



01149  
4  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

POSGRADO EN INGENIERÍA

"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS  
DONADORAS/ACEPTADORAS A PARTIR DE SEMICONDUCTORES  
ORGÁNICOS E INORGÁNICOS Y SU APLICACIÓN EN  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS O RECTIFICADORES"

T E S I S

PRESENTADA POR

ING. QUIM. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN INGENIERIA  
(ÁREA ENERGÍA)

DIRECTORA DE TESIS: DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ

Centro de Investigación TEMIXCO MOR.  
en Energía

MARZO DEL 2003

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1



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.

## DEDICATORIAS

*A mi esposo*

*Omar Martínez Álvarez*

*Por todo el amor, comprensión, y apoyo moral que me brinda incondicionalmente.*

*A mi hermoso Bebé*

*Christian Yael*

*Por sus sonrisas y alegrías que siempre me brinda, lo cual me permite seguir adelante en los momentos más difíciles de mi vida.*

*A mis padres*

*J. Isabel arenas Mendoza y Herminia Arroचना Galván*

*Por darme la vida e impulsarme siempre para que logre todas mis metas.*

*A mis suegros*

*Yolando Martínez y María Álvarez*

*Por el apoyo moral y cariño que siempre me han demostrado.*

*A mis hermanos*

*Galdy, Apolinar, Rosy, Juan, y Víctor*

*Por todo su apoyo y comprensión que siempre me brindan.*

*A mis cuñados*

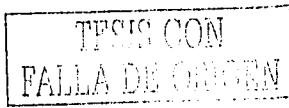
*Paola, Noé y Karla*

*Por darme su amistad y apoyo que siempre me han demostrado.*

Dirección General de Bibliotecas  
Se otorga en formato electrónico e impreso el  
derecho de uso exclusivo de la obra.  
Mo. Concepción Arenas

Arrecena

19 de Marzo de 2023



*S. Alvarado*

2

## AGRADECIMIENTOS

*Un agradecimiento muy especial a la Dra. Marina E. Rincón González por todas sus enseñanzas y por su gran apoyo académico para la realización de este proyecto de tesis.*

*Al M. en F.M. José Campos Álvarez por todo el apoyo que me brindó en la parte de caracterización eléctrica, así como en la revisión de esta tesis.*

*Al jurado:*

*Dr. Padmanabhan Pankajashy Karunakaran Nair (Presidente)*

*Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos (Vocal)*

*Dra. Hailin Zhao Hu (1° Suplente)*

*Por dedicarle tiempo y dedicación a la revisión de esta tesis. Así mismo, por todas sus enseñanzas correcciones y sugerencias que le hicieron a esta tesis.*

*Al CONACYT por el apoyo económico que me brindó durante 5 meses para la realización de esta tesis mediante el proyecto G38618-U.*

*Al CONACYT por el apoyo económico que me brindó durante los dos años de estudio de la maestría.*

*A todos mis amigos en especial a Sergio Cuevas, Joel Pantoja y Lilitana Hecheverría por brindarme su amistad incondicional.*

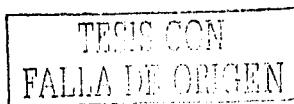


## RESUMEN.

Este proyecto de tesis presenta la elaboración y caracterización de estructuras donadoras/aceptadoras a partir de semiconductores orgánicos e inorgánicos de manera que constituyan alternativas novedosas y atractivas en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos o diodos rectificadores.

La sensibilización de  $\text{TiO}_2$  ( $E_g \sim 3.2 \text{ eV}$ ) con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $E_g \sim 1.7 \text{ eV}$ ) se escogió como la heterounión inorgánica de estudio. El carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  inducido por la radiación UV se usó como herramienta de control de la interfase  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ , a la vez que el depósito químico de sulfuro de bismuto en condiciones de oscuridad e iluminación permitió determinar la relevancia de la hidrofiliidad en cinéticas de depósitos rápidas. Técnicas de caracterización estructural, ópticas y eléctricas se emplearon para determinar las diferencias significativas de los depósitos mencionados, así como para validar si la nueva estrategia de crecimiento redundaba en mejores propiedades del óxido sensibilizado. De estos estudios se pudo concluir que la hidrofiliidad de la superficie de  $\text{TiO}_2$  auxilia la penetración de los precursores de la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en la matriz del óxido, de manera que el grado de cobertura de superficie del  $\text{TiO}_2$  es mayor. La mejor cobertura no sólo incide en la absorción del óxido sensibilizado, si no que también le confiere mayor estabilidad, ya que protege al  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado de los medios alcalinos en que es inestable. El efecto hidrofílico aparentemente es menos relevante en crecimientos fotoacelerados, pero aún así los óxidos con menor brecha entre bandas corresponden a los crecimientos fotoacelerados sobre superficies hidrofílicas de  $\text{TiO}_2$ .

En cuanto al estudio de estructuras donadoras/aceptadoras orgánicas, éste se centró en heteroestructuras de polímero conductor/fulereno. Como fase donadora se estudiaron tres polímeros conductores pertenecientes a la familia de la poliamilina (PANI), poltiofenos monosustituidos (P3OT) y politiofenos disustituidos (PEDOT/PSS). El fullereno ( $\text{C}_{60}$ ) y el fulerenol ( $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ ) constituyeron la fase aceptadora. La solubilidad del fulerenol en agua permitió comparar el comportamiento de heterouniones dispersas (emulsión) y planares (multicapa) de fulerenol/PEDOT-PSS. En general se observaron mejores resultados en sistemas multicapa y con el fullereno sin hidroxilar. Así mismo el politiofeno disustituido dio mejores resultados que el politiofeno monosustituido, ya que combina una menor brecha entre bandas (1.7 eV) con una menor tendencia a segregarse. La adición de una película absorbidora a heteroestructuras de ITO/PEDOT/ $\text{C}_{60}$ /Ag se detecta como crucial en el uso de estos sistemas en celdas solares plásticas.



INDICE

Resumen

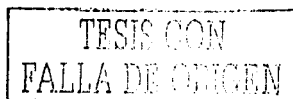
Objetivo General

Objetivos Específicos

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. Marco Teórico.....	4
1.1 Materiales Inorgánicos.....	5
1.1.1 Componentes $\text{Bi}_2\text{S}_3$ y $\text{TiO}_2$ .....	5
1.1.2 Sistema Inorgánico $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	7
1.2 Materiales Orgánicos.....	9
1.2.1 Polímeros Conductores.....	9
1.2.2 Fullerenos ( $\text{C}_{60}$ ).....	12
1.2.3 Sistema Polímero Conductor/Fullereno.....	13
1.3 Aplicaciones Fotovoltaicas y Rectificadoras de Estructuras Donadoras/Aceptadoras...15	
1.3.1 Diferencias de Materiales Fotovoltaicos Orgánicos e Inorgánicos.....	15
1.3.2 Homouniones.....	15
1.3.3 Heterouniones y Heterouniones Dispersas.....	16
1.3.4 Transferencia Fotoinducida.....	17
1.3.5 Retos Actuales.....	18
CAPÍTULO II. Desarrollo Experimental.....	22
2.1 Preparación de Sistemas Inorgánicos.....	22
2.2 Preparación de Sistemas Orgánicos.....	23
2.2.1 Depósito por Goteo/evaporación.....	23
2.2.2 Depósito por Autoensamble.....	25
2.2.3 Depósitos Multicapa.....	26
2.2.4 Depósito en Emulsión.....	27
2.2.5 Películas de Polianilina y Poli-3-oetil-tiofeno (P3OT).....	27
2.3 Caracterización de Materiales en Solución y en Película.....	27
2.3.1 Medición de Espesores.....	27
2.3.1 Caracterización Estructural.....	28
2.3.2 Caracterización Óptica.....	30
2.3.3 Caracterización Eléctrica.....	30
CAPÍTULO III. Uniones Donadoras/Aceptoras a partir de Materiales Inorgánicos: $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	32
3.1 Caracterización Estructural.....	32
3.2 Caracterización Óptica (Ultravioleta-Visible).....	37
3.3 Caracterización Eléctrica.....	43

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<b>CAPITULO IV. Uniones Donadoras/Aceptoras a partir de Materiales Orgánicos.....</b>	<b>50</b>
4.1 Materiales de P3OT/C <sub>60</sub> .....	50
4.1.1. Caracterización Eléctrica.....	50
4.2 Materiales de Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> .....	52
4.2.1 Caracterización Óptica.....	52
4.2.2 Caracterización Eléctrica.....	56
4.3 Materiales de Baytron P/C <sub>60</sub> .....	62
4.3.1. Caracterización Óptica.....	63
4.3.2. Caracterización Eléctrica.....	65
4.4 Materiales de Polianilina/C <sub>60</sub> - C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-26</sub> .....	69
4.4.1. Caracterización Óptica y Eléctrica.....	69
 <b>CONCLUSIONES.....</b>	 <b>71</b>
 <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	 <b>73</b>
 <b>APÉNDICE A. Teoría de bandas.....</b>	 <b>I</b>
Teoría de bandas en sólidos cristalinos.....	I
Teoría de bandas de polímeros conjugados.....	III
 <b>APÉNDICE B Marco teórico para el análisis del comportamiento rectificador de las uniones elaboradas.....</b>	 <b>X</b>
Características de corriente-voltaje.....	X
Formación de la barrera.....	XI
Comportamiento ideal del contacto.....	XI
Contacto semiconductor-polímero conductor.....	XI
Electrostática del contacto semiconductor.....	XII
Comportamiento de contacto no ideal, pinchamiento del nivel de Fermi.....	XII
Flujo de corriente a través de la barrera.....	XII
Propiedades de corriente-voltaje en la oscuridad.....	XIII
Contacto semiconductor/polímero conductor.....	XIII
Fotovoltaje y fotocorriente.....	XIII
Propiedades de contactos semiconductores en iluminación.....	XIII
Dependencia de la temperatura.....	XIV
Medición de la capacitancia contra voltaje.....	XV
 <b>APÉNDICE C. Propiedades ópticas.....</b>	 <b>XVI</b>
Gráficas de transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida de las uniones D/A: Materiales Inorgánicos TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	XVIII
Gráficas de transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida de materiales orgánicos: Baytron P.....	XXII



**Objetivo General.**

Elaborar estructuras donadoras/aceptadoras de bajo costo y gran procesabilidad, de manera que constituyan alternativas novedosas y atractivas en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos o diodos rectificadores.

**Objetivos Específicos.**

- Preparar heteroestructuras inorgánicas de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  por el método sol-gel y por depósito químico.
- Estudiar el control de la interfase  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  mediante el crecimiento de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre superficies de  $\text{TiO}_2$  irradiado (hidrofílico) y sin irradiar (hidrofóbico).
- Estudiar la influencia del carácter hidrofílico del sustrato en la microestructura y propiedades optoelectrónicas de la unión  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .
- Preparar heteroestructuras orgánicas de Polímero Conductor/Fulereo mediante diferentes técnicas químicas y físicas.
- Determinar el carácter rectificante de la unión Politiofeno/Fulereo, Polianilina/Fulereo.
- Estudiar el efecto de la hidroxilación del fulereo, la alquilación de los politiofenos y el uso de plastificantes, tanto en la morfología como en las propiedades optoelectrónicas de la heterounión orgánica.
- Estudiar el efecto del tipo de heterounión (multicapa o emulsión) y de los tratamientos térmicos realizados.
- Seleccionar la metodología de elaboración y los componentes más promisorios en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.



## INTRODUCCIÓN

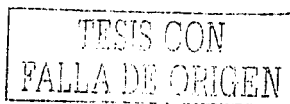
En los últimos diez años, los materiales orgánicos han recibido mucha atención como alternativa de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos de conversión foto electrónica, debido a su bajo costo y alta procesabilidad. El uso de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos, requiere que tengan buena estabilidad química y alta absorción óptica en el rango del espectro visible. En particular, los polímeros conjugados ofrecen varias propiedades interesantes para aplicaciones en fotodetectores y celdas solares. La facilidad de diseñar el material a nivel molecular, ajustando la estructura química, lleva a las siguientes características:

- Sincronización de las propiedades eléctricas y ópticas, como la brecha de energía, afinidad electrónica y las propiedades de transporte.
- Fácil procesabilidad, que permite la preparación de películas en áreas grandes, con espesores controlados y altamente flexibles.
- Compatibilidad con otros materiales orgánicos en la preparación de mezclas con características propias.
- Bajo costo de los materiales y de la tecnología.

De hecho, la ventaja económica y tecnológica es que estos materiales orgánicos se pueden desarrollar en grandes áreas sobre películas plásticas delgadas, cortar en rollos y desplegar sobre estructuras y superficies permanentes. La producción tecnológica de películas a gran escala resulta barata ya que el material orgánico es de bajo costo. Por otro lado, el ajuste químico de propiedades mediante síntesis orgánica, amado al hecho de que la tecnología de fabricación de películas plásticas es una tecnología madura, hace que las celdas fotovoltaicas poliméricas constituyan alternativas fotovoltaicas de bajo costo, cuya flexibilidad mecánica es útil en aplicaciones sobre superficies no planas.

A pesar de su bajo costo, gran flexibilidad de diseño y alta procesabilidad, existen algunos inconvenientes en el uso de materiales orgánicos para conversión fotovoltaica, principalmente la baja eficiencia de conversión y la poca estabilidad [1]. En general, la pobre separación y transporte de los portadores fotogenerados son los responsables de las bajas eficiencias de conversión de energía fotovoltaica de los polímeros conjugados. A diferencia de los dispositivos fotovoltaicos hechos de materiales inorgánicos [2], el transporte de carga en polímeros conjugados no ocurre en bandas de energía sino a través de saltos (hopping) [3]; la absorción de un fotón no produce el par electrón-hueco, sino que el par permanece unido en la forma de un excitón [4], requiriéndose la disociación para la producción de fotocorriente. Esto último compete con la pérdida radiativa (emisión de luz) y no-radiativa (calor) del excitón.

Para aumentar el tiempo de vida de las especies electrón - hueco (e-h) formadas en el proceso de absorción, se ideó la estrategia de combinar polímeros conjugados con diferente afinidad electrónica, o bien, polímeros conjugados con moléculas aceptadoras del tipo de los fulerenos [5]. Bajo estas condiciones, se crean campos eléctricos locales que ayudan a la



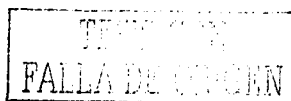
disociación del excitón. El polímero donador transfiere un electrón al sistema aceptador, mientras que el hueco permanece en la banda de valencia (HOMO) del donador. A la fecha, prototipos de dispositivos fotovoltaicos con redes poliméricas donadora/aceptadora reportan eficiencias de conversión de energía solar de  $\sim 1\%$  [6].

Con relación a los compuestos sólidos de polímero conjugado/fulereno, las propiedades fotovoltaicas y la fotofísica de estos materiales es un tema de estudio relativamente nuevo, de inicio de los 90 [7]. Los avances en esta línea indican que es muy importante el control de la separación de fases, así como la elección de electrodos con funciones de trabajo ( $\phi$ ) apropiadas [8,9]. Se han encontrado eficiencias comparables en la combinación de alcoxí PPVs (poli-parafenil vinilos) (fase donadora) con  $C_{60}$  (fase aceptadora) o con derivados más complejos de éste [8,10]. Por otro lado, la combinación de  $C_{60}$  con politiofenos sustituidos tiene una alta tendencia a separarse en fases [11], por lo que la aplicación de estas mezclas en dispositivos fotovoltaicos no ha sido investigada tan extensivamente. Aún así, los politiofenos son interesantes debido a que son fotosensibles y su brecha de energía es pequeña, apropiada para aplicaciones fotovoltaicas donde se requiere una buena relación entre el espectro de irradiación solar y la brecha de energía óptica del semiconductor orgánico usado como absorbedor. Poliditiofenos isoméricos, derivados de politiofenos, reportan brechas de energía de 1.1 – 1.7 eV, así como gran estabilidad en estado oxidado o reducido [12]. Con relación a las eficiencias de conversión de energía solar de los dispositivos fotovoltaicos de polímeros conjugados/fulerenos, y a pesar de la alta eficiencia cuántica de estos sistemas, los valores reportados son de  $\sim 2\%$  [13]. Esto se debe a varios factores, entre ellos la saturación de la fotocorriente a intensidades de luz elevadas, muy probablemente por la recombinación de portadores en los colectores. El problema de recombinación en los electrodos (colectores) surge por el desequilibrio en el transporte de los electrones y huecos, ya que ambos se transportan en fases diferentes, con movilidades diferentes. Esto es, los huecos se transportan a través del polímero conjugado y los electrones a través de los fulerenos.

