un material de esta naturaleza se conoce como semiconductor, su conductividad eléctrica es casi siempre mucho menor que la de un metal debido a la concentración limitada de electrones libres y huecos, también, depende enormemente de la temperatura,

que aumenta con gran rapidez al incrementarse esta, ya que la probabilidad de la excitación térmica se incrementa con la temperatura. La conductividad eléctrica de un semiconductor también es una función del vacío de energía $\Delta\varepsilon$. La diferencia entre los aislantes y los semiconductores es solo de grados de temperatura. Todos los semiconductores pueden hacerse aislantes ideales conforme la temperatura se acerca al cero absoluto, debido a que entonces la probabilidad asociada con la excitación termina se hace tan pequeña que tiende a desaparecer. Del mismo modo, a temperaturas lo suficientemente elevadas (que no se alcanzan porque el cristal se funde o se evapora), todos los aislantes presentan propiedades semiconductoras. La estructura de las bandas de un semiconductor aparece ilustrada en la figura 1.10(b).

Si el número de electrones de un cristal no basta para llenar por completo la banda de energía más elevada, sino que deja solo llena en parte, muchos de ellos pueden comportarse como electrones libres y servir como carga o portadores de carga, en la figura 1.10(c) se ilustra esta situación. Un cristal de esta índole presentará todas las propiedades características de un conductor *metálico*, por ejemplo, alta conductividad eléctrica y térmica y gran reflexión óptica. El hecho de que el magnesio (y otros elementos alcalinotérreos) sean metales, se debe al hecho de que las bandas 3s y 3p se superponen y algunos de los electrones se derraman de la banda 3s a la 3p, dejando a la primera no del todo llena y haciendo que esta última este parcialmente ocupada, como se muestra en la figura 1.10(d).

Procedimiento experimental

2.1 Plasma.

Antes de definir el concepto de plasma, estudiaremos algunos fenómenos de colisiones, los cuales son básicos para el entendimiento de la generación de un plasma .

Las partículas tienen dos tipos de energía: energía cinética debido a su movimiento traslacional e interna o energía potencial, la cual puede ser en forma de excitación electrónica, ionización, entre otras. Las colisiones que se tienen en un plasma son:

Colisión elástica, es en la cual hay solo un intercambio de energía cinética

Colisión inelástica, no tiene tal restricción y la energía interna cambia también.

Función de transferencia de energía, Supóngase la colisión entre dos partículas de masas m_1 y m_2 . Suponiendo que m_2 esta en reposo y que m_1 choca con una velocidad v_1 en un ángulo θ con la línea vertical que une los centros de las masas m_1 y m_2 al momento de la colisión, se tiene que:

$$\frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \tag{2.1-1}$$

En la cual, la máxima energía transferida se da en una colisión elástica binaria. Pero si ahora tenemos una colisión inelástica tal que la molécula gana energía interna ΔU , como se muestra en la figura 2.1.

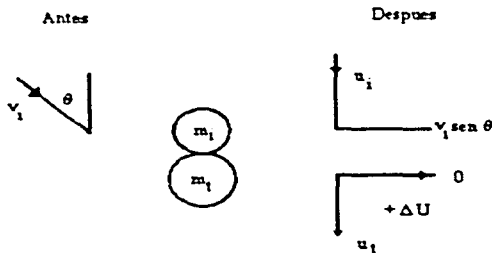


Figura 2.1. Cinética de una colisión inelástica.

Entonces, la fracción de la energía cinética que la primera partícula puede transferir como energía interna a la segunda tiene un máximo valor dado por:

$$\frac{\Delta U}{\frac{1}{2} m v^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \cos^2 \theta \quad (2.1-2)$$

Los principales procesos de colisiones, en una descarga brillante en la cual existen electrones, varios tipos de iones, átomos neutros, moléculas y fotones. En principio se deben considerar todas las posibilidades de colisiones entre los pares de permutaciones, pero afortunadamente algunas colisiones son más importantes que otras en la descarga brillante. Colisiones en donde se involucran los electrones, son dominantes y determinan el comportamiento macroscópico de la descarga brillante, por lo que se verán solo estas.

Las colisiones más simples son elásticas, así que la energía cinética es conservada. Se sabe que el electrón y algún átomo tienen masas diferentes, nosotros conocemos a partir de la función de transferencia de energía (ecuación 2.1-1), que la transferencia de energía es despreciable, así que el electrón cambia de dirección sin cambiar su velocidad como se muestra en la figura 2.2.

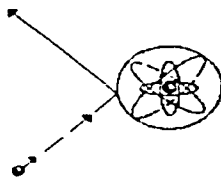


Figura 2.2. Colisión elástica electrón - átomo

Cuando el electrón está moviéndose en un campo eléctrico, las colisiones elásticas generalmente tienen el efecto de restringir esta velocidad en la dirección del campo, de igual manera la velocidad de arrastre de un electrón de conducción en un sólido es restringido por colisiones en la red. En ambos casos los átomos colisionados son inalterados.

Todas las otras colisiones con electrones son inelásticas. La más importante de estas colisiones es la ionización por impacto del electrón, la cual es ilustrada en la figura 2.3.

En la cual el electrón primario remueve un electrón del átomo, produciendo un ion positivo y dos electrones, es decir



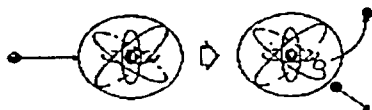


Figura 2.3. Ionización por impacto del electrón.

Los dos electrones producidos por la colisión ionizante pueden ser entonces acelerados por el campo eléctrico, hasta que ellos también puedan producir *ionización*. Este proceso de multiplicación es el que mantiene el proceso de descarga brillante. Hay un mínimo de energía requerida para que ocurra el proceso de ionización, es igual a la energía para remover el electrón de menor energía del átomo, esta es conocida como el potencial de ionización.

En los procesos de ionización, un electrón ligado al átomo es despedido. Una transferencia de energía menor para el electrón ligado hace que este brinque a un nivel de energía mayor con un quantum de energía absorbida (figura 2.4). Este proceso es conocido como *excitación* y como con la ionización puede resultar a partir de un electrón impactado.



Figura 2.4. Excitación por impacto de un electrón.

El estado de excitación es convencionalmente representado por un asterisco superíndice por ejemplo: $e + Ar \rightarrow Ar^* + e$. Como con la ionización, hay un mínimo de energía para que ocurra la excitación conocido como potencial de excitación. Cabe mencionar que una ionización, excitación puede ser causada por fotones

Relajación ¡Una de las características inmediatas de una descarga brillante es que esta brilla!

Este brillo es debido a la relajación o des-excitación de los átomos o moléculas excitadas por los electrones. Justo el proceso inverso de la excitación es lo que veremos a continuación. Estos estados excitados son inestables y la configuración del electrón pronto regresa a su estado original en una o varias transiciones, con una enorme variación de vida media que va desde nanosegundos a segundos, cada transición va acompañada por una emisión de un fotón de una energía muy específica, igual a ΔE como se muestra en la figura 2.5.

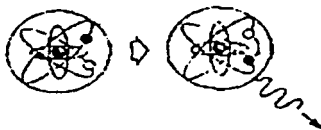


Figura 2.5. Relajación (o des-excitación).

Nuestros ojos son sensibles, solo para longitudes de onda entre cerca de 4100 Å (violeta) y 7200 Å (rojo), correspondiente para la transición del electrón de 3.0 eV y 1.7 eV respectivamente, pero con equipo de detección, fotones de un profundo ultravioleta (transiciones atómicas) a un lejano infrarrojo (vibraciones moleculares y transiciones rotacionales) pueden ser detectadas. La técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica, es entonces muy utilizada para detectar y determinar la presencia de varios átomos en el brillo.

Recombinación Justo como la relajación es lo inverso de la excitación, así la recombinación es para la ionización de colisiones de electrones con iones positivos, para formar un átomo neutro. Solo que para que este tipo de fenómeno se lleve a cabo, se necesita que un tercer cuerpo tome parte en el proceso de colisión, para satisfacer los requerimientos de energía y cantidad de movimiento (figura 2.6). El tercer cuerpo es frecuentemente una pared ubicada en nuestro proceso de plasma, o puede ser otro átomo de gas. La probabilidad para que el átomo de gas tome parte en el proceso se incrementa con la presión, la pared siempre está ahí.

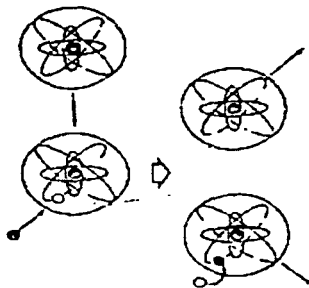
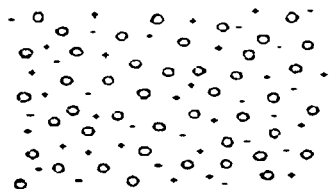


Figura 2.6 Recombinación con un tercer cuerpo.

Con los conceptos anteriores sobre colisiones elásticas e inelásticas entre electrones y átomos pasaremos al concepto de plasma.

Podemos empezar a considerar un *plasma* simple el cual consiste de, iones positivos y electrones negativos en un mar de átomos neutros, como se ilustra en la figura 2.7.



- Átomos neutros
- Electrones negativos
- + Iones positivos

Figura 2.7. Plasma

Los pares Ion-electrón, son continuamente creados por ionización y destruidos por recombinación, el espacio ocupado permanece con carga neutra, los procesos de impacto del electrón los cuales conducen a la ionización y a la excitación y a la subsecuente relajación del átomo, llevándose a cabo la emisión de un fotón que es otra característica común del plasma.

Para mantener el estado constante de densidades de iones y electrones, el proceso de recombinación debe ser balanceado por un proceso de ionización. Es decir, se requiere de una fuente de energía externa que es el campo eléctrico, el cual actúa directamente solo sobre las partículas cargadas

Considerando un campo eléctrico E actuando inicialmente sobre un ion en reposo, El trabajo hecho por el campo eléctrico, y donde la energía transferida a el ion, será Eex donde x es la distancia de recorrido en un tiempo t . Pero:

$$x = \frac{1}{2} at^2 \quad (2.1-4)$$

donde a es la aceleración debida al campo, dada por

$$\text{entonces:} \quad Ee = m_e a \quad (2.1-5)$$

$$\text{Trabajo realizado} = Eex = Ee \frac{1}{2} \frac{Ee}{m_e} t^2 = \frac{(Eet)^2}{2m_e} \quad (2.1-6)$$

Donde, m_e es la masa del electrón.

Potencial del plasma. Considerando los tres tipos de partículas en el plasma (iones, electrones y átomos neutros), los cuales varían por masa y temperatura. La densidad de electrones y la densidad de iones son iguales (en promedio), este número, el cual es mucho menor que la densidad de átomos neutros, es frecuentemente conocido como densidad del plasma. La velocidad promedio de los electrones es enorme comparada con la de los iones y átomos neutros, debido a la alta temperatura y baja masa de los electrones. Supóngase que se coloca un pequeño sustrato aislante dentro del plasma. Inicialmente el sustrato es bombardeado por electrones e iones con flujo de carga, es decir, densidades de corriente:

$$J_e = \frac{en_e v_e}{4} \quad (2.1-7)$$

$$J_i = \frac{en_i v_i}{4} \quad (2.1-8)$$

Pero v_e es mucho más grande que v_i , entonces $J_e \gg J_i$, y el sustrato inmediatamente empieza a cargarse negativamente, por lo tanto su potencial es negativo, con respecto al plasma. Inmediatamente se da un movimiento casi aleatorio de iones y electrones en la región de nuestro objeto los cuales son alterados, por lo que el sustrato se carga negativamente hasta que el flujo de electrones es reducido por repulsión lo suficiente para balancearse con el flujo de iones. El plasma está virtualmente libre del campo eléctrico, excepto por pequeñas perturbaciones tales como las vistas anteriormente, también es equipotencial. A este potencial lo llamaremos potencial del plasma V_p , el cual es conocido como potencial del espacio. Similarmente, nosotros podemos asociar un potencial flotante V_f con el aislante. Entonces, V_f es tal que repele los electrones, entonces $V_f < V_p$. En ausencia de una referencia, solo la diferencia de potencial $V_p - V_f$ es significativa. Esto es, que la carga del sustrato se puede pensar como pared creada de energía potencial frente al sustrato como se muestra en la figura 2.8.

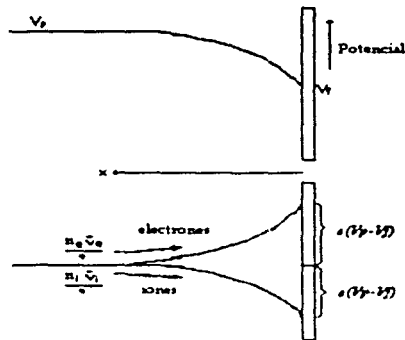


Figura 2.8. Variación del potencial eléctrico (arriba) y de la energía potencial de electrones e iones positivos (abajo), en la vecindad de un sustrato.

Sin embargo, esta es de trayectoria para abajo para los iones y para arriba de los electrones, entonces solo los electrones con suficiente energía cinética inicial llegan a pararse en el sustrato. Luego, los electrones son repelidos por la diferencia de potencial $V_p - V_s$, esto hace que el sustrato adquiera una carga positiva alrededor de este. Esta es generalmente conocida como una carga del espacio o se dice que forma un "sheath". El sheath tiene cierta densidad de carga, conocida como densidad de carga del espacio ρ , la densidad electrónica decrece en el sheath. Pero una característica de una descarga es que es brillante, y como ya se mencionó, esto es debido a la relajación de los átomos excitados por impacto electrónico. Así la intensidad del brillo depende de la densidad y energía de excitación electrónica. Así podemos ver el sheath como un área de baja luminosidad, el sustrato es rodeado por un espacio oscuro, una característica común para los sheaths, formados alrededor de todos los objetos en contacto con el plasma. La magnitud de $V_p - V_s$ la cual, representa un barrido de electrones. Para superar este barrido, un electrón debe adquirir $e(V_p - V_s)$ de energía potencial (figura 2.9).

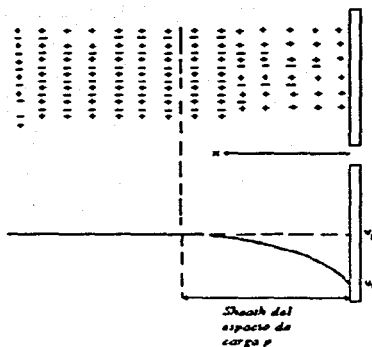


Figura 2.9. Un espacio de carga sheath creado frente a un sustrato (arriba), y se establece un voltaje sheath (abajo).