Debido a la problemática detectada en las películas orgánicas fotovoltaicas, la investigación a nivel internacional está enfocada en 5 objetivos:

1. Mejorar la absorción de luz
2. Mejorar la generación de fotocorriente (disociación del excitón)
3. Mejorar el transporte de carga
4. Solucionar los problemas de manufactura y estabilidad
5. Estudio del dispositivo y sus límites de operabilidad

Con esta tesis, se inicia en el CIE-UNAM el estudio de estructuras orgánicas donadoras/aceptadoras. Se pretende incidir en los puntos 2 y 3, controlando la morfología de la interfaz mediante diferentes técnicas y metodología de depósito, observando el efecto que esto tiene en las propiedades ópticas y eléctricas del sistema compuesto. Con relación a los materiales poliméricos conjugados que se analizaron, se reportan resultados de polianilina y politiofeno con  $C_{60}$  y  $C_{60}(OH)_n$ . Tanto la polianilina como el politiofeno son



polímeros conjugados cuya síntesis está siendo optimizada por otros investigadores del CIE. Otra clase de politiofeno soluble en agua, cortesía de Bayer, Co., también se estudió en detalle. La solubilidad e insolubilidad en agua de los polímeros y derivados de fulereno permitió diseñar la interfaz, de manera que se obtuvieran mezclas sólidas (interfaz no visible) y sistemas multicapa (interfaz visible). De hecho, en el desarrollo de estructuras donadoras/aceptadoras a partir de  $C_{60}$ , los derivados de politiofenos han auxiliado en el transporte de huecos más que como películas absorbedoras, por la alta tendencia de este compuesto a segregarse [13b]. El presente trabajo de investigación ilustrará la compleja relación entre la funcionalidad de los componentes orgánicos, la segregación de fases, y la influencia de ésta en los procesos de separación y transporte de portadores.

Aunque la mayor parte de la tesis se enfoca al material orgánico, se presenta un ejemplo de sistema inorgánico donador/aceptador en donde se estudia los alcances que puede tener el controlar el carácter hidrofóbico/hidrofílico de una superficie, para imponer orden o nuevas condiciones de crecimiento que redunden en mejores propiedades del sistema compuesto. En similitud con el sistema polimérico, el sistema inorgánico escogido es también un sistema desordenado, ya que el carácter nanoestructurado de uno de los componentes crea una heterounión dispersa con el componente absorbedor. En particular, la unión escogida se pretende utilizar en futuros trabajos de investigación como una alternativa a las utilizadas en las celdas solares sensibilizadas con tintas [13].

## CAPITULO I

### MARCO TEORICO

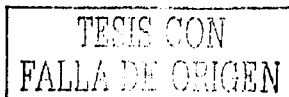
#### ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

Es indudable que en la elaboración de materiales compuestos o multicapa, las interfaces y superficies juegan un papel muy relevante. Esto es particularmente cierto cuando uno de los componentes es de dimensiones nanométricas o moleculares, es decir, cuando la relación superficie/volumen es muy alta.

Una técnica de control superficial en semiconductores inorgánicos del grupo IV (Si, Ge) y III-V (GaAs) es la funcionalización orgánica [14]. El enlace directo, covalente, de capas orgánicas en la interfase con un semiconductor, proporciona nuevas propiedades como son la lubricación, respuesta óptica, sensado químico, biocompatibilidad, etc. La combinación de materiales orgánicos/semiconductores inorgánicos se ha explotado en el campo de los sensores químicos o biológicos, donde se aprovecha la versatilidad del orgánico para sensar, y la del inorgánico para amplificar, procesar y guardar la señal. Se ha explorado también el uso de estos materiales híbridos en electrónica molecular, bioingeniería, conversión fotovoltaica, etc. Usos más convencionales utilizan al compuesto orgánico para pasivar o proteger superficies.

De las actividades que se realizan en el CIE-UNAM, destaca el tratamiento de superficies con agentes salinizantes para mejorar la adherencia del semiconductor inorgánico en diferentes sustratos poliméricos. Por otro lado, también es importante estudiar estrategias de control de fácil implementación en interfaces de inorgánicos sobre inorgánicos. Las técnicas de crecimiento en alto vacío son sin duda muy poderosas, producen materiales multicapa de alta calidad (pocos defectos/impurezas), y quizás son esenciales en ciertas aplicaciones de microelectrónica. Sin embargo, el interés del desarrollo de materiales en el CIE-UNAM está enfocado a aplicaciones en áreas grandes, donde es posible tolerar cierto grado de imperfección, teniendo en cuenta la economía del proceso.

A continuación se da una descripción breve de los componentes inorgánicos y orgánicos utilizados en esta tesis, seguida por la descripción de los sistemas compuestos elaborados (estructuras donadoras/aceptadoras), las estrategias implementadas en la literatura y la problemática que queda por resolver.



## 1.1 MATERIALES INORGÁNICOS

### 1.1.1 Componentes $\text{Bi}_2\text{S}_3$ y $\text{TiO}_2$

El desarrollo de semiconductores inorgánicos y su aplicación en dispositivos de conversión fotovoltaica ha sido el tema de numerosos trabajos de investigación en el Centro de Investigación en Energía CIE-UNAM. En particular, la elaboración de películas delgadas fotoconductoras a partir de materiales V-VI ha estado motivada nacional e internacionalmente por el uso de estos compuestos en aplicaciones fotovoltaicas y termoelectricas [15-16]. En el contexto de aplicaciones fotovoltaicas, el sulfuro de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) resulta un buen candidato como película absorbidora dentro del espectro de radiación solar (Figura 1.1), debido a su brecha de energía (Eg: 1.2-1.7 eV [17]). Varios métodos de síntesis han sido reportados en la literatura para este material: electrodeposición [17,18], depósito en fase gaseosa [19], baño químico [19c-21], etc. Los diferentes métodos de elaboración producen generalmente materiales intrínsecos y es mediante tratamientos térmicos que se propicia el enriquecimiento de Bi (evaporación preferencial del azufre) ocasionando el dopado tipo-n del material.

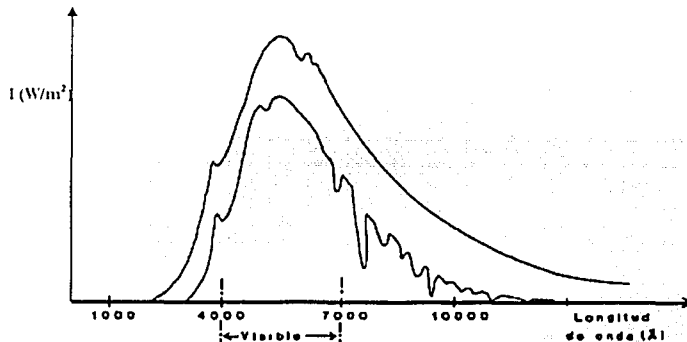


Figura 1.1 Espectro de la radiación solar. La curva superior representa la intensidad de luz incidente sobre la atmósfera y la curva inferior la luz que llega al nivel del mar.

Otro de los materiales estudiados en el CIE es el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Éste es un semiconductor de brecha amplia, cuyas aplicaciones abarcan las áreas de dispositivos fotovoltaicos, fotocatalíticos, electrocrómicos, etc. [22-24]. Una de las propiedades recientemente reportadas en la literatura, tiene que ver con el efecto hidrofílico que ocasiona la iluminación ultravioleta (UV) en este material [25]. Aunque el mecanismo no está bien entendido, y una propuesta habla de la posible fotocorrosión de la superficie de  $\text{TiO}_2$  [26], son dramáticas las imágenes que comparan el ángulo de contacto de una gota de agua depositada sobre superficies de  $\text{TiO}_2$  mantenidas en oscuridad, con el de gotas depositadas sobre superficies recién iluminadas [25-27] (Figura 1.2).

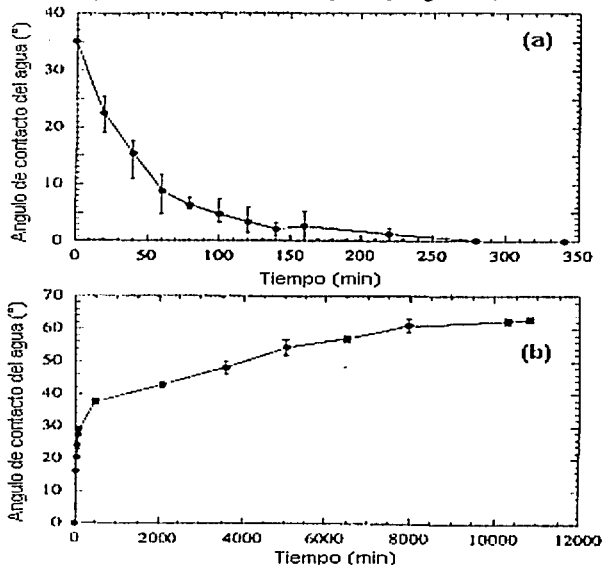


Figura 1.2 Ángulo de contacto del agua contra el tiempo de permanencia sobre una superficie de  $\text{TiO}_2$ : (a) bajo iluminación, (b) en la oscuridad. Intensidad de UV:  $1 \text{ mW/cm}^2$  [25].

Aproximadamente, tres horas de irradiación UV (365 nm) son suficientes para obtener el carácter hidrofílico en la superficie del óxido [25] (Figura 1.2a). Estudios de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a 300 y 500°C indican que la hidrofiliidad se produce independientemente de la naturaleza amorfa o cristalina del  $\text{TiO}_2$  [26]. En cuanto a la duración del carácter hidrofílico, éste permanece por lo menos 24 horas si las películas horneadas se guardan en oscuridad.

La estructura cristalina y propiedades principales del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se reportan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y las diferentes fases de  $\text{TiO}_2$ .

PROPIEDADES	$\text{TiO}_2$ RUTILITO	$\text{TiO}_2$ ANATASA	$\text{TiO}_2$ BROOKITA	$\text{Bi}_2\text{S}_3$
Peso Formula (gr/mol)	79.890	79.890	79.890	514.159
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrombico	Ortorrombico
Celda unitaria				
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184	11.150
b(Å)	4.5845	3.7842	5.447	11.3
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145	3.981
Volumen (Å)	62.07	136.25	257.38	
Volumen Molar (Å)	18.693	20.156	19.377	
Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	4.2743	3.895	4.123	6.81
Punto de fusión (°C)	1640			850
Color	Incoloro	Blanco	Blanco	Gris o Café

### 1.1.2 Sistema Inorgánico $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

El corrimiento hacia mayores longitudes de onda de la respuesta óptica del  $\text{TiO}_2$  (sensibilización) es de suma importancia en muchas aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas. A la fecha, la sensibilización se ha logrado mediante la combinación de  $\text{TiO}_2$  con tintes orgánicos o con semiconductores de brecha angosta [27-34]. En la Figura 1.3 se muestra el diagrama de la sensibilización con sulfuro de bismuto. La estructura del material sensibilizado corresponde a la de un sistema donador/aceptador, en donde las propiedades optoelectrónicas del sistema multicapa están determinadas por el posicionamiento de las bandas y las condiciones de la interfaz. Estas últimas dependen fuertemente de la emética y condiciones de depósito del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Por lo mismo, es razonable suponer que cambios en el carácter hidrofóbico/hidrofílico de la superficie de  $\text{TiO}_2$  incidirán en las etapas de nucleación y crecimiento de la película sensibilizadora.



Figura 1.3 Sistema multicapa (Sustrato/ Material inorgánico/Sensibilizador)

Debido al interés de continuar con la sensibilización de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, particularmente por la necesidad de mejorar el comportamiento fotovoltaico de sistemas multicapas de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ , en este proyecto de investigación se pretende utilizar el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  iluminado como herramienta de control. Es decir, se pretenden comparar sistemas multicapas obtenidos sobre superficies de  $\text{TiO}_2$  irradiadas y sin irradiar, utilizando técnicas de caracterización que den información estructural del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . A priori, el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  permitiría la penetración de los iones del baño químico y por lo mismo una cobertura mayor de la superficie nanoestructurada del  $\text{TiO}_2$ . La Figura 1.4 ilustra la hipótesis a probar.

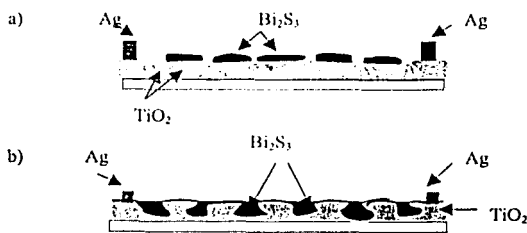


Figura 1.4 Esquema del posible crecimiento del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre una superficie de  $\text{TiO}_2$ : (a) hidrofóbica, (b) hidrofílica.



## 1.2 MATERIALES ORGÁNICOS

Aparte de los conductores clásicos inorgánicos, desde mediados de siglo pasado se ha desarrollado toda una gama de materiales orgánicos conductores de electricidad. Estos pueden catalogarse en cuatro grupos:

1. Los complejos y sales de transferencia de carga.
2. Los metalomacrociclos.
3. Los polímeros conductores.
4. Los fulerenos.

En esta clasificación, el grupo 3 presenta importantes diferencias respecto al resto de los materiales, ya que los otros están constituidos de moléculas pequeñas. Estas diferencias se describen a continuación.

### 1.2.1 Polímeros Conductores

- a) Los polímeros conductores son materiales formados por cadenas largas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos o conjugados (Figura 1.5). Cuando se extrae un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión (llamado polarón), especie inestable que se convierte en un catión estable (llamado bipolarón) si se extrae un segundo electrón. Este catión puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro, conduciendo de este modo la electricidad [7,35].

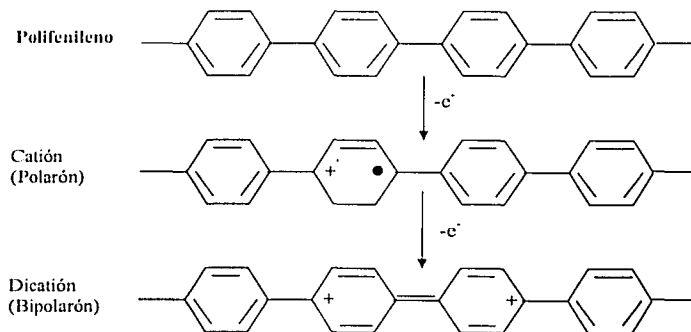


Figura 1.5 Generación de defectos polarón (catión) y bipolarón (dicatión) en un polímero orgánico conjugado polifenileno.

- b) Todos los polímeros conjugados son semiconductores con brechas anchas entre bandas, generalmente superiores a 2 eV, y aunque algunos tienen conductividades pequeñas de origen extrínseco, la mayoría son aislantes. Solamente se transforman en conductores al inyectar o extraer electrones de las cadenas, lo cual viene acompañado de una intercalación simultánea de contraiones para compensar el exceso de carga. A estos procesos (transferencia de carga e intercalación) se le denomina *proceso de dopado* (Figura 1.6). Este proceso generalmente es reversible y puede provocar incrementos en la conductividad eléctrica del orden de 1 a  $1 \times 10^5$  S/cm, dependiendo del material [7,36]. La extracción de electrones u oxidación puede continuar de manera que se forme más de un catión por cadena (el límite es un catión por cada cuatro unidades monoméricas). El principio de electroneutralidad señala que debe haber igual número de sitios aniónicos y catiónicos en una estructura atómica para que se pueda mantener la neutralidad eléctrica [35,37]. Esto es lo que obliga a que el proceso redox de un polímero (oxidación o reducción) sea acompañado por la intercalación de una especie de signo contrario.

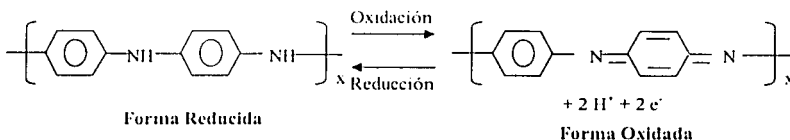


Figura 1.6 Proceso Redox de Polianilina (PANI).

- c) El desorden es una característica principal de los polímeros conductores, por consiguiente los modelos que describen sus propiedades electrónicas son complejos. La analogía más sencilla es con los semiconductores inorgánicos amorfos, donde el concepto de estructura de bandas deslocalizadas, consecuencia de la periodicidad de la estructura cristalina, tampoco se mantiene. Se tiene que recurrir a modelos de transporte electrónico mediante estados electrónicos localizados (hopping o tunelaje térmicamente asistido) o bien a modelos de transporte con bandas extendidas (esto es, los bordes de las bandas de conducción y valencia penetran la brecha de energías prohibidas) (Figura 8 del apéndice A).
- d) Se han propuesto muchas aplicaciones para polímeros conductores, pero son pocas las que requieren conductividades altas. La mayoría utilizan a los polímeros conductores como semiconductores o materiales ligeramente dopados.