Por lo tanto, solo electrones que entran al sheath a partir del plasma con energía cinética que excedan de $e(V_p - V_s)$ se establecerán en el sustrato. De la función de distribución de Maxwell-Boltzman, podemos determinar que la fracción de electrones n_e' / n_e que entran al sheath, son:

$$\frac{n_e'}{n_e} = \exp - \frac{e(V_p - V_s)}{kT_e} \quad (2.1-9)$$

Llegamos a que:

$$V_p - V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i T_e}{m_e T_i} \right) \quad (2.1-10)$$

Entonces la carga del sustrato sirve para repeler electrones y también para atraer iones positivos. Esto no incrementa el flujo de iones, el cual esta limitado por la llegada aleatoria de iones a la interface del sheath-plasma en términos del modelo (figura 2.9) Sin embargo el voltaje que atraviesa el sheath hace que influya directamente la energía con el cual el ion pegue al sustrato. El ion entra al sheath con muy baja energía. Este es acelerado por el voltaje del sheath, y en ausencia de colisiones en el sheath, se impacta en el sustrato con una energía cinética equivalente al voltaje del sheath.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2 Sistema PECVD (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)

Ionización y excitación en descargas de radio frecuencias (rf) tienen diversas características importantes que son las diferencias con las descargas de corriente continua.

Primero, la aplicación del campo eléctrico es reversible periódicamente y las frecuencias suficientemente altas, esto hace que, las cargas no pueden ser arrastradas fuera de volumen de los electrodos y la pérdida es significativamente reducida. Por lo tanto, el voltaje de rompimiento y el voltaje de operación de la descarga rf pueden ser baja en comparación con los valores de descarga de corriente continua. Segundo, bajo estas condiciones de descarga rf el proceso de emisión secundaria en los electrodos, se suministra con un voltaje exterior. Tercero, si los electrodos son capacitativamente acoplados para el generador rf los electrodos adquieren una auto polarización debida al requerimiento de la carga neta en un ciclo el cual debe ser cero

Un aprovechamiento teórico para describir la descarga de rf, es el modelo de circuito eléctrico, tratando a los electrodos como capacitores y al plasma como una resistencia [17].

A continuación se describirán los 5 sistemas básicos que componen el sistema PECVD, construido en el laboratorio de Síntesis de Materiales del Departamento de Estado Sólido y Criogenia del IIM de la UNAM, en la figura 2.10 se muestra el sistema PECVD utilizado para la producción de películas

SISTEMA PECVD

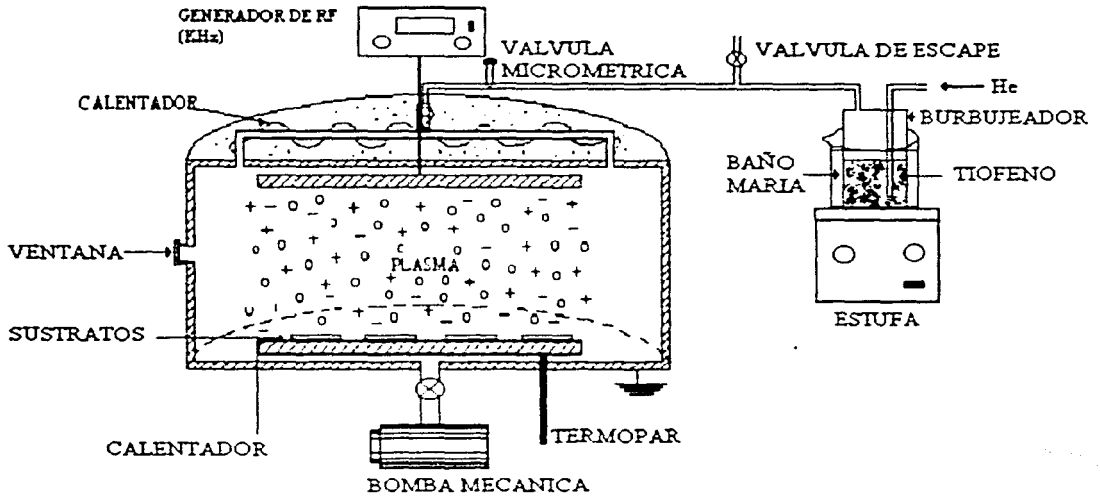


Figura 2.10. Diagrama esquemático del equipo experimental utilizado para el depósito de películas.

Sistema del Plasma: La cámara de reacción es de acero inoxidable con una geometría cilíndrica de radio = 17 cm, altura = 13 cm, con dos electrodos circulares de área 314 cm² y con una separación entre los electrodos de 1 cm.

Sistema de Radiofrecuencia RF: Esta compuesto de un generador de radio frecuencias Plasmaloc1 de eni power systems, inc, el cual puede suministrar al sistema de 25 - 1000 Watts, frecuencias de 25 - 125 KHz e impedancias que van de 50 - 600 Ohms.

Sistema de Vacío: El sistema para la generación de vacío consta de una bomba mecánica conectada directamente a la cámara de reacción, el vacío previo promedio fue de 50 mtorr, suficiente para nuestro objetivo.

Sistema de suministro de gases: Esta compuesto de una estufa, un vaso de precipitado, un burbujeador y un suministro de He, el cual se muestra en la parte derecha de la figura 2.10.

Sistema de control de temperatura: Esta constituido por un calentador, un termopar y un controlador de temperatura. La función de este sistema es mantener los sustratos a una determinada temperatura. El calentador esta conectado directamente al electrodo inferior, el termopar esta en contacto con el electrodo inferior para detectar la temperatura a la que se tienen los sustratos y permanece estable por medio de un controlador de temperaturas OMEGA Ω - SERIE CN9000A.

2.3 Preparación del equipo de reactor de plasma.

Antes de hacer la polimerización del monómero de tiofeno se deben hacer dos procesos importantes: la limpieza de la cámara de reacción y de los sustratos.

La cámara de reacción debe quedar debidamente libre de contaminantes, para lo cual. Primeramente, todas las partes internas de la cámara de reacción se limpian con gasa humedecida de agua, ya que en estas hay material depositado de los experimentos que se realizaron anteriormente. Si se observa que aun quedan residuos de material, este se lija para ser eliminado. Una vez que se tiene la cámara libre de materia, se limpia con gasa humedecida de acetona para eliminar el material orgánico (grasa de las manos) que pueda quedar en el interior de la cámara. Llegado a este punto, un vacío previo es generado (el máximo vacío que genera nuestra bomba mecánica), el vacío se puede mejorar, aumentando la temperatura en el interior de la cámara de reacción (se aumento a 130 °C). Finalmente para mejorar mas el vacío se procede a generar un plasma de aire por espacio de 15 min, ya que con el plasma se eliminan más contaminantes que pudieran encontrarse en la cámara de reacción, con esta técnica de limpieza, logramos obtener un vacío previo de 50 mTorr.

2.4 Preparación del sustrato.

Los sustratos que se usaron en este trabajo fueron: Cuarzo y Vidrio.

El procedimiento de limpieza fue el siguiente:

1. Los sustratos se cortan de $\sim 1 \text{ cm}^2$
2. Los sustratos se colocan en un recipiente y se le agrega detergente liquido Liqui-Nox (limpiador-critico) de ALCONOX, INC Luego, se ponen en ultrasonido por 10 min. con el fin de eliminar material orgánico.
3. Se enjuagan, con agua des-ionizada
4. En un vaso de precipitado con agua des-ionizada, se ponen en ultrasonido por 10 min.
5. Se enjuagan, con agua des-ionizada, y se sumergen en un recipiente con acetona y nuevamente se ponen en ultrasonido por 10 min.

Como ya se tienen listos los sustratos, pasaremos a revisar la operación del sistema y así poder realizar la polimerización del monomero de tiofeno.