El dopado de un polímero conductor puede llevarse a cabo por métodos químicos, por exposición directa del polímero conjugado a un agente de transferencia de carga en fase gaseosa o líquida, o por la oxidación/reducción electroquímica [38]. Aunque el término dopado se utiliza en la literatura de una manera muy ambigua, generalmente señalando la intercalación de un contraión, las referencias más estrictas señalan que tanto el proceso redox (transferencia de carga debido a una reducción u oxidación) como la intercalación del

contraión para lograr la electroneutralidad, son los procesos que tienen lugar durante el dopado. En algunos casos, particularmente en los procesos redox por vía química, el agente oxidante/reductor también proporciona el contraión. En la Tabla 1.2 se muestran las conductividades de algunos polímeros conductores con sus principales materiales dopantes.

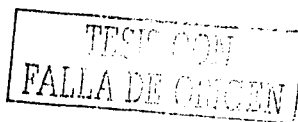
Tabla 1.2 Conductividades de polímeros conductores con sus respectivos materiales dopantes.

POLÍMERO	MATERIAL DOPANTE	CONDUCTIVIDAD (S/cm)
Poliacetileno	I <sub>2</sub> , BrLi, Na, AsF <sub>5</sub>	10 <sup>4</sup>
Polipirrol	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilato	500-7.5 x 10 <sup>3</sup>
Politiofeno	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilato, FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>3</sup>
Poli (3-alkiltiofeno)	AsF <sub>5</sub>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>
Polifenilsulfuro	AsF <sub>5</sub>	500
Polifenil-vinilo	AsF <sub>5</sub>	10 <sup>4</sup>
Polianilina	HCl	200
PEDOT (Pohetilendioxitiofeno)	PF <sub>6</sub>	200-300

- e) El dopado es usualmente cuantitativo y la concentración de portadores es directamente proporcional a la concentración de la impureza. A diferencia de los materiales inorgánicos, donde el proceso de dopado no requiere de grandes concentraciones de la especie dopante y por consiguiente no se producen grandes cambios morfológicos o estructurales antes y después del dopado, el dopado de polímeros conductores implica la dispersión o agregación de impurezas en concentraciones molares. Si se toma en cuenta la estructura desordenada de cadenas trenzadas y fibrosas del polímero, tanto el dopado (transferencia de carga) como la excitación óptica, inducen cambios locales importantes en la estructura electrónica y geométrica del polímero. Esta modificación local (defectos conjugacionales) introduce nuevos estados de energía en la brecha entre bandas (solitones, polarones o bipolarones), mismos que facilitan la conducción de carga (Figura 8 del apéndice A). La Tabla 1.3 da la carga y el spin característicos de estos defectos. Para una descripción en más detalle del transporte electrónico de los sistemas conjugados referirse al Apéndice A.

Tabla 1.3 Carga y spin característico de solitones, polarones y bipolarones.

DEFECTO	SPIN	CARGA
Soliton	Neutral <sup>1/2</sup>	0
Soliton	Con carga	0
Polaron	Con carga <sup>1/2</sup>	h <sup>+</sup> ó e <sup>-</sup>
Bipolaron	Con carga	0
		2h <sup>+</sup> ó 2e <sup>-</sup>



### 1.2.2 Fulerenos ( $C_{60}$ )

Los fulerenos constituyen la cuarta categoría de materiales orgánicos que conducen electricidad. Fueron descubiertos por Richard Smalley, Kroto y colaboradores en 1985. Junto con el diamante y grafito, constituyen las 3 formas alotrópicas del carbón. Una molécula de  $C_{60}$  consiste de 60 átomos de carbono enlazados en una configuración esférica de pentágonos y hexágonos. En la Figura 1.7 las líneas oscuras representan dobles enlaces, mientras que las líneas blancas enlaces simples. Esto es, las moléculas de  $C_{60}$  son sistemas conjugados tridimensionales con diámetro aproximado de 10 angstroms.

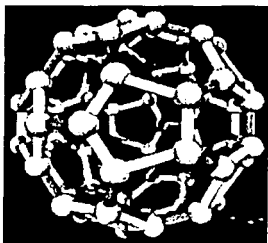


Figura 1.7 Representación de una molécula de  $C_{60}$  compuesta por enlaces simples (líneas blancas) y dobles (líneas oscuras).

Los fulerenos son estables químicamente y altamente electronegativos. Esto es, rápidamente forman compuestos con átomos que donan electrones. Visualmente son diferentes al grafito o al diamante. El  $C_{60}$  es un polvo amarillo que cambia a rosa/morado cuando se disuelve en solventes como el tolueno y cloroformo. Cuando se expone a luz ultravioleta intensa, el fullereno se polimeriza formando enlaces entre moléculas adyacentes, de manera que se vuelve insoluble en tolueno. Térmicamente soporta temperaturas superiores a 1000 °C.

El  $C_{60}$  cuenta con varias propiedades que lo hacen apropiado en la fabricación de celdas solares [39]. Entre ellas, es un semiconductor ambientalmente benigno, con  $E_g$  de ~ 1.5 eV. En forma de película amorfa, su brecha entre bandas es de ~ 2.5 eV, lo que permite explorar su potencial en dispositivos fotovoltaicos de multiunión. Otra característica importante de los fulerenos, es que el  $C_{60}$ , ya sea en forma cristalina o amorfa, consiste de 'átomos' que constituyen por sí mismos moléculas semiconductoras. La celda unitaria de cristales de  $C_{60}$  tiene geometría fcc (cúbica centrada en los lados). Si se contrasta la celda unitaria de 8 átomos del Si con la formada por  $C_{60}$ , en este último habría el equivalente a 240 átomos (8 x 60). Esto permite modificar en mayor grado los materiales de  $C_{60}$  por el proceso de dopado. Se ha reportado la presencia de barreras Schottky en uniones de plata con cristales de  $C_{60}$ , pero no con películas amorfas de  $C_{60}$ , en donde sólo se observó fotoconductividad [39].

### 1.2.3 Sistema Polímero Conductor/Fulereno.

Las mezclas de fulerenos con polímeros conjugados (PC) son atractivas en la fabricación de celdas solares flexibles o fotodetectores de bajo costo. Sin embargo, el estudio de PC/fulereno se complica por el hecho de que el sistema orgánico requiere del contacto con materiales inorgánicos para su caracterización. Es decir, el estudio de las propiedades electrónicas de estructuras orgánicas donadoras/aceptadoras requiere en nuestro caso de contactos óhmicos en los colectores. La mayoría de los sistemas orgánicos no tienen contactos óhmicos y forman barreras que no únicamente dependen, sino que están fuertemente determinadas, por la coincidencia entre la función de trabajo ( $\phi$ ) del metal y la posición de las bandas de valencia y conducción del polímero (Figura 1.8). Los avances en técnicas de purificación, limpieza, y ciencia de superficies en general, han hecho posible minimizar el tamaño de la barrera en estos contactos.

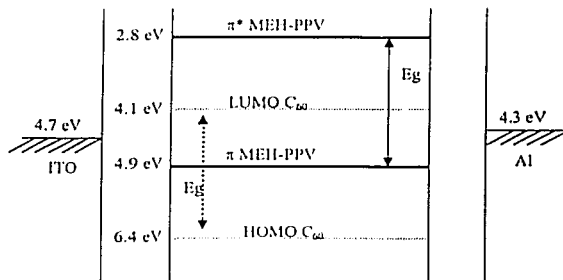


Figura 1.8 Diagrama de banda plana de un MEH-PPV/C<sub>60</sub> con contactos a materiales de diferente función de trabajo [40].

Por otro lado, se pueden controlar un buen número de variables (de impacto en diferentes áreas de la producción/operación del dispositivo de interés) mediante la funcionalización adecuada de los componentes orgánicos. Sustitutos en la cadena polimérica pueden mejorar la solubilidad del material, lo cual permite que técnicas de depósito de bajo costo puedan considerarse en la fabricación (spin-coating, baño químico, moldeado, etc.). Sustitutos que no rompan la conjugación, pero que afecten las propiedades electrónicas de manera positiva, permitirían ajustar la brecha entre bandas y/o las posiciones de la banda de valencia y conducción. De forma muy general, se podría decir que el efecto de los sustitutos aromáticos en la posición de las bandas del polímero conjugado puede ser de dos tipos [41]: a) *directo* ya sea estabilizando (quitando carga al anillo, flecha punteada de la Figura 1.9a) o desestabilizando (poniendo carga al anillo, flecha negra de la Fig. 1.9a); b) *indirecto* provocando torsiones entre anillos debido a interacciones estéricas (Figura 1.9b). Otra manera de controlar la posición de las bandas es

introduciendo segmentos sin conjugación en la cadena polimérica, o introduciendo segmentos conjugados diferentes [41].

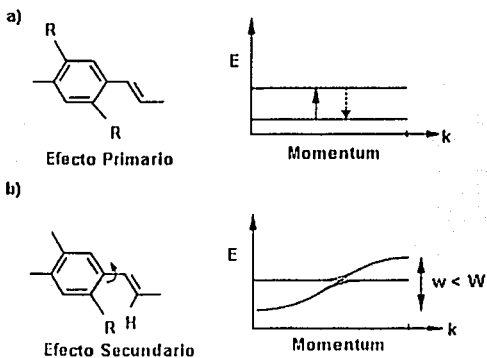


Figura 1.9 a) Efecto primario (sustituyentes) y b) efecto secundario (torsión estérica).

En esta tesis se estudiará el efecto de hidroxilar el  $C_{60}$ . Asumiendo que la hidroxilación no afectará significativamente la electronegatividad del fullereno, pero que aumentará su procesabilidad y/o compatibilidad con polímeros conjugados. Así mismo, dos tipos de politiofenos serán estudiados, el P3OT (monosustituído) y el Baytron P (disustituído).

### 1.3 APLICACIONES FOTOVOLTAICAS Y RECTIFICADORAS DE ESTRUCTURAS DONADORAS/ACEPTADORAS

#### 1.3.1 Diferencias entre Materiales Fotovoltaicos Orgánicos e Inorgánicos.

Los materiales fotovoltaicos orgánicos difieren de los semiconductores cristalinos inorgánicos en los siguientes aspectos importantes [13]:

1. Los excitones fotogenerados no se disocian espontáneamente en cargas separadas. La disociación requiere de una energía de 100 meV comparada con 25 meV para un semiconductor inorgánico cristalino. Esto implica que la generación de carga no necesariamente proviene de la absorción de luz.
2. El transporte de carga procede por el proceso de HOPPING entre estados localizados, en vez de por transporte dentro de una banda, lo cual resulta en bajas movilidades.
3. El rango espectral de absorción óptica es relativamente estrecho comparado con el espectro solar.
4. Los coeficientes de absorción son altos ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) de modo que se pueden alcanzar altas densidades ópticas en la longitud de onda de máxima absorción con películas de un espesor menor a 100 nm.
5. Muchos materiales son inestables en la presencia de oxígeno y agua.
6. Como semiconductores unidimensionales, sus propiedades electrónicas y ópticas pueden ser altamente anisotrópicas. Esto es potencialmente útil para el diseño del dispositivo.

Estas propiedades imponen algunas restricciones en los dispositivos fotovoltaicos orgánicos:

- Se requiere de un campo eléctrico relativamente fuerte para romper los excitones fotogenerados.
- El espesor útil de dispositivos está limitado debido a las bajas movilidades.
- La fotocorriente está limitada por el estrecho rango de absorción de luz dentro del espectro solar.
- Efectos de interferencia pueden ser importantes en dispositivos muy delgados.
- La fotocorriente es sensible a temperatura debido a que el transporte se da principalmente a través de tunelaje térmicamente asistido (proceso de hopping).

#### 1.3.2 Homouniones

La estructura más sencilla de una celda solar orgánica consiste de la unión de una capa de material orgánico entre contactos con diferente función de trabajo o nivel de Fermi, típicamente óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) (ITO) y un metal de baja función de trabajo (Al, Ca, Mg). La diferencia en funciones de trabajo de los contactos auxilia a

que los portadores libres se colecten en el contacto apropiado, ya que es insuficiente, para disociar al excitón. El excitón tiene que difundir a través del material orgánico hasta alguno de los contactos en donde puede separarse o recombinarse. Una vez disociado el excitón, los portadores libres son direccionados por el campo eléctrico creado por los contactos. Como las longitudes de difusión de excitones son cortas típicamente 1-10 nm, la difusión de excitones limita la generación de portadores de carga. La fotocorriente depende pues, no tan solo de la absorción óptica del bulo, sino de los mecanismos de disociación del excitón y de otros mecanismos de pérdida (Figura 1.10).

La eficiencia cuántica de este tipo de dispositivos es menor al 1%, y aún más baja la eficiencia de conversión a potencia eléctrica (menor al 0.1%). La eficiencia cuántica (EC) está definida como la relación de electrones colectados en el circuito externo por fotón incidente a una longitud de onda determinada. En materiales inorgánicos su valor es de 80-90%.

### 1.3.3 Heterouniones y Heterouniones Dispersas

La eficiencia de dispositivos fotovoltaicos orgánicos mejora substancialmente con heterouniones donador/aceptador, ya que la disociación del exciton es más eficiente. En estas heterouniones, las diferencias en afinidad electrónica y potencial de ionización de los componentes pueden crear campos eléctricos locales suficientemente fuertes como para disociar el excitón (asumiendo que la energía potencial es mayor a la energía de enlace del excitón). Si tanto la afinidad electrónica como el potencial de ionización son más grandes en una fase que en otra, el campo eléctrico interfacial también direcciona el transporte de carga (Figura 1.10). En una heterounión planar, o dispositivo de dos capas, la interface donador/aceptador orgánica separa excitones mucho más eficientemente que las interfaces orgánico/metal.

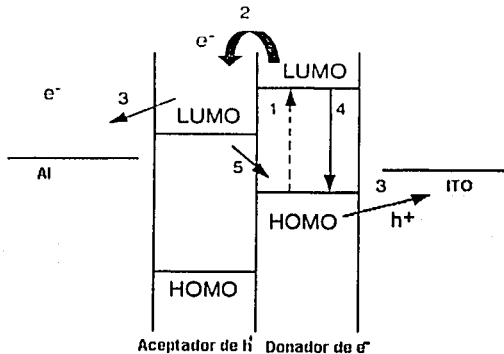


Figura 1.10 Diagrama esquemático de bandas de energía de una heterounión donador/aceptador. La fotocorriente por absorción de un fotón (1) implica que la probabilidad de la separación de carga (2)



es mayor que la recombinación (4). Además, la transferencia a los contactos (3) debe ser más eficiente que la recombinación interfacial (5).

A mediados de los 90 surgió la heterounión dispersa, en donde el material aceptador se mezcla con el material donador. Si la escala de longitud de la mezcla (grado de dispersión) es similar a la longitud de difusión del excitón, entonces no importa en dónde se genera un excitón, ya que podrá difundir hacia la interfaz y romperse. Si existe un camino continuo en ambas fases hasta los electrodos respectivos, entonces los portadores de carga libres pueden colectarse eficientemente en los contactos (Figura 1.11). Las heterouniones dispersas se desvían de la física que describe las celdas solares convencionales, pero son análogas a los sistemas híbridos de  $\text{TiO}_2$ /tintes orgánicos. Con este tipo de heterouniones se ha logrado incrementar el 1% de rendimiento cuántico de las homouniones, hasta un 50% en heterouniones de polímero conductor/derivado de  $\text{C}_{60}$  [42].

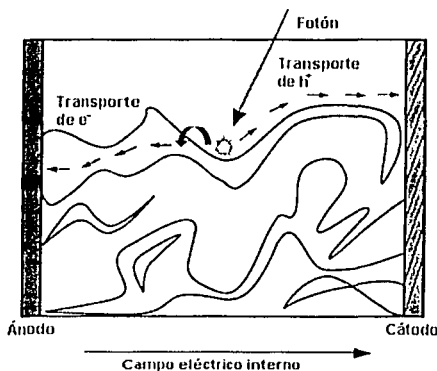


Figura 1.11 Representación de la disociación de un excitón en una interfase donador (polímero)/aceptador ( $\text{C}_{60}$ ).

### 1.3.4 Transferencia Fotoinducida

Es indudable que el espectro de materiales orgánicos con aplicaciones fotovoltaicas se ha ampliado substancialmente desde el descubrimiento de la transferencia electrónica fotoinducida en materiales compuestos de polímero con fulerenos, reportada por el grupo de Wudl y Heeger en 1992 [5] (Figura 1.12). En estos materiales la transferencia de carga fotoinducida del polímero donador al fullereno aceptador es del orden de los picosegundos, mil veces más rápida que la velocidad de recombinación de los portadores fotogenerados, ocasionando que la eficiencia cuántica en estos materiales sea cercana a la unidad [6].

Desde entonces, los esfuerzos de investigación se enfocaron a aumentar las dimensiones de la interfaz donador/aceptador y a entender sus propiedades.

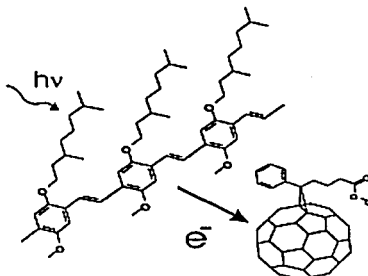


Figura 1.12 Transferencia electrónica fotoinducida de un polímero al  $C_{60}$ .

### 1.3.5 Retos Actuales

Los retos actuales se pueden resumir en varias áreas [13]:

- Mejorar la absorción de luz
- Mejorar la generación de fotocorriente
- Mejorar el transporte de carga
- Mejorar la procesabilidad y estabilidad del dispositivo
- Solucionar la problemática de contactos

En cuanto a mejorar la absorción de luz, la combinación de fulerenos con derivados de politiófeno, copolímeros de polipirrol/tiazadole y copolímeros de tiofeno/nafaleno han dado resultados promisorios. El transporte de carga también se ha mejorado con la introducción de materiales poliméricos de alta movilidad o altamente ordenados. La optimización del transporte de carga y la fotocorriente dependen de la morfología. Esto es, dispersión uniforme del orden de la distancia de difusión del excitón (Fotocorriente), y trayectorias continuas hasta los contactos (Transporte de carga). Esto último significa que el componente en menor proporción (fulerenos) debe de estar en concentraciones adecuadas para permitir la percolación de carga.

En la práctica, muchos materiales tienden a segregarse cuando se mezclan, por lo que se ha prestado mucha atención en la manera de controlar la morfología de las mezclas. Algunas estrategias incluyen:

- *El control de la morfología de las mezclas mediante las condiciones del proceso.* Elección de solvente, atmósfera y temperatura del sustrato.
- *Autoensamblado.* Mediante cristales líquidos o por la interacción iónica o electrostática de monocapas.

- *Plantillas*. Mediante películas porosas orgánicas o inorgánicas, mismas que luego se eliminan químicamente.
- *Síntesis de copolímeros donadores-aceptadores*. De esta forma se evitan los problemas de segregación de fases.

En cuanto a la problemática de contactos, ésta es diferente si lo que se sale del contacto son electrones (cátodo) o huecos (ánodo). Esto tiene que ver con la estabilidad del polímero y colectores a los procesos de oxidación o reducción. En general, se podría decir que las interfaces polímero/contacto no son abruptas, y que en el caso de los metales actuando como cátodos, los problemas principales son, el dopado del polímero o formación de óxidos metálicos. Un resumen muy breve de los problemas encontrados y las soluciones implementadas incluirían [41]:

- Los metales alcalinos como el Na y el Ru dopan al polímero y difunden a través de él creando cortos.
- El Ca funciona mejor siempre y cuando la superficie del polímero esté con la concentración correcta de oxígeno (poco oxígeno, el metal difunde y crea cortos; mucho oxígeno, se forma una barrera gruesa de óxido metálico no conductor que dificulta el tunelaje de portadores)
- Debido a que la superficie oxidada del polímero ayuda a minimizar la difusión del metal, el depósito de contactos no requiere de altos vacíos.
- El contacto más empleado es el Al, pero éste tiende a romper la conjugación del grupo vinil. Una solución es introducir estructuras del tipo polímero/aislante/Al (Figura 1.13). De los aislantes más empleados están el LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, películas de Langmuir-Blodgett.

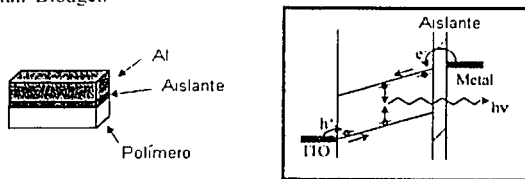


Figura 1.13 Esquema de una estructura polímero/aislante/Al.

Para los contactos con la fase aceptadora (fulereno/fulerenol), en este trabajo se empleó pintura de plata como sustituto del Al, debido a que la función de trabajo de ambos metales es equivalente ( $\phi_{Al} = 4.3$  eV,  $\phi_{Ag} = 4.5$  eV) [43]. Sin embargo, los problemas reportados para el Al probablemente se presentan también en la pintura de Ag, aunque en este contacto se espera recibir electrones y no emitirlos como se muestra en la figura 1.13.

En cuanto a los problemas con los materiales empleados como ánodo en dispositivos que emiten luz (LEDs), se resume la problemática reportada para el vidrio

conductor (Indium Tin Oxide), material que fue utilizado en esta tesis como sustrato del polímero conductor:

1. Diferente función de trabajo en sustratos obtenidos de diferentes proveedores, o bien, en el lote suministrado por un proveedor.
2. El In y especies conteniendo oxígeno difunden al polímero emisor creando trampas o rompiendo la conjugación (formación de carbonilos)
3. Estructuras de ITO/polímero conductor/capa emisiva han resultado muy efectivas para controlar tanto la altura de la barrera, como evitar la difusión de algunas especies en el ITO.

En esta tesis se usó el polímero conductor PEDOT-PSS, cortesía de Bayer, Co., y cuya estructura se muestra en la figura 1.14. Este polímero mejora el transporte de huecos, reduce la rugosidad y heterogeneidad del ITO, además de evitar los problemas de difusión de In y oxígeno mencionados. La figura 1.15 ilustra el control que se tiene en la altura de la barrera con este tipo de estructuras sándwich [44].

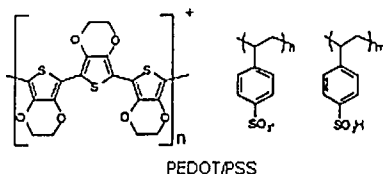


Figura 1.14 Estructura del polietilendioxitiofeno-poliestirensulfonato (PEDOT/PSS).

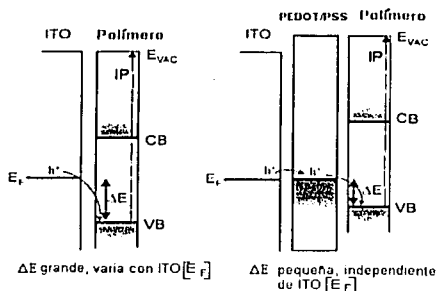


Figura 1.15 Control de la barrera para la inyección de  $h^+$  (en LEDs) introduciendo un polímero conductor entre el contacto (ITO) y la capa activa [41]. IP representa el potencial de ionización o función de trabajo.

Por otro lado, la solubilidad de los polímeros en varios medios de fácil eliminación (solventes volátiles) permite hacer mezclas que luego se depositan en condiciones ambientales sobre sustratos adecuados. Por el contrario, muchos materiales inorgánicos requieren de alto vacío para crear sistemas multicapa, o bien, sacrifican mucha calidad en técnicas en solución. La preparación de mezclas polímero/polímero, polímero/fulereo, polímero/inorgánico, requiere que se controlen la relación de componentes y la morfología de las diferentes interfaces. Para ello la elección de solventes es importante, además de la posible funcionalización de alguno de los componentes. La separación de fases y la formación de dominios de diferente tamaño son variables que tienen que ser estudiadas y optimizadas, así como la segregación en la superficie, en donde la acumulación del portador equivocado puede causar serios problemas en la eficiencia del dispositivo.

En el capítulo II se describirán las técnicas desarrolladas para:

- El depósito químico del sulfuro de bismuto en diferentes superficies de óxido de titanio (irradiado denotado como hidrofílico y sin irradiar denotado como hidrofóbico) en condiciones de oscuridad e iluminación.
- La caracterización morfológica, y optoelectrónica de las películas inorgánicas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .
- La preparación de películas donador/aceptador de polímeros conductores con fulereno y fulerenol.
- La caracterización optoelectrónica de las películas de polímeros conductores con fulereno y fulerenol.

TESIS CON  
FALLA EN ORIGEN

## CAPITULO II

### 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Mediante las técnicas descritas a continuación se obtendrán heteroestructuras inorgánicas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  por depósito químico sobre superficies de  $\text{TiO}_2$  irradiado (hidrofílico) y sin irradiar (hidrofóbico). Así como heteroestructuras orgánicas de Baytron P (PEDOT/PSS)/(fulereno, fulerenol), mediante las técnicas de depósito por goteo/evaporación, autoensamblable, por depósito multicapa y en emulsión. También se realizarán películas de fulereno depositado por goteo/evaporación sobre los polímeros conductores (P3OT, PANI).

#### 2.1 Preparación de Sistemas Inorgánicos

*Depósito por Baño Químico y Sol-Gel.* Las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se obtuvieron por depósito de baño químico durante 6 horas en condiciones de oscuridad e iluminación [19]. El depósito se hizo a  $25^\circ\text{C}$  sobre sustratos de vidrio Corning y vidrio conductor ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ; ITO) (75 mm x 25 mm x 1 mm de dimensión), así como en sustratos de vidrio/ $\text{TiO}_2$ , e ITO/ $\text{TiO}_2$ . Para esto, los sustratos de vidrio Corning y vidrio conductor (ITO) se lavaron con agua jabonosa empleando una gasa; se enjuagaron con agua destilada, acetona y se secaron con pistola de aire. El óxido de titanio se depositó por el método de sol-gel [45], y la hidrofiliidad se indujo por exposición a radiación UV durante 4 horas, utilizando una lámpara UVL-56 de 115 V, 0.16 A y 365 nm. Después del depósito, las películas fueron enjuagadas con agua destilada, secadas y horneadas a  $180^\circ\text{C}$  en aire.

Un resumen del procedimiento de baño químico se detalla a continuación: se mezclan 10 ml de una solución sal de bismuto 0.5 M en un vaso de precipitado de 100 ml, posteriormente se agregan 10 ml de trietanolamina (TEA) 3.75 M como agente acomplejante, después se agregan 76 ml de agua desionizada. La solución resultante se mezcla bien antes de agregarle 4 ml de tioacetamida (TA) 1 M que constituye la fuente del ión sulfuro. Terminado esto, se introducen los sustratos en forma vertical, dejando la parte a depositar enfrente de la pared del vaso de precipitado (Figura 2.1). El color de la solución cambia gradualmente de color amarillo pálido a café oscuro.

TESIS CON  
FALLA DE CUBIEN

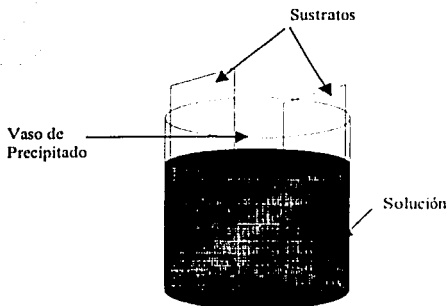


Figura 2.1 Depósito por Baño Químico.

## 2.2 Preparación de Sistemas Orgánicos.

### 2.2.1 Depósito por Goteo/evaporación.

El depósito del Baytron (PEDOT/PSS) se realizó con un gotero, mientras que el fulerenol y el fulereno requirieron de micro jeringas marca Hamilton para poder depositar alícuotas de 50  $\mu\text{l}$ . El área de la gota, así como el volumen y concentración adicionadas, permitieron hacer una estimación de la concentración de los constituyentes reportados en Tablas 2.1, 2.2 y 3.3.

Tabla 2.1 Concentración del Baytron P (1.4 % en peso) en película a diferentes diluciones con agua. Volumen de la gota 50  $\mu\text{l}$  y área de 1.2  $\text{cm}^2$ .

Dilución	Baytron P (área $\sim 1.2 \text{ cm}^2$ ) $\text{mg}/\text{cm}^2$
Sin diluir	0.6
1:1	0.3
1:2	0.2
1:3	0.15
1:4	0.12
1:5	0.10
1:6	0.09
1:7	0.08
1:8	0.07
1:9	0.06
1:50	0.01

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.2 Concentración del Fulerenol y fulerenol de concentración inicial de  $2.58 \times 10^{-3}$  M en película. Volumen de la gota  $50 \mu\text{l}$  y área de  $2 \text{ cm}^2$  para el caso del fulerenol y  $1.5 \text{ cm}^2$  para el fulerenol.

Constituyentes	Concentración ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
$C_{60}$ (área $\sim 2 \text{ cm}^2$ )	0.05
$C_{60}(\text{OH})_{24-28}$ (área $\sim 1.5 \text{ cm}^2$ )	0.1

Tabla 2.3 Relación en peso del Baytron (1.4 % en peso), fulerenol y fulerenol de concentración de  $2.58 \times 10^{-3}$  M en película de un sistema multicapa y de un sistema en emulsión con un volumen de la gota de  $50 \mu\text{l}$  y un área de  $1.5 \text{ cm}^2$  en el caso del fulerenol y  $2 \text{ cm}^2$  en el caso del fulerenol.

Constituyentes	Relación en peso $\text{mg}/\text{cm}^2$	Relación en peso $\text{mg}/\text{cm}^2$
	Sistema Multicapa	Sistema en Emulsión
Baytron P/ $C_{60}$	1:1	
Baytron P (1:8)/ $C_{60}(\text{OH})_{24-28}$	1:2	1:2
Baytron P (1:50)/ $C_{60}(\text{OH})_{24-28}$	1:10	1:12

*Baytron P.* La solución patrón de Baytron P contiene de 1.2-1.4 % en sólidos, mismos que corresponden a los polímeros de politiofeno y poliestireno entrelazados. La densidad de esta solución es de aproximadamente  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Posteriores diluciones con agua destilada cubrieron el rango de concentración del polímero de 0.6-0.7 % (dilución 1:1) hasta 0.12-0.14 % (dilución 1:9), así como otras concentraciones menores. El exceso de solventes se eliminó ya sea homeando las películas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  o dejando secar a temperatura ambiente.

*Fulerenol/Fulerenol.* En el caso del fulerenol  $C_{60}(\text{OH})_{24-28}$ , se preparó una solución acuosa  $2.58 \times 10^{-3}$  M. El depósito se realizó con una micro jeringa, dejando caer alícuotas de  $50 \mu\text{l}$  tal como lo ilustra la Figura 2.2. Cabe mencionar que el depósito se realizó sin mover la jeringa en posición vertical, para definir muy bien el área del fulerenol sobre el sustrato. Para el depósito de  $C_{60}$ , se preparó una solución  $2.58 \times 10^{-3}$  M de este compuesto en tolueno, y los  $50 \mu\text{l}$  se agregaron en dos partes ( $25 \mu\text{l} + 25 \mu\text{l}$ ). Esto fue necesario debido a la alta hidrofobicidad de la solución de  $C_{60}$ /Tolueno, que esparce la gota de  $50 \mu\text{l}$  en áreas muy superiores a las del sustrato. Es importante mencionar que debido al carácter cancerígeno del tolueno, los depósitos se realizaron bajo una campana y con el equipo de seguridad adecuados.



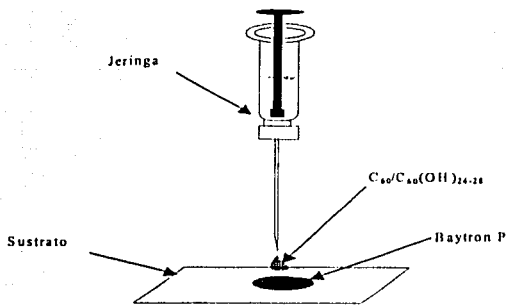


Figura 2.2 Depósito por goteo mediante una micro jeringa.

### 2.2.2 Depósito por Autoensamble.

El Baytron P se depositó también por auto ensamble, ya que el área cubierta por el fulereno tendía a superar el área de la gota del Baytron. Se observó una mayor homogeneidad en estas películas sobre sustratos de vidrio Corning y vidrio conductor (ITO). El depósito por auto ensamble consiste en sumergir el sustrato de interés en una solución no diluida de Baytron P. Se retira y deja escurrir en posición vertical hasta que el polimero seque a temperatura ambiente. Con agua destilada se desprende la película de un lado del sustrato para poder realizar la caracterización óptica.

La diferencia principal entre el depósito por auto ensamble y el depósito por baño químico es que en el primero la especie a depositar ya está formada. En el depósito por baño químico, el baño contiene los precursores y la reacción de precipitación se da una vez que los iones positivos y negativos entran en contacto. Esa es la razón principal por la que es necesario adicionar los reactivos en el orden descrito en la sección 2.1. En el auto ensamble de películas, se establece un equilibrio entre sustrato/compuesto y compuesto/solución, mismo que puede ser químico o electrostático.

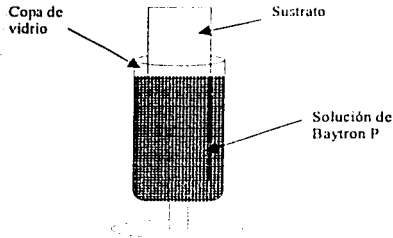


Figura 2.3 Depósito por auto ensamble

### 2.2.3 Depósitos Multicapa.

Se realizaron depósitos multicapa de Baytron P de dilución 1:8 y 1:50 con 50  $\mu\text{l}$  de fulerenol  $2.58 \times 10^{-3}$  M. Las dos fases se depositaron por el método de goteo mencionado en la sección 2.2.1. Estos depósitos se realizaron sobre sustrato de vidrio Coming, y se dejaron secar a temperatura ambiente y a 70  $^{\circ}\text{C}$ . Cabe mencionar que hubo problemas de segregación como se ilustran en la Figura 2.4.