2.5 Polimerización del tiofeno por el método PECVD.

Operación del sistema PECVD.

El procedimiento de operación consta de los siguiente puntos:

1. La válvula de escape que se encuentra antes de la cámara de reacción, debe estar abierta
2. Encender y abrir válvula de la bomba mecánica, para hacer el vacío previo.
3. La resistencia que envuelve a los tubos de entrada del vapor, se conecta y se lleva a una temperatura de 90 °C (el punto de ebullición de tiofeno es de 84 °C), así se evita que se condense el vapor en los tubos.
4. El agua del vaso de precipitado se calienta previamente y se lleva a una temperatura cercana al punto de ebullición del tiofeno, en forma de baño María.
5. El monómero de tiofeno es colocado en el burbujeador y se coloca dentro del baño María.
6. Cuando empieza la ebullición del tiofeno, se abre la válvula micrométrica para inyectar el gas He en la cámara de reacción
7. Se enciende el generador de rf y se inicia el plasma a la potencia deseada y comienza el proceso de polimerización
8. Transcurrido el tiempo de depósito elegido se detiene el proceso de polimerización y se extraen las muestras para su caracterización

Se realizaron 6 polimerizaciones a una presión constante de 200 mTorr, variando la potencia de (75,100,150,200,300,400 Watts) El potencial eléctrico para la descarga brillante fue suministrado a los electrodos paralelos de la cámara de reacción, con una frecuencia de 50 KHz y una impedancia de 600 Ohms, por un generador Plasmaloc1 (eni power system, inc.) El monómero de tiofeno (Aldrich T31801, 99+% de pureza) fue usado sin modificación y fue introducido en la cámara de reacción con gas Helio como acarreador con una razón de flujo de 0.008 l/min, controlando el flujo con una válvula de aguja. Todos los experimentos de polimerización se realizaron a temperatura ambiente y con 15 min en el tiempo de depósito

Caracterización de las muestras.

3.1 Análisis estructural

Las mediciones para la determinación de la estructura molecular cristalina o amorfa de las películas de politiofeno para las diferentes densidades de potencia de depósito, se hicieron por medio del difractómetro de rayos-x y el equipo en el que se obtuvieron las mediciones es un difractómetro D5000 Kristalloflex-Siemens con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Para la toma de las mediciones, la muestra se colocó en un porta muestra, esta fue en forma de polvo, la superficie de la muestra debe estar lo más plana y uniforme en lo posible para así tener una buena medición. Las mediciones se tomaron barriendo los ángulos desde 7° a 70° , una vez terminado el recorrido del registro, la medición se ha registrado en forma de gráfica con ordenada CPS (cuentas por segundo) y con abscisa la posición del ángulo 2θ . La gráfica se puede mejorar, aplicándole el programa DIFFRACT AT V3.2 SOCABIM 1993 de Siemens. Algunas de las opciones que se tienen son: Suavizar la gráfica (quitar ruido), localizar picos, cambiar escala, impresión de la gráfica.

La figura 3.1 muestra los espectros XRD de las muestras en polvo para diferentes densidades de potencia eléctrica (0.24, 0.32, 0.48, 0.64, 0.96, 1.27 W/cm^2) de depósito, de la forma plana de las curvas (sin picos, sin estructura) se infiere que el material de politiofeno obtenido es amorfo, para todas las densidades de potencia de depósito.

Las curvas para las densidades de potencia de depósito en 0.32, 0.48, 0.64, 0.96, 1.27 W/cm^2 tienen la forma típica conocida para materiales amorfos.

Para la primera curva a densidad de potencia de depósito de 0.24 W/cm^2 se visualizan ciertas estructuras en la curva, pero esto es, porque en ciertas regiones del material hay cierto orden, no indicando de manera alguna que el material tienda a ser cristalino.

El politiofeno amorfo no deja de ser estudiado o de tener sus aplicaciones como lo hizo Hisao Yanani *et al* [8], en la que películas delgadas amorfas de politiofeno se han usado en capas activas dentro de Diodos Orgánicos Emisores de Luz OLED's.

Otro trabajo es el presentado por F. Garnier *et al* [18], en el que describe como el politiofeno amorfo adquiere cierta cristalinidad en función al porcentaje de dopaje con otros elementos en el politiofeno.

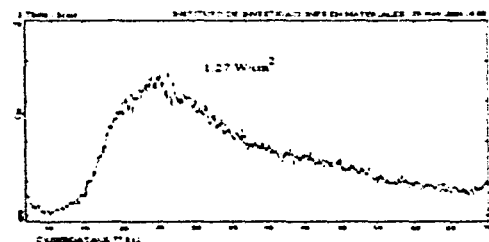
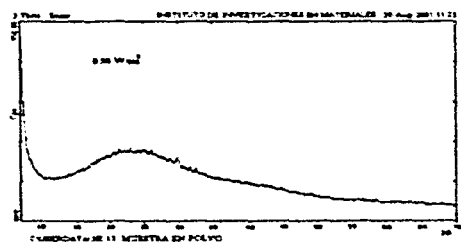
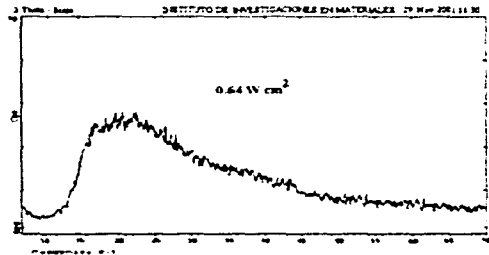
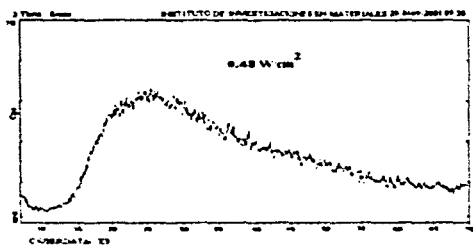
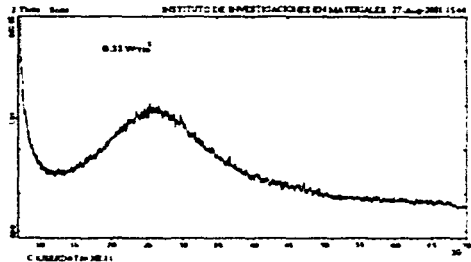
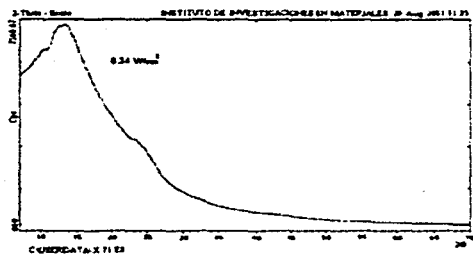


Figura 3.1. Espectros XRD de muestras en polvo de polimeros de politiofeno obtenidos a diferentes densidades de depósito.

3.2 Espectro infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se hicieron con un espectrómetro Nicolet (510 PFT-IR Spectrometer).

La figura 3.2 muestra los espectros de absorbancia hechos a las películas de politiofeno para las diferentes densidades de potencia de depósito con el espectrómetro de infrarrojo. Estos se analizaron, identificando y describiendo los diferentes tipos de enlaces, los cuales se analizaron con la referencia de la tabla de ALDRICH para Heterociclicos Aromáticos de 5-miembros adicionada en el apéndice.

La absorción en $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, identifica el enlace de tensión C-H, para el doble enlace C=C se presentan bandas tensión, débiles y estas están identificadas por una serie de bandas que tienen un intervalo de $1750-1600\text{ cm}^{-1}$, finalmente el enlace de tensión C-S-C son una serie de bandas de absorción y se encuentra localizadas $1250-950\text{ cm}^{-1}$, y una fuerte absorción en 836 cm^{-1} esta región sirve a menudo para establecer el tipo de sustitución sobre el anillo aromático.

En el experimento que realizo A. Kiesow *et al* [19] Se polimerizo tiofeno por medio de plasma y en un rango de densidades de potencia de depósito $0.1-0.6\text{ W/cm}^2$ y donde todas sus películas fueron depositadas a temperatura ambiente. En sus investigaciones de infrarrojo, una oscilación de el enlace C-H se encontro entre $2800-3000\text{ cm}^{-1}$. Menciona en su trabajo que esto es debido a su estructura química, típica para películas poliméricas por plasma, estas oscilaciones son débiles y muy anchas.

En un estudio realizado por G. Tounillon *et al* [20] en la formación de polímeros entre los cuales esta el politiofeno sobre algunos metales por medio electrolítico. En su estudio de estructura analizo su espectro IR de politiofeno amorfo mostrando bandas en $3300, 1300, 1100, 1080$ y 790 cm^{-1} los cuales se les atribuye a la unidad monomérica del tiofeno (flexiones y tensiones, vibraciones en los heterociclicos).

M. Kobayashi *et al* [21] Menciona que anteriormente a su estudio se había obtenido dibromo y diiodotiofeno por el método de acoplamiento tipo Grignard de extremada pureza, por lo que Kobayashi *et al* obtuvieron polímeros de alta calidad con peso molecular de aproximadamente de 4000, consistente de 46-47 anillos de tiofeno (~184-188 carbonos a través de la cadena). Donde el politiofeno cristalino exhibe un espectro IR en el que dominan las características del modo de vibración del anillo en $688, 780$ y 825 cm^{-1} , respectivamente. Notando que no hay absorción en la región de tensión C-H (2940 cm^{-1}).

Comparando los espectros de IR obtenidos de nuestras películas de politiofeno con otros trabajos y fuentes de información podemos resumir lo siguiente:

1. En el trabajo de G. Tourillon *et al* [20], se manifiesta el movimiento de tensión para el enlace de tensión C-H en 3300 cm^{-1} (la polimerización se realizó por medio electrolítico), nuestro valor para este enlace es de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, las diferencias pueden ser por el tipo de polimerización.
2. En su forma característica de la polimerización por plasma la cual es ancha y débil coinciden las absorciones de nuestro trabajo $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, con el obtenido por Kiesow *et al* [16], para el enlace de tensión C-H.
3. Para el doble enlace C=C en los trabajos presentados no hay referencia alguna, pero sin embargo en la literatura se marcan que tiene un valor en el rango de frecuencia de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ [22] para anillos aromáticos, en nuestro trabajo se identificó el enlace en una serie de absorciones en el intervalo de $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.
4. Para el tipo de sustituyente Tourillon *et al* [20] encuentra un valor en 790 cm^{-1} , por otro lado Kobayashi *et al* [21] identifica una absorción en 688 cm^{-1} y en la literatura [23] describe que en la región de $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ es donde se puede establecer el tipo de sustitución sobre anillos aromáticos, nuestro valor de 836 cm^{-1} , se encuentra dentro del intervalo, y cerca de los valores reportados en los otros trabajos.

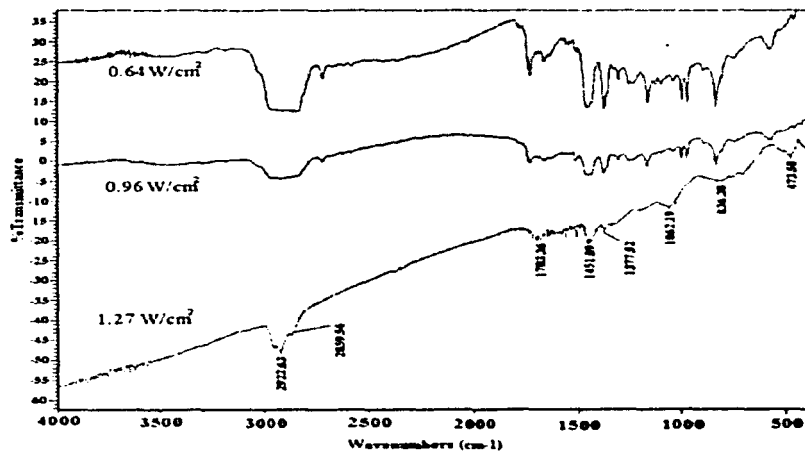
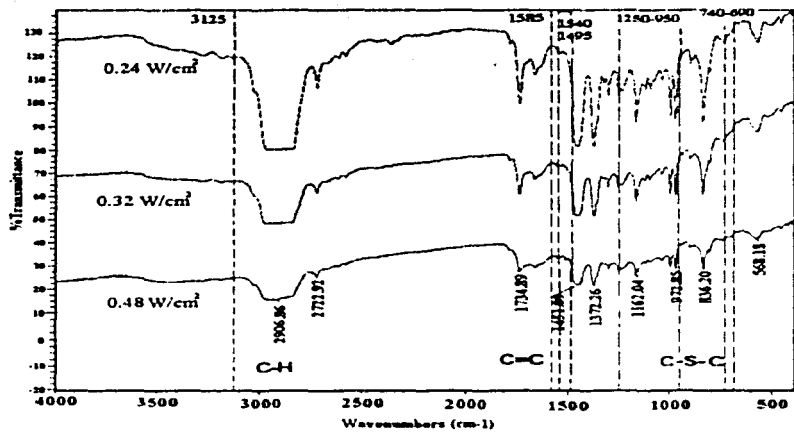


Figura 3.2. Espectros de absorbanza de IR de polimeros de politiofeno obtenidos a diferentes densidades de potencia de depósito.

3.3 Espectro UV-Vis.

Las mediciones de UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro (Shimadzu UV-VISIBLE RECORDING SPECTROPHOTOMETER UV-260).

Las figuras 3.6(a) y 3.6(b) muestran las curvas de absorción UV-Vis del politiofeno intrínseco depositadas sobre sustratos de vidrio. Primeramente observamos que las longitudes máximas λ_{\max} se muestran en la tabla 3.1.

Densidad de potencia (W/cm ²)	λ_{\max} (nm)
0.24	225-290
0.32	200-400
0.48	230-260
0.64	200-360
0.96	200-360
1.27	200-330

Tabla 3.1. Longitudes de onda máxima para las diferentes densidades de potencia de depósito.

Como el material polimerizado se trata de politiofeno (identificado por los espectros de infrarrojo) y recordando de la sección 1.1, donde se menciona que las unidades monoméricas de tiofeno son parte de la familia de los compuestos conjugados, en las cuales solo tenemos enlaces tipo σ y π . Pero, para que se de una transición de los electrones σ se debe de tener una energía correspondiente a la longitud de onda de el ultravioleta lejano (de onda corta fuera de el rango de el espectrómetro utilizado). Así que, solo electrones π se manifiestan, dándose las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Esto se corrobora con la interpretación de la guía practica para evaluación de el espectro de ultravioleta [16] en el cual interpreta que dos bandas de media intensidad λ_{\max} cerca de 200 nm, indica generalmente la presencia de un sistema aromático y la existencia de una tercera banda para componentes heterociclicos cerca de 200 nm.

También señala que la substitución del Azufre en el anillo aromático como es en este caso, hace que se incremente la absorción de la radiación ultravioleta.