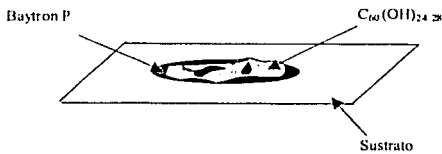
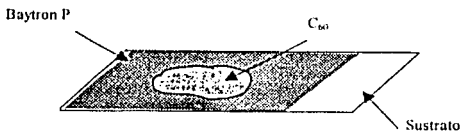


Figura 2.4 Película multicapa vidrio/Baytron P/Fulerenol.

Figura 2.5 Depósito Multicapa de Baytron/ $C_{60}$ .

También se realizaron depósitos multicapa de  $C_{60}$  ( $2.58 \times 10^{-3}$  M) y Baytron P, este último obtenido por auto ensamble sobre vidrio Coming y vidrio conductor. El volumen de fulerenol de 50  $\mu\text{l}$  se adicionó por goteo en alícuotas de 25  $\mu\text{l}$  + 25  $\mu\text{l}$ .

#### **2.2.4 Depósito en Emulsión.**

La fuerte hidroxilación del fulereno hace que éste sea muy soluble en agua. Estos pueden ser mezclados con Baytron P y dar emulsiones que a simple vista parecen homogéneas. Con ellas se realizaron depósitos sobre sustratos de vidrio Corning, mezclando en un tubo de ensaye 50 µl de Baytron P (de dilución 1:8 y 1:50) con 50 µl de fulerenol ( $2.58 \times 10^{-3}$  M). Posteriormente de esta solución se colocaron 50 µl sobre un sustrato de vidrio por el método de goteo (sección 2.2.1) dejando secar la película a temperatura ambiente y a 70 °C.

#### **2.2.5 Películas de Polianilina y Poli-3-octil-tiofeno (P3OT).**

Películas de polianilina (PANI) y P3OT obtenidas por depósito químico se obtuvieron del grupo de la Dra. Hu. Las condiciones de elaboración de las películas están detalladas en varias tesis y artículos publicados [46]. Estas películas estaban en su estado oxidado para lo cual se usó como dopante Persulfato de amonio disuelto con HCl para obtener una sal emeraldina en el caso de Poli anilina y para la obtención del P3OT se utilizó una fuente de hierro con CHCl<sub>3</sub>.

La incorporación de fulereno y fulerenol a las películas de PANI y P3OT se hizo siguiendo el método de goteo evaporación descrito en la sección 2.2.1.

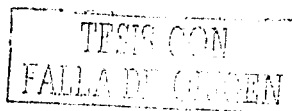
### **2.3 Caracterización de Materiales en Solución y en Película.**

#### **2.3.1 Medición de Espesores.**

La medición de los espesores se realizó en un perfilómetro Alpha Step de Tencor Instrument. El funcionamiento de este equipo depende de la presión que ejerce una aguja con punta de radio de 0.7-2 µm que se desplaza sobre una superficie. Debido a las irregularidades de la superficie de la película se genera un perfil topográfico que puede correlacionarse con diferentes alturas. A la película se le hace una muesca con un material más suave que el sustrato, de manera que este no se raye y proporcione lecturas erróneas del espesor de la película. El escalón que produce la muesca se traduce en una señal eléctrica que se amplifica e imprime sobre un papel previamente calibrado.

Las precauciones que se deben de tomar son: a) encender el equipo mínimo 2 horas antes de empezar la medición para que el equipo se estabilice; b) calibrar el equipo mediante la medición del espesor de un patrón de referencia estándar (0.956 µm); c) con la equivalencia (altura del registro en papel) (espesor del estándar) se calcula el espesor de la película de interés mediante una interpolación lineal.

Correcciones de línea base, selección de áreas de interpolación, etc., pueden realizarse de forma automática utilizando el software de la máquina. En esta tesis los



espesores se calcularon por medio del resultado que se mostraba en la computadora (automático) y también por medio de la impresión en papel (manual).

### 2.3.2 Caracterización Estructural.

La caracterización estructural de las películas inorgánicas se realizó en un equipo Rigaku, con radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). El equipo se compone de un haz colimado de rayos-X que incide sobre la muestra a un ángulo  $\theta$ . Cualquier rayo que llegue al detector obedece a la primera condición de Bragg  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Las mediciones se realizaron con configuración estándar o de polvos, que tiene una profundidad de penetración mayor a 0.5  $\mu\text{m}$ . Se debe colocar la película en el porta muestras, dejándola bien nivelada y centrada, pues esto influye en la intensidad del patrón. El patrón obtenido se compara con los patrones estándar que se encuentran en el archivo general de la computadora. Esto permite identificar las fases cristalinas presentes. Es importante que las mediciones se realicen por lotes para que la comparación y/o las diferencias entre ellas sean reales. El rango de medición fue de 10 a 70 grados en el eje de  $2\theta$ .

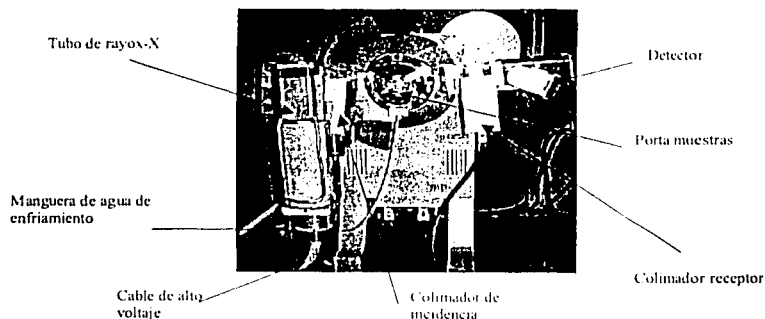
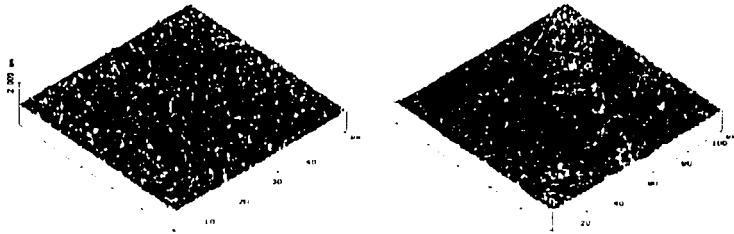


Figura 2.6 Equipo de rayos-X marca Rigaku.

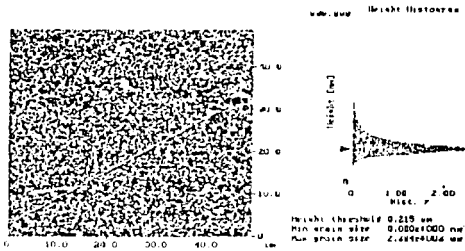
En cuanto a los sistemas orgánicos, la técnica de AFM (Atomic Force Microscopy) proporcionó información acerca del cambio en rugosidad de la superficie polimérica con la adición de fullerenos. Estas mediciones se llevaron a cabo externamente. Las Figuras 2.8 y 2.9 presentan los cambios típicos de películas poliméricas una vez que se les deposita fullereno. En general, se puede decir que el fullereno llena las cavidades del polímero disminuyendo así su rugosidad.



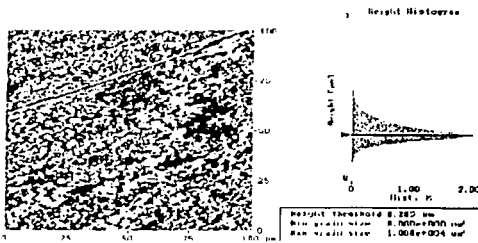
a) Poliamilina depositada por baño químico.

b) Poliamilina con Fulerenol

Figura 2.7 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica representativas de los cambios en rugosidad de películas poliméricas por el depósito de fulerenos.



(a) Poliamilina por Baño Químico.



(b) Poliamilina con Fulerenol

Figura 2.8 Análisis rugosidad de grano de películas poliméricas sin y con fullereno.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 2.3.3 Caracterización Óptica.

Las mediciones de Transmitancia y Reflectancia Especular de las películas inorgánicas y orgánicas se realizaron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR marca SHIMADZU modelo UV3101PC. El intervalo del espectro de medición fue de 250 a 2500 nm de longitud de onda. El espectrofotómetro está integrado por una lámpara de deuterio que opera a longitudes de onda menores de 360 nm y otra de tungsteno que opera de 360 a 3100 nm de longitud de onda. Consta de dos detectores, un fotomultiplicador que trabaja a longitudes de onda menores de 895 nm y una celda fotodetectora que trabaja de 750-3100 nm. Una vez que el haz de luz se dispersa por un monocromador, el haz monocromado incide en la referencia y en la muestra. El espectrofotómetro está conectado a una PC LANIX 486, donde se establecen las condiciones de trabajo y se hace la adquisición de datos.

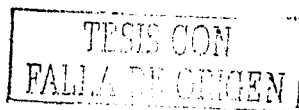
Entre los procedimientos que se deben de seguir están: a) encender el equipo mínimo una hora antes para que el equipo se estabilice; b) correr la línea base antes de iniciar las mediciones de transmitancia y reflectancia, mismas que requieren de accesorios diferentes. Para medir la reflectancia especular se usó como referencia un espejo P/N 200-3449 y para la medición de transmitancia se usó como referencia el aire. La medición se hace en la parte más homogénea de la muestra a medir, removiendo la película de un lado del sustrato para evitar medir una doble película. En el caso de los materiales inorgánicos la remoción se hace con HCl, mientras que en el caso de los materiales orgánicos solubles en agua se hace con agua destilada.

Otra de las caracterizaciones ópticas que se realizaron fue la absorbancia del fulereno, fulerenol y del Baytron P. Esto se realizó en un espectrofotómetro de líquidos UV-Visible modelo UV-16101 marca SHIMADZU, en la cual se utilizaron celdas de cuarzo tomando como referencia el aire.

### 2.3.4 Caracterización Eléctrica.

Se realizaron mediciones coplanares y verticales de los sistemas inorgánicos y orgánicos. También se realizaron estudios de capacitancia de las películas de politiofeno con fulereno y fulerenol.

*Medición Coplanar.* Esta medición se realizó en películas depositadas sobre sustratos no conductores de vidrio Corning. Consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos de plata separados por una distancia igual a la de su longitud (Figura 2.9). En los sistemas orgánicos se encontró que era necesario realizar la medición sin presionar tanto los electrodos porque se corre el riesgo de perforar la película polimérica. También hay que tener cuidado en que la pintura de plata no se filtre en el sistema desordenado.



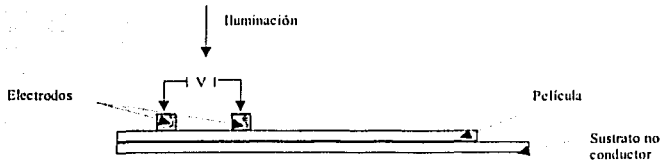


Figura 2.9 Medición coplanar.

La muestra se coloca en una cámara metálica, la cual consta de dos electrodos. Uno va conectado a un cable coaxial que hace conexión con una fuente de voltaje programable marca Keithley 230, y el otro electrodo a un cable triaxial que hace conexión con un multímetro marca Keithley 619. El contacto eléctrico es por dos electrodos a presión. El voltaje aplicado fue de  $-10$  a  $10$  V. También se determinó la fotorespuesta de estas películas dejando 20 segundos en oscuridad, 20 segundos en iluminación y 20 segundos en oscuridad, aplicando un voltaje de 10 Volts. Para esto se utilizó una lámpara de aproximadamente 250 Watts de tungsteno-halógeno con una intensidad de  $2000 \text{ W/m}^2$  al plano de la muestra.

**Medición Vertical.** Esta medición se realizó en las películas depositadas sobre vidrio conductor (ITO) y consistió de dos electrodos depositados sobre la película y sobre el vidrio conductor (Figura 2.10). Debido a la naturaleza conductora del ITO, el electrodo sobre este material se eliminó. Las dimensiones de la pintura de plata fueron de aproximadamente  $0.5 \text{ mm}$  de diámetro. En estas mediciones fue crítico que no se perforaran los materiales debido a la presión del electrodo, así como que no filtrara la pintura de plata. Las mediciones se realizaron en oscuridad e iluminación, sin embargo la opacidad de la pintura de plata y las limitaciones del equipo de caracterización no permitieron la iluminación del lado del sustrato.

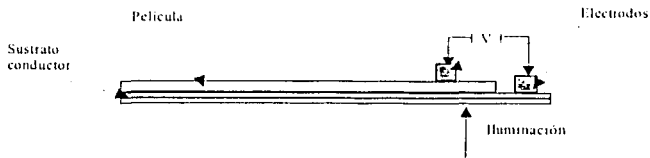


Figura 2.10 Medición vertical en un dispositivo.

**Medición de Capacitancia.** Esta medición se realizó en un equipo HP4274A Multi-Frequency LCR Meter marca Hewlett-Packard. La medición de capacitancia implicó seleccionar un voltaje DC alrededor de cual oscila un voltaje menor (perturbación) cuya amplitud hay que seleccionar. Aunque aparentemente la frecuencia de oscilación del voltaje AC se puede seleccionar, en la práctica está limitada por la resistividad de los materiales. La amplitud del voltaje AC fue de alrededor de  $40 \text{ mV}$  (nivel de oscilación de  $0.4 \text{ V}$  y multiplicador de  $0.1$ ), voltajes menores dieron resultados poco satisfactorios. El voltaje DC aplicado se barrió en el rango de  $-3 \text{ V}$  a  $3 \text{ V}$ .

### CAPITULO III

#### UNIONES DONADORAS/ACEPTADORAS A PARTIR DE MATERIALES INORGÁNICOS: $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

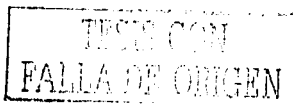
En este capítulo se presentan los resultados de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en superficies de  $\text{TiO}_2$  hidrofóbico (sin irradiar) e hidrofílico (irradiado) en condiciones de oscuridad e iluminación, con la finalidad de mejorar dichas propiedades en la interface  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  mediante el control del crecimiento del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre las superficies mencionadas.

##### 3.1 Caracterización Estructural

La caracterización de las películas que consideramos más apropiadas para probar la hipótesis de que el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  mejora el crecimiento de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  incluyó el análisis de cristalinidad por técnicas de difracción de rayos X.

En la Fig. 3.1 es notable la disminución de la señal de difracción del sustrato ITO después del depósito por baño químico. Esto sucede tanto en condiciones de crecimiento en oscuridad (Fig. 3.1 (b)), como en crecimientos fotoacelerados (Fig. 3.1 (c)), y en ambos casos es de igual intensidad (de 4000 cps baja a 1000 cps). Asumiendo que la escala de intensidad absoluta es reproducible en mediciones llevadas a cabo en diferentes tiempos, y tomando en cuenta que la técnica de XRD utilizada (geometría standard Bragg-Brentano) tiene un volumen de análisis con penetración milimétrica, la disminución en la intensidad del ITO podía deberse a su disolución en el ambiente del baño químico (alta alcalinidad/alta concentración del agente complejo). Por lo que se realizaron experimentos independientes, en donde se sometió al ITO a medios fuertemente alcalinos, así como a baños químicos idénticos a los empleados (con excepción de la sal de bismuto), de los cuales no mostraron disminución significativa en el patrón de difracción. Cabe mencionar que en esta serie de experimentos las muestras se analizaron el mismo día. Consecuentemente, se pudo concluir que en las condiciones de depósito de baño químico el ITO es relativamente estable. La reducción en intensidad de muestras analizadas en diferentes días probablemente se deba a limitaciones instrumentales que no garantizan la posición reproducible del portamuestras. Esto llevó a utilizar los picos del ITO como estándares internos.

De acuerdo a los resultados de rayos-X mostrados en la Figura 3.1, existe un crecimiento fotoacelerado de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Este efecto ya se esperaba por lo reportado en la literatura [19-21], el aumento de aproximadamente 8 °C que la radiación electromagnética provoca en la temperatura del baño, no es precisamente lo que acelera el crecimiento de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Se observó también que existe una mayor adherencia en sustratos de vidrio conductor (ITO  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) que en vidrio Corning, así como una mayor cristalinidad. Esto apoya la hipótesis de que el crecimiento de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es muy sensible a las condiciones del sustrato, puesto que el carácter cristalino del óxido de indio dopado con estaño contrasta con el carácter amorfo del vidrio Corning.





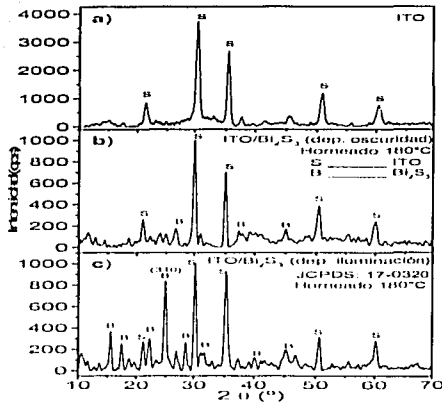


Figura 3.1 Difracción de rayos-X de ITO (a), ITO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en oscuridad (b) e ITO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en iluminación (c), estas dos últimas horneadas a 180°C después del depósito.

La Figura 3.2 muestra el crecimiento del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sobre superficies hidrofóbicas e hidrofílicas de TiO<sub>2</sub>/ITO en condiciones de depósito en oscuridad e iluminación. El depósito por sol-gel de TiO<sub>2</sub> dio películas con espesores de ~ 600 nm, altamente porosas, que no ocasionaron la aparente disminución en la intensidad del ITO. La disminución se observa otra vez después del baño químico y es de magnitud similar a la de la figura 3.1, coincidiendo con tiempos diferentes de análisis. En cuanto a los picos pertenecientes al TiO<sub>2</sub>, el patrón observado corresponde a la fase anatasa (JCPDS: 21-1272) y no se observan cambios significativos en el espectro después de la irradiación UV (muestra marcada como hidrofílica en la figura). Lo que sí es notorio, es la inestabilidad en medios alcalinos de la superficie sin irradiar (hidrofóbica), misma que muestra una disminución apreciable en el pico de 20 - 25° (Fig. 3.2 (b)). Por el contrario, la superficie irradiada no sólo no muestra la disminución en el pico a 25°, sino que éste aumenta debido al crecimiento del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a lo largo de la dirección [130] o [310] [JCPDS: 17-0320] (Fig 3.2 (c)).

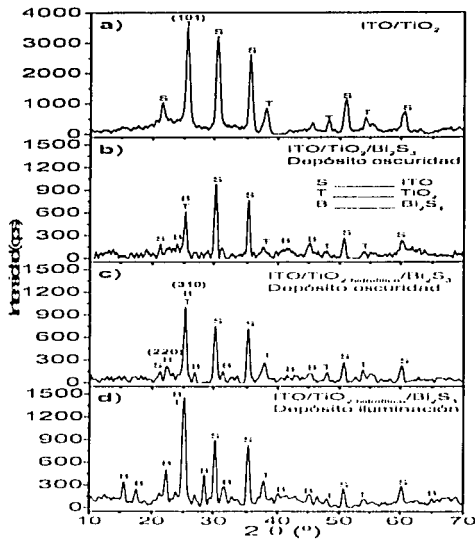


Figura 3.2. Difracción de rayos-X de: a) ITO/TiO<sub>2</sub>, b) ITO/TiO<sub>2</sub> sin irradiar/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en oscuridad, c) ITO/TiO<sub>2</sub> irradiado/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en oscuridad, d) ITO/TiO<sub>2</sub> irradiado/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en iluminación. Las películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se hornearon a 180°C.

La comparación de los resultados de la figura 3.2 con los resultados obtenidos en la Figura 3.1 permite concluir que en la superficie hidrofílica el crecimiento de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en condiciones de oscuridad es mayor, además de que sucede preferencialmente en la dirección [130 310] ( $2\theta = 25^\circ$ ) y [220] ( $2\theta = 22^\circ$ ). Por el contrario, el crecimiento fotoacelerado no parece ser mayor sobre superficies hidrofílicas y no muestra orientaciones diferentes a las observadas en ausencia de TiO<sub>2</sub> (Fig. 3.1 (c)). Esto es, con y sin TiO<sub>2</sub>, el crecimiento fotoacelerado favorece el plano [310] que difracta a  $25^\circ$ , pero también hay crecimiento importante en otras direcciones, lo que es típico de cinéticas de depósito rápidas. Así, la influencia del carácter hidrofílico del TiO<sub>2</sub> en el crecimiento de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se nota mejor en condiciones de oscuridad, esto es con cinéticas de depósito intermedias. En cuanto al efecto de la matriz de TiO<sub>2</sub> en el tamaño de grano del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, se esperaba que el confinamiento dentro de la matriz limitara la cristalinidad del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Las diferencias en tamaños de grano del pico con mayor intensidad ( $2\theta = 25^\circ$ ) se reportan en la Tabla 3.1 y se calculó mediante la ecuación de Scherrer descrita por la ecuación (3.1).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

donde  $D$  es el diámetro del grano cristalino,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos-X (0.15406 nm),  $\theta$  es el ángulo de Bragg, y  $\beta$  es el ancho del pico a la mitad de la altura máxima del pico en radianes.

Tabla 3.1 Tamaño de grano del pico de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $2\theta = 25^\circ$ , [310]) depositado sobre diferentes superficies.

$\text{Bi}_2\text{S}_3$	Tamaño de grano (nm)
Depósito en oscuridad	15.8
Superficie de $\text{TiO}_2$ hidrofóbica (dep. oscuridad)	16.3
Superficie de $\text{TiO}_2$ hidrofílica (dep. oscuridad)	19.0
Depósito en iluminación	16.5
Superficie de $\text{TiO}_2$ hidrofóbica (dep. iluminación)	13.1
Superficie de $\text{TiO}_2$ hidrofílica (dep. iluminación)	14.2

El análisis de los procesos de disolución/depósito que tienen lugar en el baño químico se hace más difícil en la ausencia de estándares internos. Este es el caso de las películas sobre sustratos de vidrio, cuyos patrones de difracción se reportan en la Figura 3.3. De esta figura sólo se puede inferir que el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  mejora la estabilidad de éste en medios alcalinos y se favorece el crecimiento de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Por otro lado, la comparación de la Figura 3.2 (d) con la Figura 3.3 (c) indica que el carácter amorfo del vidrio induce el crecimiento en varias direcciones (zona de  $2\theta = 10\text{-}20^\circ$  y de  $35\text{-}45^\circ$ ), lo que también es lógico debido a la porosidad de la película de  $\text{TiO}_2$  y a la ausencia de sitios de nucleación cristalinos en el vidrio.

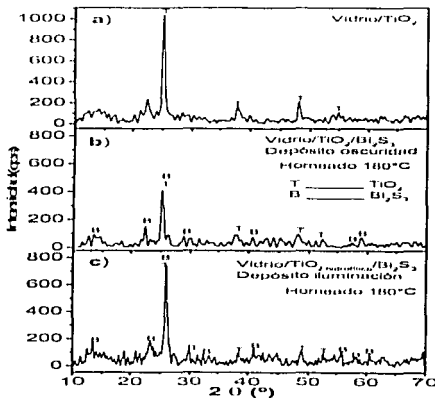
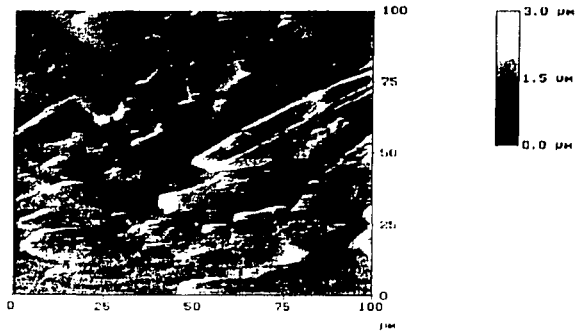
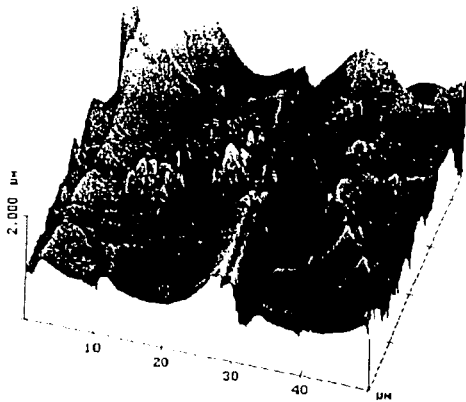


Figura 3.3 Difracción de rayos- X de: a) vidrio/ $\text{TiO}_2$ , b) vidrio/ $\text{TiO}_2$  sin irradiar/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en oscuridad, c) vidrio/ $\text{TiO}_2$  irradiado/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en oscuridad.



(a) Imagen 2D



(b) Imagen 3D

Figura 3.4 Topografías 2D y 3D de sistemas inorgánicos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica.

### 3.2 Caracterización Óptica (Ultravioleta-Visible)

La caracterización óptica de las películas también proporciona información acerca de la influencia que tiene el irradiar con luz UV la superficie del  $\text{TiO}_2$  previo al depósito de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Por ejemplo, el corrimiento del umbral de absorción se puede correlacionar con el tamaño de grano del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , el patrón de interferencia con el espesor del depósito, etc. Para la caracterización óptica se empleó un espectrofotómetro en los modos de transmitancia y reflectancia especular. La Figura 3.5 y 3.6 presentan la transmitancia y reflectancia especular de las películas crecidas en sustratos de ITO en la región de 250-1000 nm y 1000-2500 nm, respectivamente. La caracterización óptica de películas crecidas en sustratos de vidrio Corning se presenta en la Figuras 3.7 y 3.8

En la región de 250-1000 nm (Figura 3.5 (a-b)), la curva del ITO se caracteriza por tener un umbral de absorción cercano a 350 nm, una transparencia relativa al aire de 80% y una reflectancia especular relativa al espejo de aluminio de ~10%. Esta transparencia disminuye significativamente por el depósito de la película de  $\text{TiO}_2$ . La curva de  $\text{TiO}_2$ /ITO presenta el patrón de interferencia típica de depósitos multicapa delgados. De forma análoga a lo observado con la película de  $\text{TiO}_2$ , la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecida en oscuridad también ocasiona una reducción en la transparencia del ITO y un desplazamiento del umbral de absorción hacia el rojo. La reducción en transparencia y el corrimiento hacia el rojo son mayores si la película proviene de depósitos fotoacelerados. Esto sugiere espesores cercanos en las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecido en oscuridad, así como un mayor tamaño de grano y espesor en el crecimiento fotoacelerado. Por lo observado en la Figura 3.5 (b), la reflectancia especular del  $\text{TiO}_2$  sobre ITO oscila entre 10 y 40% en el rango de longitudes de onda de 250-1000 nm, mientras que la reflectancia especular de las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre ITO es inferior al 10%, pero aumenta a 40% a  $\lambda$  mayores de 800 nm en la película proveniente del depósito fotoacelerado, mientras que en la película crecida en oscuridad muestra este aumento a energías mayores ( $\lambda > 550$  nm). Esto concuerda con lo observado en las curvas de transmitancia, e indica un corrimiento del umbral de absorción hacia el azul en los sistemas crecidos en oscuridad.

Por otro lado, la comparación de la transmitancia de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecidas en superficies irradiadas y sin irradiar de  $\text{TiO}_2$ , sobre ITO (parte inferior de la Fig. 3.5 (a)), permite concluir lo siguiente: a) las curvas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se distorsionan por la presencia del  $\text{TiO}_2$ , b) el umbral de absorción se recorre hacia el rojo con relación a lo observado en las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre ITO, c) el corrimiento es más claro en los depósitos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre superficies hidrofílicas de  $\text{TiO}_2$ , d) la reflectancia especular de estas películas es de 10% a longitudes de onda menores a 600 nm, y oscila entre 10-40% en el rango de 600 a 1000 nm, siendo menor en los sistemas hidrofílicos, e) la reflectancia difusa es mayor en las películas depositadas sobre superficies hidrofílicas (a 1000 nm,  $R_{\text{difusa}}$  (sup. hidrofílica) 40-60% vs 20% de sistemas hidrofóbicos).

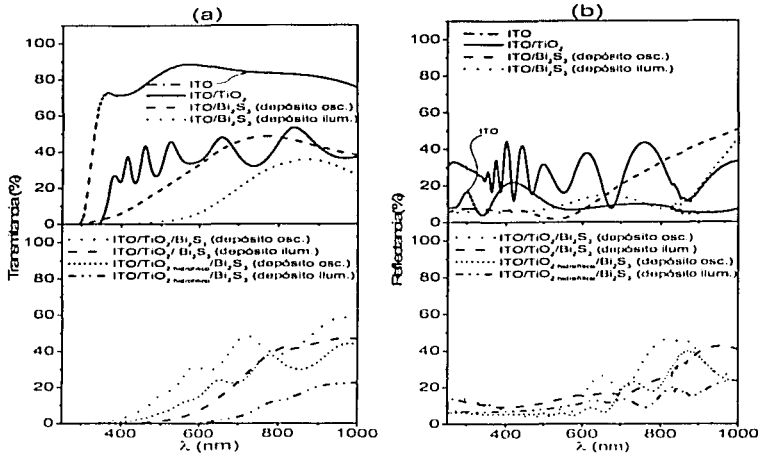
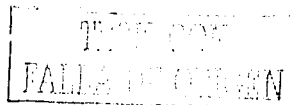


Figura 3.5. Espectros de transmitancia (a) y reflectancia especular (b) en el rango de 250 a 1000 nm de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre sustratos de ITO y sobre ITO/ $\text{TiO}_2$  hidrofílico e hidrofóbico, depositados en condiciones de oscuridad e iluminación.

El análisis de las curvas de transmitancia y reflectancia en la zona del cercano infrarrojo (1000-2500 nm) proporciona información complementaria sobre la microestructura de las películas. Sin la presencia de impurezas que absorban a estas longitudes de onda, la transmitancia de las películas disminuye a expensas del esparcimiento de los fotones en la dirección normal (reflectancia especular) o hemisférica (reflectancia difusa). Por las curvas de las Figuras 3.6 (a-b), se observa que en esta zona del espectro el ITO se caracteriza por una disminución apreciable en transparencia, la cual concuerda con la alta reflexión especular ocasionada por los electrones libres debido al impurificado con indio. Por otro lado, la película de  $\text{TiO}_2$  sobre ITO no reporta la disminución continua en transmitancia observada en el ITO. En  $\text{TiO}_2$ /ITO la transmitancia y la reflectancia especular oscilan entre 40-60% y 10-40 %, respectivamente. Por lo que se refiere a las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , la crecida en oscuridad muestra un comportamiento dominado por el ITO arriba de 1500 nm. Esto es, a longitudes de onda menores a 1500 nm, la transmitancia es constante (~ 40%) de forma similar a lo que se observa en ITO/ $\text{TiO}_2$ . A  $\lambda$  superiores, la transmitancia disminuye hasta llegar a 10% que es parecido a lo observado en el ITO. De igual forma, la reflectancia especular disminuye de 60 a 10% en el rango de 1000 a 1500 nm, pero tiende a aumentar a longitudes de onda superiores, de forma análoga a lo observado en el ITO. Es decir, arriba de 1500 nm es claro que el comportamiento óptico de las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositadas en condiciones de oscuridad sobre ITO está



influenciado por el sustrato. Por el contrario, la respuesta óptica de las películas provenientes de crecimientos fotoacelerados no muestra ninguna similitud con el sustrato, corroborando que son depósitos gruesos en donde la reflexión difusa proveniente de la superficie de la película es dominante.

Con respecto a los sistemas multicapa, los cambios en la respuesta óptica debido a la hidrofiliidad/hidrofobicidad del  $\text{TiO}_2$  son difíciles de apreciar en la zona del espectro de 1000-2500 nm. La transmitancia oscila entre 30-60 % en las películas de  $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  (parte inferior de la Figura 3.6 (a)) y parece ser menor en las películas depositadas sobre superficies hidrofílicas. En cuanto a la reflectancia especular, la característica de interferencia de la matriz de  $\text{TiO}_2$  domina la respuesta óptica de las películas multicapa en esta región del espectro (parte inferior de la Figura 3.6 (b)), y no diferencias significativas debidas al carácter hidrofílico de la matriz. Esto es, la menor transmitancia de los sistemas hidrofílicos sucede a expensas de una mayor reflectancia difusa, por lo que se puede concluir que la reflectancia difusa de los sistemas hidrofílicos es superior en todo el rango analizado (250 - 2500 nm).

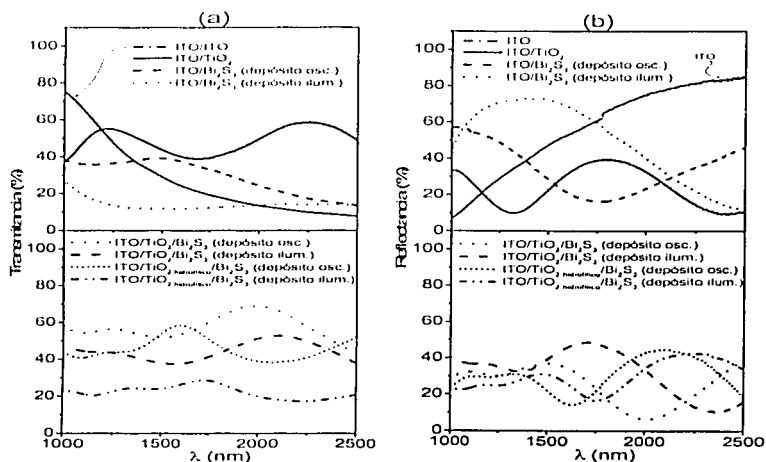


Figura 3.6. Espectros de transmitancia (a) y reflectancia especular (b) en el rango de 1000 a 2500 nm de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre sustratos de ITO y sobre  $\text{ITO}/\text{TiO}_2$  hidrofílico e hidrofóbico, depositados en condiciones de oscuridad e iluminación.