Milazzo *et al* [24] describe en su trabajo dos bandas superpuestas en 263-222 nm y 244-222 nm, esta banda la interpreto como una transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

Resumiendo tenemos que para nuestras películas de poliofeno sus longitudes de onda máximas λ_{max} se encuentran en un intervalo, cuyos valores son los de la tabla 3.1 y en la se supone la manifestación de una superposición de tres bandas, ya que nuestro material polimerizado es aromático, heterocíclico y con un substituyente, con una transición de electrones de $\pi \rightarrow \pi^*$.

Además, las películas obtenidas tienen un color, esto debido a la relación entre la absorción de luz y el color, entonces como el color absorbido es el azul (435-480 nm) el color observado es el amarillo.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

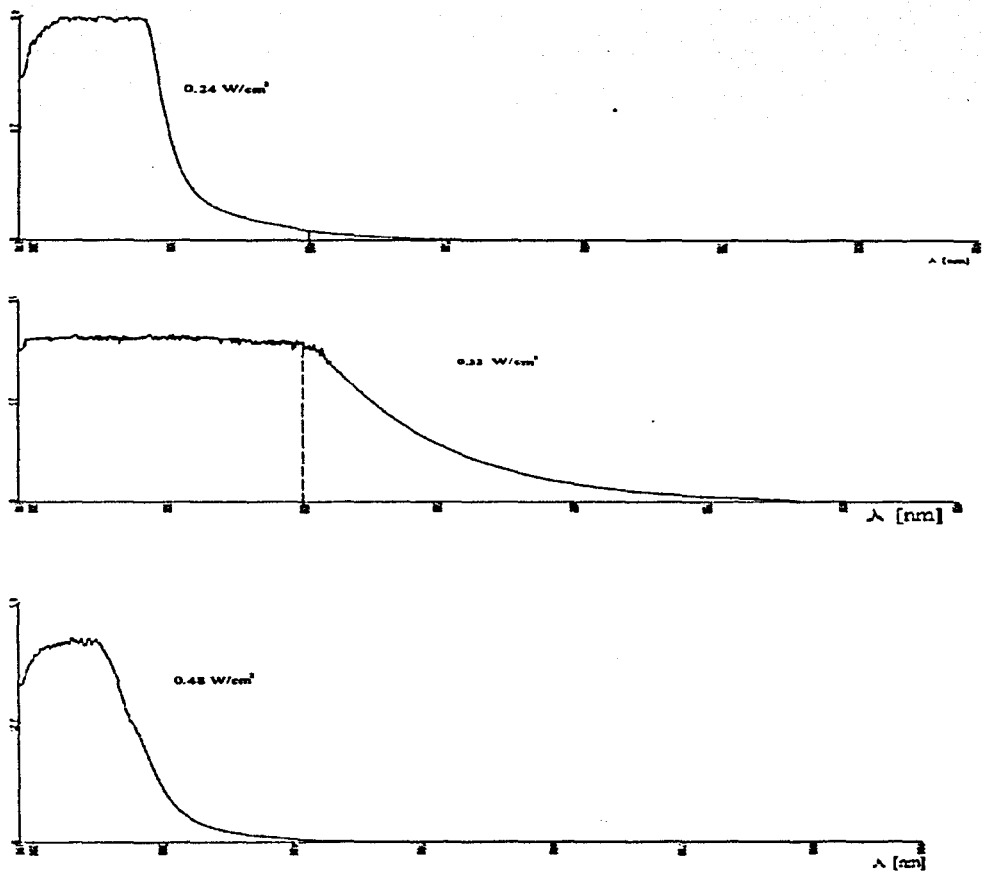


Figura 3.6. (a) Espectros de absorción en UV-Vis de polímeros de polistireno obtenidos a diferentes densidades de potencia de depósito.

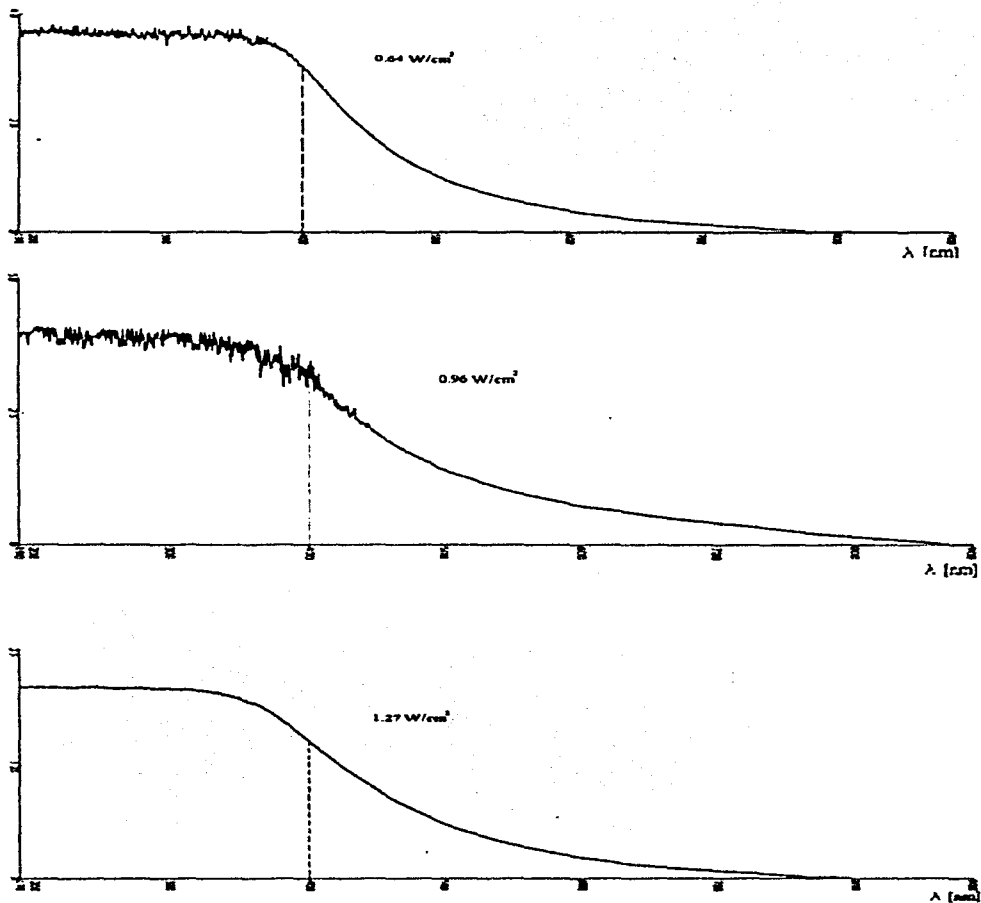


Figura 3.6. (b) Espectros de absorción en UV-Vis de polímeros de politiofeno obtenidos a diferentes densidades de potencia de depósito.

3.4 Resistividad eléctrica.

La determinación de que parámetros hay que medir para desarrollar nuevos polímeros para el sector industrial en el ramo eléctrico y de la electrónica es de gran importancia. Ya que tenemos que seleccionar de entre varios, como: Constante dieléctrica, resistividad eléctrica, estabilidad térmica, absorción de la humedad, resistencia a solventes, modulo de tensión, entre otras. Para ello se determino que un buen comienzo es la determinación de la resistividad eléctrica ρ de las películas. Así que medimos la resistencia eléctrica R de películas de politiofeno (las cuales se recogieron del electrodo inferior), para posteriormente determinar su resistividad eléctrica ρ

Colocando una película sobre una base de vidrio y en los extremos se hacen los conectores con pintura de plata como se muestra en la figura 3.7.