El análisis de los sistemas multicapa depositados sobre vidrio Corning (Figuras 3.7 y 3.8), arroja conclusiones similares a las detalladas en el análisis de la respuesta óptica de películas depositadas sobre ITO. Sin embargo, en estos sistemas es notoria la poca diferencia que hay en las curvas de las películas crecidas en iluminación. Aquí las películas multicapa depositadas sobre  $\text{TiO}_2$  irradiado muestran con mayor claridad el patrón de interferencia de la matriz de  $\text{TiO}_2$ , confirmando la mayor disolución del  $\text{TiO}_2$  en la matriz sin irradiar.

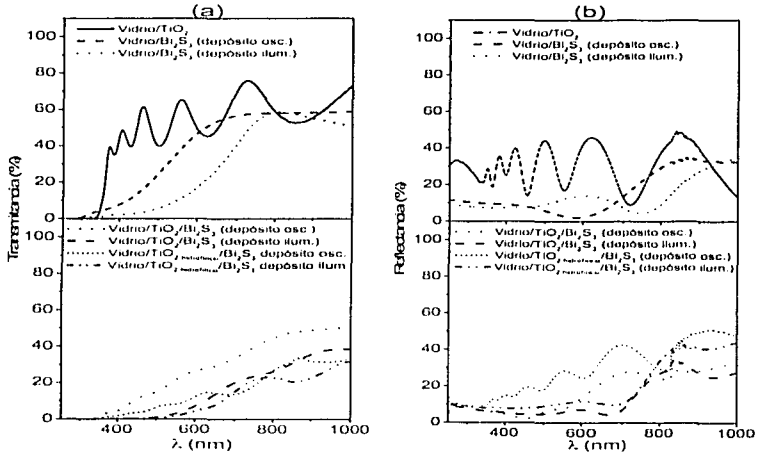


Figura 3.7 Espectros de transmitancia (a) y reflectancia especular (b) en el rango de 250 a 1000 nm de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre sustrato vidrio y sobre vidrio/ $\text{TiO}_2$  hidrofílico e hidrofóbico, depositado en condiciones de oscuridad e iluminación.



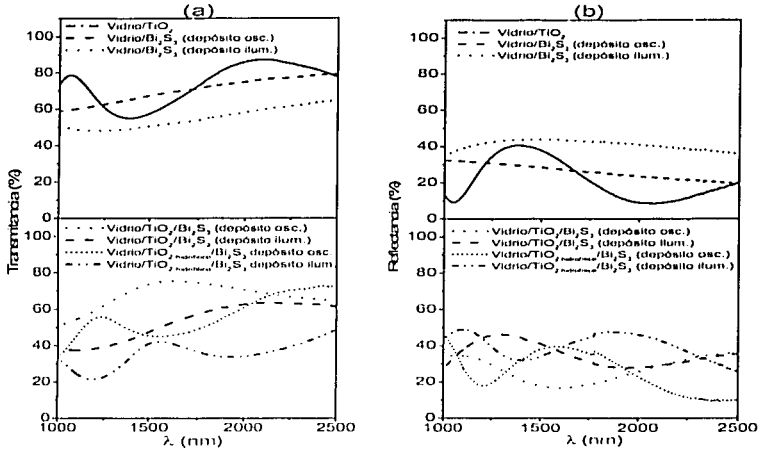


Figura 3.8 Espectros de transmitancia (a) y reflectancia especular (b) en el rango 1000 a 2500 nm de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre sustratos de  $\text{TiO}_2$  y sobre  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  hidrofílico e hidrofóbico, depositado en condiciones de oscuridad e iluminación

De los umbrales de absorción de las curvas presentadas en las Figuras 3.5 y 3.7 se puede calcular los valores de la transmitancia corregida, calculada mediante la fórmula 4C del apéndice C (ver gráficas de las heterouniones en apéndice C), y extraer el valor de la brecha de banda. Para ello hay que considerar si la transición es directa o indirecta. La ecuación general que describe estos procesos es [51]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_g$  es la brecha de energía,  $A$  y  $n$  son constantes. Para las transiciones directas ( $\alpha=10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando los vectores  $k_{\text{min}}=k_{\text{max}}$ ,  $n$  es igual a 1/2 y se lleva a cabo solamente por la absorción de fotones (Figura 1(C) del apéndice C). Para transiciones indirectas ( $\alpha=10^2\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) con  $k_{\text{min}} \neq k_{\text{max}}$ ,  $n$  es igual a 2 y se llevan a cabo involucrando la absorción o emisión de fotones. Los valores del coeficiente de absorción se calcularon mediante la ecuación (5C) del apéndice C.

Transiciones directa e indirecta están reportadas para el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [19a], mientras que la Anatasa generalmente reporta transiciones directas [25]. Aunque estrictamente se debiera considerar que no todos los sistemas multicapas estudiados en esta tesis tienen el mismo grado de cristalinidad, y que en algunos de ellos los modelos para materiales amorfos son

los apropiados, la mayor o menor congruencia de la respuesta óptica con la dependencia esperada por el modelo, permitirá inferir conclusiones interesantes. La Figura 3.9 reporta la brecha de banda de algunos de los sistemas estudiados, asumiendo materiales policristalinos y transiciones directas, mientras que en la Tabla 3.2 se presenta la brecha de energía de las heterouniones estudiadas.

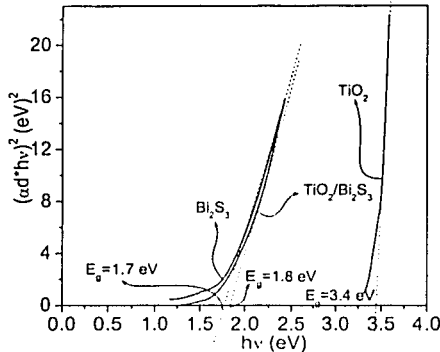


Figura 3.9 Brecha de energía del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Tabla 3.2 Brechas de Energía directa de las heterouniones.

HETEROUNIONES	$E_g$ (eV)
ITO/ $\text{TiO}_2$	3.4
ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. oscuridad)	2.3
ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. oscuridad)	2.2
ITO/ $\text{TiO}_2$ hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. oscuridad)	1.9
ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. iluminación)	1.8
ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. iluminación)	1.7
ITO/ $\text{TiO}_2$ hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. iluminación)	1.6

El comportamiento lineal de las curvas de la Figura 3.9 confirma la presencia de transiciones directas en las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Los valores de brecha de banda del  $\text{TiO}_2$  (3.4 eV) y del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (1.85 eV), son cercanos a los reportados en la literatura, por lo que es obvio que en el sistema de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ , con  $E_g = 1.77$  eV, la película absorbidora es el sulfuro de bismuto. En la Figura 3.9 es notoria la menor pendiente de las curvas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , que contrastan con la gran pendiente de la película de  $\text{TiO}_2$ . La menor pendiente sugiere la presencia de otros mecanismos de transición óptica.

En cuanto a los datos reportados en la Tabla 3.2, hay dos rangos de valores en las películas multicapa  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ . El crecimiento en oscuridad da valores de  $E_g$  de

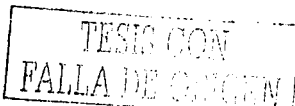
aproximadamente 2.1 eV, indicativo de que el tamaño de los cristales es pequeño comparado con el observado en el crecimiento fotoacelerado, en donde  $E_g$  está alrededor de 1.7 eV. Este último está muy cerca del reportado para policristales micrométricos. Tomando como referencia el valor de  $E_g$  de las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositadas en ausencia de  $\text{TiO}_2$ , se observa que tanto en el crecimiento en oscuridad como en el fotoacelerado las películas depositadas sobre  $\text{TiO}_2$  reportan menor  $E_g$ , aunque también es claro que los depósitos sobre superficies hidrofílicas de  $\text{TiO}_2$  dan valores de brecha de banda ligeramente menores.

### 3.3 Caracterización Eléctrica

La caracterización estructural y óptica de los sistemas  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  pudo validar que existe un crecimiento mayor de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre superficies hidrofílicas de  $\text{TiO}_2$  y que no tan sólo se aumenta el espesor de la película, sino que se mejora la cristalinidad (mayor tamaño de grano) y se imparte orientación preferencial de los planos cristalográficos de los granos. De las caracterizaciones realizadas mostraron que hay un problema de disolución de la Anatasa, y que éste parece ser menor en superficies de  $\text{TiO}_2$  pre-irradiadas. La pregunta que queda por contestar es que si en realidad la estabilidad del  $\text{TiO}_2$  es una consecuencia de la irradiación, o si es debida a que el depósito de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es mayor y por ende protege mejor la película de dióxido de titanio. También resulta interesante analizar si la disolución del  $\text{TiO}_2$  pudiera impurificar al  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de manera benéfica. Para contestar estas preguntas, se procedió a hacer la caracterización eléctrica de los sistemas elaborados.

La caracterización eléctrica de las películas incluyó mediciones coplanares en heteroestructuras depositadas sobre vidrio, y verticales en sistemas depositados sobre ITO. Esto da información no tan sólo de la resistividad de las películas, sino también de las características de las uniones formadas. La Figura 3.10 muestra las mediciones coplanares de corriente contra voltaje en iluminación y oscuridad, y la Figura 3.11 la fotorespuesta de las películas en condiciones de estado estable (esto es, a un potencial específico en lugar del barrido de potencial que se efectúa para obtener los datos la Figura 3.10). Ambas figuras debieran de llevar a conclusiones similares.

En la Figura 3.10 (a) se reporta la curva I-V de la película de  $\text{TiO}_2$  iluminada con luz de tungsteno-halógeno y también con el simulador solar de igual intensidad. Como era de esperarse en un semiconductor de brecha amplia, la corriente es mayor cuando se ilumina con el simulador solar. A potenciales de 10 V y con iluminación blanca, la fotocorriente del  $\text{TiO}_2$  es de  $6 \times 10^{-8}$  A y contrario a lo que se esperaba, la fotocorriente de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecidas en condiciones de oscuridad sobre  $\text{TiO}_2$  es menor (Figura 3.10 (b)). A potenciales de 10 V, las películas sobre sustratos hidrofóbicos reportan fotocorrientes de  $1 \times 10^{-8}$  A, mientras que las crecidas sobre sustratos hidrofílicos aumentan a valores de  $3 \times 10^{-8}$  A muy inferior al  $6 \times 10^{-8}$  A observado en la película de sol-gel. Los crecimientos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fotoacelerados muestran valores de fotocorriente superiores a los obtenidos con  $\text{TiO}_2$  (Figura 3.10 (c)). La fotocorriente de la película crecida fotoaceleradamente sobre  $\text{TiO}_2$  hidrofóbico es de  $8 \times 10^{-9}$  A a 10 V, mientras que  $1 \times 10^{-5}$  A es lo que se obtiene de las películas crecidas sobre superficies de  $\text{TiO}_2$  irradiadas. La menor



fotocorriente de los sistemas de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecidos en oscuridad puede deberse a la inestabilidad de la Anatasa en el medio alcalino del baño químico. Por otro lado, el comportamiento lineal de las curvas de la Figura 3.10, así como la simetría en el origen de los cuadrantes I y III, indican que no se garantizan contactos óhmicos con la plata utilizada en la caracterización coplanar.

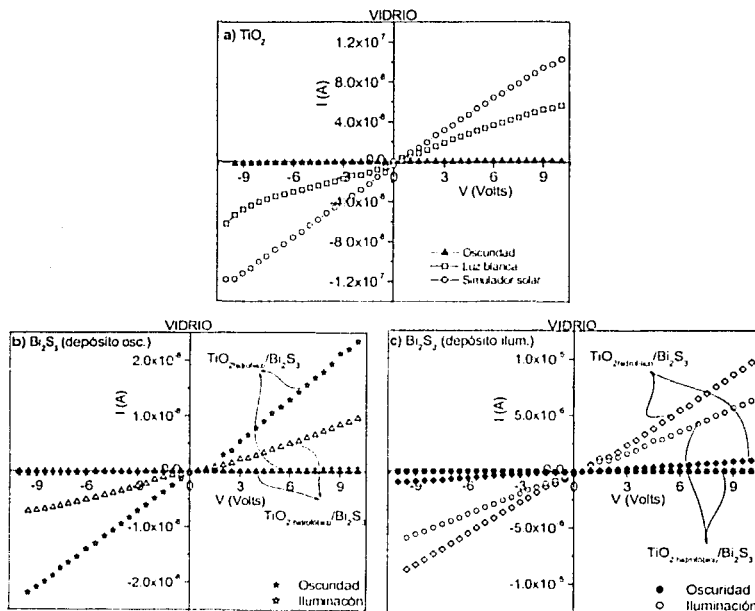


Figura 3.10. Caracterización eléctrica coplanar de: a)  $\text{TiO}_2$ ; b) Crecimiento de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en condiciones de oscuridad: vidrio/ $\text{TiO}_2$  hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y vidrio/ $\text{TiO}_2$  hidrofóbico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; c) mismos sistemas pero con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecido en condiciones de iluminación. Los valores de la corriente son sin considerar el área de medición que fue de  $0.25 \text{ cm}^2$  utilizando electrodos de plata y un voltaje aplicado de 10V.

Las mediciones presentadas en la Figura 3.11 son congruentes con los observados en la medición de I-V. Aquí también se observa un ordenamiento en fotocorrientes similar al comentado (sistemas  $\text{TiO}_2$  hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fotoacelerado >  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  fotoacelerado > Anatasa > sistema  $\text{TiO}_2$  hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  > sistema  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Los valores de corriente en oscuridad se aprecian con mayor detalle y permite que se infiera el grado de continuidad/discontinuidad de la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositada. Se observa, por ejemplo, que en los crecimientos en oscuridad la corriente del  $\text{TiO}_2$  es parecida a la obtenida en el

sistema  $\text{TiO}_2$  (hidrofóbico)/  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , pero es inferior a la del sistema  $\text{TiO}_2$  (hidrofílico)/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Esto concuerda con el mayor depósito y sugiere una mayor continuidad de la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositada sobre superficies hidrofílicas.

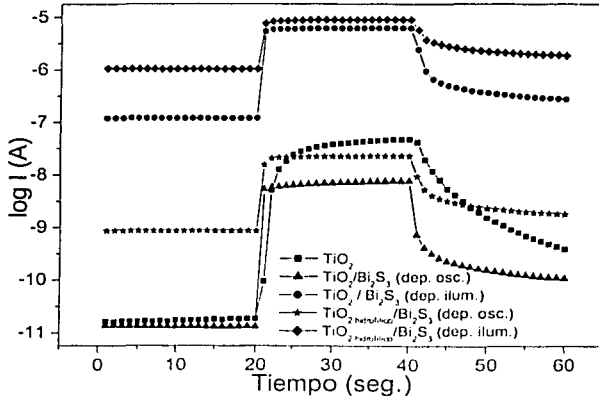
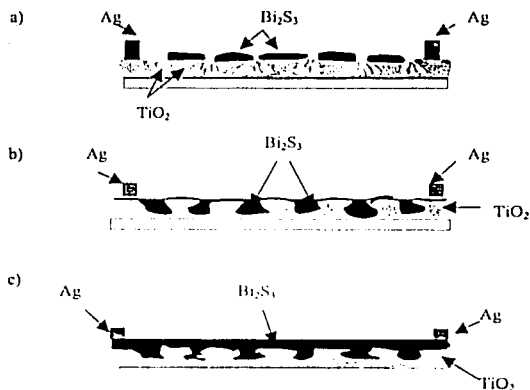


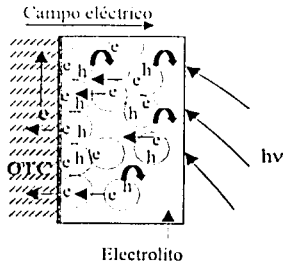
Figura 3.11. Fotorespuesta a 10 V de: 1) vidrio/ $\text{TiO}_2$ , 2) vidrio/ $\text{TiO}_2$ hidrofóbico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en oscuridad, 3) vidrio/ $\text{TiO}_2$ hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en oscuridad, 4) vidrio/ $\text{TiO}_2$ hidrofóbico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en iluminación, 5) vidrio/ $\text{TiO}_2$ hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en iluminación.