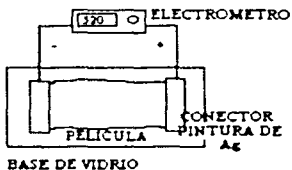


Figura 3.7. Esquema para la medición de la resistencia eléctrica R de las películas del politiofeno

La resistencia eléctrica R de la película se midió con un electrómetro Keithley 619, a temperatura ambiente, los resultados de las mediciones se encuentran en la tabla 3.2.

Densidad de potencia (W/cm ²)	Resistencia (Ω)	Largo de la película (cm)	Ancho de la película (cm)
0.24	0.09×10^{10}	0.4	0.2
0.32	0.09×10^{10}	0.3	0.3
0.48	2.0×10^{10}	0.8	0.3
0.64	1.3×10^{10}	0.7	0.7
0.96	2.7×10^{10}	1	0.8

Tabla 3.2. Resultados de las diferentes mediciones para la determinación de la resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica ρ de corriente directa para las películas de politiofeno, fue calculada en base a la ecuación,

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3.1)$$

donde ρ es la resistividad del material, R la resistencia de la película de poliotiemo, A el área transversal y l la longitud de la película.

Para determinar el área transversal de la película, se midió el espesor d de la película con un Vernier digital, luego se midió el ancho de la película y así tener el área transversal de la película. El espesor d para todas las películas de poliotiemo analizadas fue de $\sim 76 \times 10^{-6}$ m.

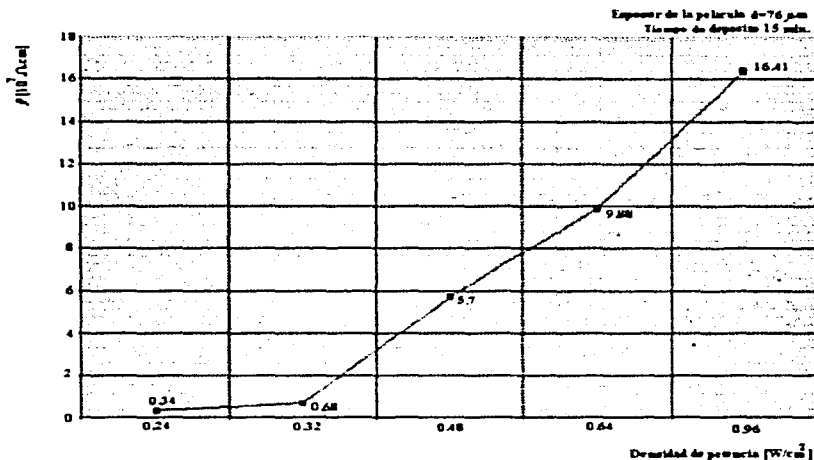


Figura 3.8 Resistividad eléctrica ρ en películas de poliotiemo obtenidos a diferentes densidades de potencia de depósito

En la figura 3.8 se graficó la resistividad intrínseca eléctrica en función de la densidad de potencia eléctrica suministrado para el depósito, mostrando que la máxima resistividad eléctrica ρ de las películas de poliotiemo fue de $\sim 16.41 \times 10^7 \Omega \text{cm}$

Como la conductividad intrínseca eléctrica σ de un material es la cantidad recíproca de la resistividad eléctrica ρ y cuya relación es,

$$\sigma = 1 / \rho \quad (3.2)$$

por lo tanto, la película de poliotiemo que tuvo la máxima conductividad eléctrica σ fue de $\sim 2.94 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

En un experimento realizado por A. Kiesow *et al* [19] películas de politiofeno depositadas bajo el método de plasma y densidades de potencia eléctrica de 0.24-0.64 W/cm² a temperatura ambiente. La conductividad para todas sus películas hechas a partir de tiofeno están en el intervalo de $10^{-9} - 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

M. Kobayashi *et al* [21] sintetizaron politiofeno por catálisis de Niquel, el material presentó una conductividad de $\sim 10^9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La conductividad eléctrica pudo ser incrementada cerca de 10 ordenes de magnitud llegando a un valor de $\sim 10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ con una oxidación parcial de Pentafluoruro de Arsénico (AsF₅).

T.-C. Chung *et al* [25] Politiofenos de relativa alta calidad fueron preparados usando 2,5-diiodotifeno, los cuales tuvieron estructura cristalina. Posteriormente fueron dopados con AsF₅ ($\sim 24 \text{ mol } \%$), la conductividad eléctrica se incremento cerca de 10 ordenes de magnitud llegando a $14 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

J. L. Brédas *et al* [26] menciona que polimeros dopados reportados han tenido conductividades grandes de 1 Siemens/cm incluyendo sistemas conjugados tales como poliacetileno, polipirrol, poliparafenileno y politiofenos. Los procesos de dopaje se han llevado a cabo con donadores de electrones (metales alcalinos) o con receptores de electrones (tales como I₂ o AsF₅).

Finalmente, las películas de politiofeno obtenidas en este trabajo tienen una conductividad eléctrica comparable con las reportadas, por lo que cuando se lleguen a dopar las películas de politiofeno se espera crecer la conductividad eléctrica en un factor de $\sim 10^{10}$.

Conclusiones.

Se polimerizó politiofeno a partir del monómero de tiofeno por el método PECVD y se caracterizó estructural, óptica y eléctricamente, como principal objetivo en este trabajo de investigación.

Las películas de politiofeno obtenidas por método PECVD a temperatura ambiente, son rápidas de polimerizar, ya que a partir de 5 min. en el proceso se puede observar película en los sustratos. Las películas analizadas (15 min. en el tiempo de depósito) pueden ser obtenidas cubriendo superficies regulares y uniformes.

La caracterización estructural realizada con el difractómetro de rayos-x, muestra que las películas de politiofeno son amorfas para todas las densidades de potencia de depósito.

Para la caracterización óptica de las películas de politiofeno sobre vidrio con el espectrómetro UV-Vis, resultaron ser un excelente filtro, absorbiendo la radiación ultravioleta en intervalo de longitud de onda λ de 200-400 nm y parte del visible 435-480 nm. Las películas son de color amarillo, todo esto como consecuencia de una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$.

En la parte eléctrica se determinó la conductividad eléctrica σ , para las películas a diferentes densidades de potencia de depósito, logrando apropiadamente una máxima conductividad eléctrica σ de $\sim 94 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Puntualizaremos que el método PECVD es eficiente y ofrece un buen control sobre los parámetros de depósito, así como la obtención rápida de películas (5 min.) con relativa gran área y uniformidad en su superficie. Además, esta tecnología de vacío ofrece posibilidades para nuevas aplicaciones. El haber obtenido películas amorfas no deja de tener sus propiedades y aplicaciones tanto para su estudio, como para su uso en la elaboración de dispositivos electrónicos u ópticos. En cuanto al estudio de UV-Vis, no se encontró mucha literatura que hablara sobre esta caracterización, por lo que es importante darla a conocer a la comunidad científica lo más pronto posible. En la parte eléctrica tendremos que hacer el dopaje de nuestras películas y determinar su conductividad eléctrica para saber si mejora en un factor $\sim 10^{10}$.

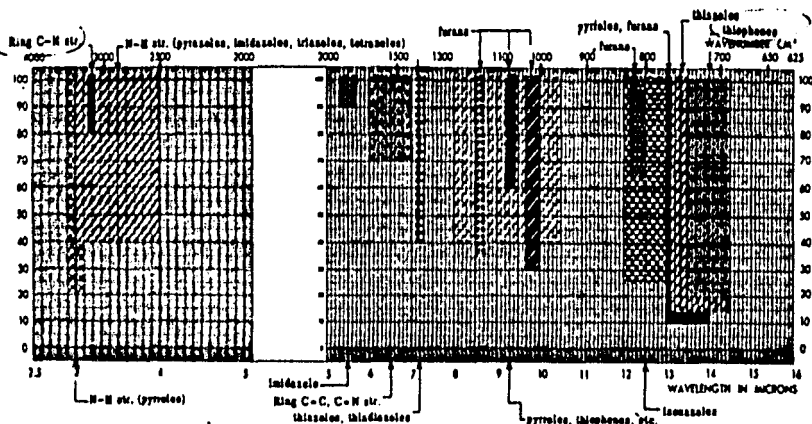
Aunque es un gran avance la polimerización de las películas de politiofeno, la investigación es apenas el primer paso en el objetivo general, en el que se fabricará un dispositivo electrónico u óptico a partir de las películas de politiofeno, el siguiente paso es adicionar un elemento del grupo III ó V a las películas, para obtener un semiconductor.

Cabe mencionar que los resultados de este trabajo se presentaron en el simposio internacional MATERIA 2001, celebrado en el Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Ciudad de México del 22 al 26 Octubre, 2001.

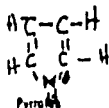


008

5-MEMBERED AROMATIC HETEROCYCLES



- 1.) Pyrrole 1197A-1199H
- 2.) Furan 1200A-1200D
- 3.) Thiophene 1200E-1210I
- 4.) Pyrroles 1210C-1217F
- 5.) Imidazoles 1217G-1224K
- 6.) Triazoles 1224F-1226E
- 7.) Tetrazoles 1226F-1228D
- 8.) Oxazoles and Ozadiazoles 1228E-1231O
- 9.) Thiazoles, Thiadiazoles, etc. 1231N-1234C



The pyrrole ring C-H stretch bands appear near 3.2μ (3125 cm^{-1}). The C-C ring stretch bands absorb between 6 and 7μ ($1665 - 1430 \text{ cm}^{-1}$) and are variable in intensity. There are also several bands between 8.5 and 10.5μ ($1175 - 950 \text{ cm}^{-1}$) (medium intensity) and a highly characteristic, strong, broad band between 13 and 14μ ($770 - 715 \text{ cm}^{-1}$), which is absent in the tetrasubstituted pyrroles (spectra 1198D, 1199B and D).

The NH stretch absorbs very strongly near 2.9 to 3.1μ ($3450 - 3225 \text{ cm}^{-1}$).

Furans

Furans also have their C-H stretch absorptions near 3.2μ (3125 cm^{-1}). The ring C-C stretch absorbs between 6 and 7μ ($1665 - 1430 \text{ cm}^{-1}$) with more definite bands appearing near 6.2μ (1615 cm^{-1}) and 6.5 to 6.7μ ($1540 - 1495 \text{ cm}^{-1}$) than in the case of the pyrroles. Medium to strong intensity bands also appear near 8.6, 9.3 and $9.7 - 9.9 \mu$ ($1165, 1075$ and $1030 - 1010 \text{ cm}^{-1}$). The furan ring also displays a strong band between

13 and 14μ ($770 - 715 \text{ cm}^{-1}$) which weakens as the number of substituents on the ring increases. It is accompanied by a weaker band near 12.4μ (805 cm^{-1}) in many of the spectra. (See spectra 1205A and C).

Thiophenes

The thiophene C-H absorbs near 3.2μ (3125 cm^{-1}). The C-C stretch bands are quite weak near 6.3 and 6.5 to 6.7μ (1585 and $1540 - 1495 \text{ cm}^{-1}$). The bands are extremely variable in intensity. The extremes are illustrated in spectrum 1207D-08C where only slight bands are observed and spectra 1207D-08C where the absorptions are medium to strong. Several weak to medium bands appear between 8 and 10.5μ ($1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$) and vary in position and intensity as the type of substituents vary. A strong absorption between 13.5 and 14.5μ ($740 - 690 \text{ cm}^{-1}$) is also noted. In the 2,5-disubstituted thiophenes, this absorption appears near 12.5 to 13μ ($800 - 770 \text{ cm}^{-1}$). With the 3 position substituted, the thiophenes absorb strongly near 13.2μ (755 cm^{-1}). (See spectra 1208H and 1207F.)

Appendix

Bibliografia

1. Chung -Wen Ko, Hong-Cheu Lin, *Thin Solid Films* 363 (2000) 81-85.
2. J.H. Schon, A. Dodabalapur, Ch. Kloc, B. Batlogg, *Science* 290 (2000) 963-965.
3. *Handbook of Conducting polymers*, T. Skotheim, J. Reynolds, R. Elsenbamer, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc. , New York, NY, USA, 1998.
4. *Handbook of Conducting polymers*, T. Skotheim, Marcel Dekker, Inc. , New York, NY, USA, 1986.
5. R.D. McCullough, *Adv. Mater.* 10 (1998) 93.
6. Abhijit Sarkar, Leong L. San, Hardy S.O. Chan and Siu C. Ng, *Polymers and Other Advances Materials* (1995) 355-360.
7. Z. Mo, K-B Moon, M Kobayashi, A. J. Heeger, and F. Wudl, *American Chemical Society* (1985) 1972-1977.
8. Hisao Yanagi, Takayuki Morikawa, Shu Hotta, Kiyoshi Yase, *Adv. Mater.* 13 (2001) 313-316.
9. Helmun Neugebauer, Gerhard Nauer, Adolf Neckel, Gerard Tourillon, Francis Garnier, and Philippe Land, *American Chemical Society* (1984) 652-654.
10. Keizou Okada, Yan-Feng Wang, Tadao Nakaya, *Thin Solid Films* 342 (1999) 8-10.
11. Zhiqiang Gao, Liang Zhou, Hai Huang, *Thin Solid Films* 347 (1999) 146-150.
12. Rajasekaran VishnuVardhanan, Liang Zhou, Zhiqiang Gao. *Thin Solid Films* 350 (1999) 283-288.
13. *Estructura de la Materia*, Raúl Cetina Rosado y Francisco Medina Nicolau, ANUIES, 1973.
14. *The Nature of Solids*, Alan Holden, Dover Publications, 1992.
15. *Elements of x-ray Diffraction*, B. D. Cullity, Third Edition, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC. 1967.
16. *Handbook of Organic Compounds*, Jerry Workman Jr, Academic Press, San Diego California USA, 2001

17. Alan Garscadden, *Materials Research Society* 165 (1990) 3-15.
18. F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, *Journal of Materials Science* 20(1985) 2687-2694.
19. A. Kiesow, A. Heilmann, *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 338,342.
20. G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982)173-178.
21. M. Kobayashi, J. Chen, T.-C. Chun, F. Morales, A.J. Heeger and F. Wudl, *Synthetic Metals*, 9 (1984)77-86
22. *Química Orgánica*, Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, Fondo Educativo Interamericano, 1976.
23. *Química Orgánica*, Stanley H. Pine, James B. Hendrickson, Donald J. Cram, George S. Hammond, Segunda Edición, Mc Graw Hill, 1982.
24. G. Milazzo, *Gazz. Chimm. Ital.*, 78(1948) 835.
25. T.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger and F. Wudl, *Physical Review B*, Vol.30,2(1984)702-710
26. J.L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat and J.M. André, *Physics Review Vol* 29,12(1984) 6761-6773.