En resumen, el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  parece favorecer la penetración de los iones del baño químico en la matriz, logrando así una mayor cobertura de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y proporcionando una ruta casi continua de menor resistividad (ver Esquema 3.1 (a-b)). La discontinuidad de la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositada sobre  $\text{TiO}_2$  sin irradiar es quizás la razón por la cual ambos sistemas reportan corrientes en oscuridad similares (el transporte ocurre a través del  $\text{TiO}_2$ ). Esta discontinuidad también puede ser la causa de la mayor inestabilidad de  $\text{TiO}_2$  en el baño químico. Esto es, la estabilidad del  $\text{TiO}_2$  puede estar más relacionada con el grado de cobertura del depósito de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , que con la irradiación UV, validándose una vez más que a cinéticas de depósito lentas el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  favorece el grado de cobertura de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . En los depósitos fotoacelerados, la cinética de precipitación del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es más rápida que la disolución de la Anatasa, proporcionando así un camino continuo de baja resistividad (ver Esquema (3.1)).

Cabe señalar que aunque la corriente en oscuridad de la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecida sobre superficies hidrofílicas de  $\text{TiO}_2$  en condiciones de oscuridad es mayor que la del  $\text{TiO}_2$ , su fotorespuesta es menor (Figura 3.11). Esto puede ser debido a tiempos de vida cortos y por lo tanto recombinación de portadores, quizás por la presencia de campos eléctricos encontrados típicos de los sistemas nanoestructurados (Esquema (3.2)).



Esquema 3.1. Crecimiento del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre superficies hidrofóbicas (a) e hidrofílicas (b) de  $\text{TiO}_2$  en condiciones de oscuridad. Crecimiento fotoacelerado en superficies hidrofílicas (c).



Esquema 2. Representación de recombinaciones debido a campos eléctricos encontrados. OTC representa un óxido transparente conductor.

La conductividad de las películas compuestas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  (hidrofóbico e hidrofílico) en depósitos de oscuridad se encuentra en el orden de  $10^{-5} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ , mientras que el incremento de dos a tres órdenes de magnitud se presentan en las películas compuestas de mayor espesor y de depósitos fotoacelerados (Tabla 3.3), esto puede deberse a que existe mayor separación y colección de portadores hacia los electrodos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.3 Conductividad y Resistencia de cuadro de las heterouniones sobre sustrato vidrio considerando un área de  $0.25 \text{ cm}^2$  en oscuridad e iluminación.

HETEROUNION	Espesor (μm)	$R_{osc} (\Omega)$	$\sigma_{osc} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$R_{ilum} (\Omega)$	$\sigma_{ilum} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$s=(I_1-I_0)/I_0$
TiO <sub>2</sub>	0.52	$1.0 \times 10^{11}$	$1.81 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^8$	$1.0 \times 10^{-4}$	588.47
TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (dep. osc.)	0.47	$4.1 \times 10^{11}$	$5.09 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^9$	$2.0 \times 10^{-5}$	399.00
TiO <sub>2</sub> hidrofílico/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (dep. osc.)	0.63	$1.6 \times 10^{10}$	$9.58 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^8$	$3.6 \times 10^{-5}$	36.70
TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (dep. ilum.)	0.72	$7.6 \times 10^7$	$1.79 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^6$	$8.3 \times 10^{-3}$	46.69
TiO <sub>2</sub> hidrofóbico/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (dep. ilum.)	0.98	$1.0 \times 10^7$	$1.01 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^6$	$9.8 \times 10^{-2}$	8.70

Nota: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $\sigma_{osc} \sim 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  y  $\sigma_{ilum} \sim 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [52].

Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran las mediciones verticales de las películas depositadas sobre sustratos de ITO. Existe un comportamiento claramente óhmico en la película de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositada sobre ITO en condiciones de oscuridad (Figura 3.12 (b)), la cual presenta una resistividad de aproximadamente  $40 \Omega$  parecida a la del ITO, realizando varias mediciones se concluyó que debido a la discontinuidad y a, de la película no permitió tener un resultado confiable. Películas más gruesas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se desvían del comportamiento óhmico a polarizaciones negativas (Figura 3.12 (c)). Las curvas en oscuridad e iluminación de este sistema se asemejan a las obtenidas en diodos con corrientes de saturación altas (barreras pequeñas). En el caso de las uniones de TiO<sub>2</sub>, el comportamiento resistivo en oscuridad contrasta con la fotocorriente observada preferencialmente a una polarización (Figura 3.12 (a)). En los crecimientos de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en condiciones de oscuridad sobre TiO<sub>2</sub> hidrofóbico, se esperaría que la película de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fuera discontinua y la película de TiO<sub>2</sub> más delgada, mientras que los depósitos en superficies hidrofílicas se caracterizarían por tener una mayor continuidad en la unión de los dos materiales. Por la presencia en estos sistemas de fotocorriente a polarizaciones positivas y negativas (Figura 3.13 (a-b)), se puede decir que el transporte de portadores fotogenerados es más eficiente para una clase de portador, lo que incluye la posibilidad de que haya dos caminos independientes en el transporte de portadores. El mayor depósito de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ocasionado por el crecimiento fotoacelerado sobre superficies hidrofílicas e hidrofóbicas de TiO<sub>2</sub> es irrelevante en términos de la unión, ya que el transporte es debido al TiO<sub>2</sub>. Debido a la mayor conectividad y cristalinidad (como se observó en rayos-X) que existe entre las fases de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> si éste es hidrofílico, presenta mayor fotocorriente y por lo tanto una mayor conductividad (tabla 3.4) comparado con el Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado sobre TiO<sub>2</sub> hidrofóbico (Figuras 3.13 (c)).

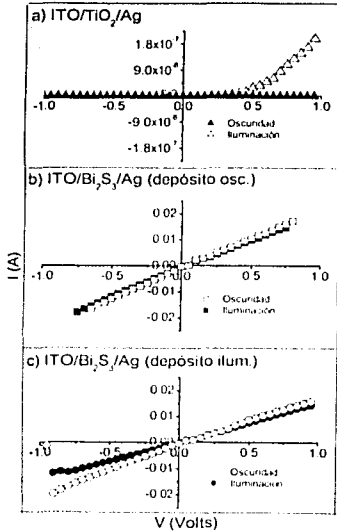


Figura 3.12

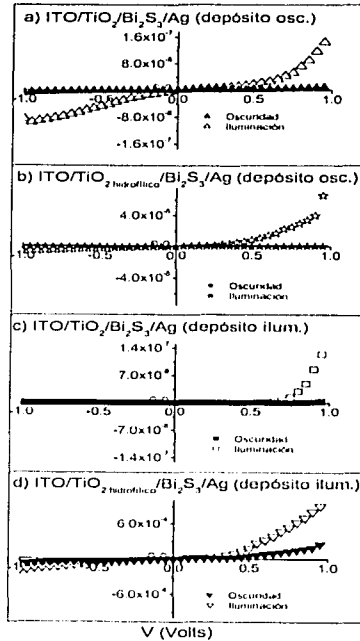


Figura 3.13

Figura 3.12 Curvas de Corriente contra Voltaje (voltaje aplicado 1V). a) ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag, b) ITO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag depositado en oscuridad, c) ITO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag depositado en iluminación. El área de medición fue de aproximadamente 0.01 cm<sup>2</sup>.

Figura 3.13 Curvas de Corriente contra Voltaje (voltaje aplicado 1V). a) y c) Curvas I-V ITO/TiO<sub>2</sub> hidrofilico/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag depositado en oscuridad e iluminación respectivamente, b) y d) Curvas I-V ITO/TiO<sub>2 hidrofilico</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag depositado en oscuridad e iluminación respectivamente. El área de medición fue de aproximadamente 0.01 cm<sup>2</sup>.

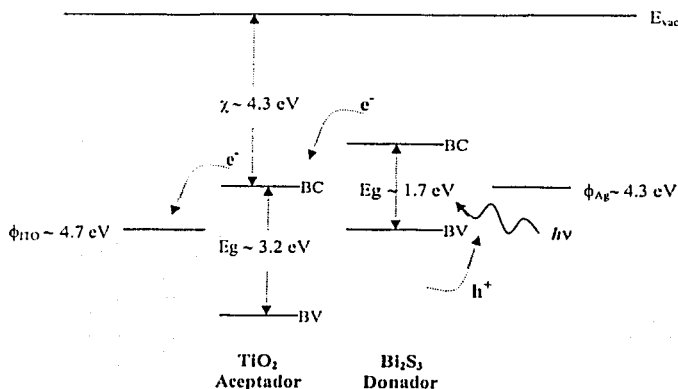
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Tabla 3.4 Densidad de corriente y Factor de rectificación en oscuridad e iluminación a 1 V de las heterouniones sobre sustrato ITO, considerando el área de  $0.01 \text{ cm}^2$ .

HETEROUNION	Densidad de Corriente en oscuridad ( $\text{A/cm}^2$ )	Factor de rectificación en oscuridad ( $F_R$ )	Densidad de Corriente en iluminación ( $\text{A/cm}^2$ )	Factor de rectificación en iluminación ( $F_R$ )
$\text{TiO}_2$	$5.0 \times 10^{-9}$	3	$1.9 \times 10^{-5}$	108
$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. oscuridad.)	$9.0 \times 10^{-7}$	1	$1.4 \times 10^{-5}$	1
$\text{TiO}_2$ hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. oscuridad)	$4.2 \times 10^{-5}$	3	$6.5 \times 10^{-3}$	10
$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. ilum.)	$2.5 \times 10^{-7}$	26	$1.2 \times 10^{-5}$	181
$\text{TiO}_2$ hidrofílico/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (dep. ilum.)	$2.4 \times 10^{-2}$	3	$9.0 \times 10^{-2}$	5

En el esquema 3.3 se presenta un diagrama del posicionamiento de bandas propuesto para ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ , el cual determina que el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es el donador y el  $\text{TiO}_2$  es el aceptador.

Esquema 3.3 Diagrama de bandas de la heterounión ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ .

## CAPÍTULO IV

## UNIONES DONADORAS/ACEPTADORAS A PARTIR DE MATERIALES ORGÁNICOS

En este capítulo se presentan los resultados de las heterouniones donador/aceptador de materiales orgánicos tales como el fullereno ( $C_{60}$ ) y fulerenol ( $C_{60}(OH)_{24-28}$ ) depositado sobre películas de P3OT (poli-3 octil tiofeno), polietilendioxitiofeno combinado con el plastificante poliestirensulfonato (PEDOT/PSS definido como Baytron P) y polianilina (PANI). Mediante la caracterización óptica y eléctrica nos permitirán determinar cual de las uniones donador/aceptador es promisorio para aplicaciones en celdas fotovoltaicas.

4.1 Materiales de P3OT/ $C_{60}$ .

## 4.1.1 Caracterización Eléctrica.

Los resultados de sistemas multicapa ITO/P3OT/Ag y ITO/P3OT/ $C_{60}$ /Ag se muestran en la Figura 4.1 (a) y 4.1 (b), respectivamente. En general, las curvas obtenidas indican un material resistivo y sin barreras apreciables entre las uniones. La adición del fullereno a la película de P3OT ocasiona que la corriente caiga dos órdenes de magnitud y que el carácter óhmico se haga claramente evidente debido a la interfase P3OT/ $C_{60}$ .

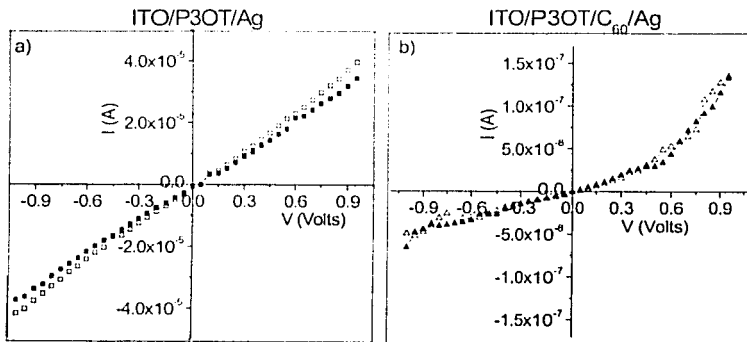


Figura 4.1 Curvas de corriente contra voltaje a) ITO/P3OT/Ag y b) ITO/P3OT/ $C_{60}$ /Ag. El voltaje aplicado fue de 1V y un área de 0.01  $cm^2$ .

El comportamiento rectificante del sistema ITO/P3OT/ $C_{60}$ /Ag se nota también en las curvas de capacitancia-voltaje presentadas en la Figura 4.2. La capacitancia se midió a frecuencias de 2 kHz en el sistema ITO/P3OT/Ag y 400 Hz en el sistema ITO/P3OT/ $C_{60}$ /Ag. Se observa que el fullereno aumenta la capacitancia del sistema

multicapa. Cabe enfatizar que las diferentes frecuencias son sensibles a procesos que se llevan a cabo a diferente velocidad. Esto es, si los procesos de carga/descarga son rápidos se notarán a frecuencias altas, pero serán filtrados a frecuencias bajas. Por el contrario, los procesos lentos serán filtrados a frecuencias altas y sólo se notarán a bajas frecuencias. También dependerá de la frecuencia que se noten/filtren procesos que tienen lugar simultáneamente o en paralelo. Tomando en cuenta todo esto, en los sistemas estudiados se intentó hacer las mediciones de la manera más congruente posible. Se buscó siempre la mínima frecuencia, pero fue la resistividad de las muestras la que fijó este parámetro (muestras muy resistivas obligaron a usar frecuencia mayores). Lo que se presenta es lo mejor de un sin número de intentos en un sistema de medición que deberá de optimizarse en futuros trabajos.

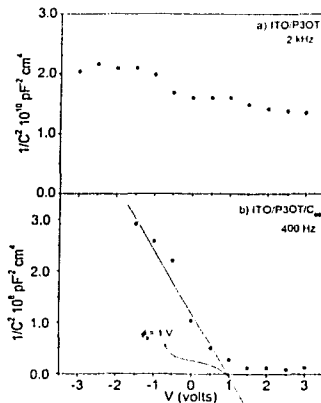


Figura 4.2 Variación de la capacitancia con respecto al voltaje a frecuencia de 2 kHz para el ITO/P3OT/Ag (a) y 400 Hz para el ITO/P3OT/C<sub>60</sub>/Ag (b), el área de medición fue similar en las dos muestras 0.01 cm<sup>2</sup>.

A pesar del comportamiento rectificante de la unión donadora/acceptadora entre el P3OT y el fullereno, se presentó muy poca fotocorriente del sistema multicapa. Tal parece que la transferencia de carga fotoinducida de las uniones donadoras/acceptadoras no logra colectarse en los electrodos.

La revisión de la literatura indica que las uniones donadoras/acceptadoras a partir de politiofenos y fullereno tienen la desventaja de que la compatibilidad de los materiales no es buena. Las fases tienden a segregarse a altas concentraciones de fullereno. El uso de plastificantes y/o la funcionalización del fullereno se han sugerido como estrategias para aumentar la compatibilidad de ambos componentes. Ambas se reportan en las secciones siguientes.

## 4.2 Materiales de Baytron P/C<sub>60</sub> (OH)<sub>24-28</sub>.

La tendencia del politiofeno a aglomerarse se minimiza por la adición de polímeros voluminosos que eviten su cristalización, lo hagan más suave y soluble. El compuesto conocido como Baytron P, es la combinación de politiofeno con el plastificante PSS (poliestirensulfonato). A diferencia con el poli-3-octil-tiofeno (P3OT), el Baytron P es soluble en agua, puesto que la solubilidad la da el polímero sulfonado que lo entrecruza.

### 4.2.1 Caracterización Óptica.

La elaboración de uniones donadoras/aceptadoras con materiales orgánicos implicó seleccionar los rangos adecuados de concentración de las dos fases. Para ello se escogió la técnica de espectrofotometría UV-VIS, misma que se manejó en el análisis de los sistemas en solución y en película.

Las curvas de absorbancia de soluciones acuosas de Baytron P a diferentes diluciones se muestran en la Figura 4.3. Se puede observar que la absorbancia de este polímero se encuentra en el infrarrojo (900 a 2000 nm) y disminuye sensiblemente a diluciones mayores de 1:100. La Figura 4.4 muestra la transmitancia del Baytron P a diluciones menores (de 1:1 hasta 1:9), la reflectancia de estas películas son presentadas en el apéndice C, mostrando que las pérdidas por reflexión son casi nulas. Este grupo de curvas permitió determinar que la dilución 1:8 es adecuada para hacer el estudio de sistemas de Baytron P/Fuleroeno, ya que soluciones más concentradas harían más difícil estudiar ópticamente el segundo componente.

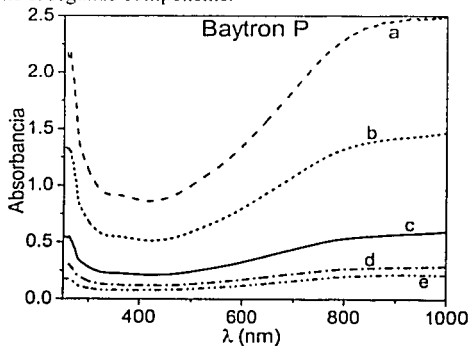


Figura 4.3 Absorción del Baytron P con diferentes diluciones de agua. a) Relación 1:25, b) 1:50, c) 1:100, d) 1:250, e) 1:400.

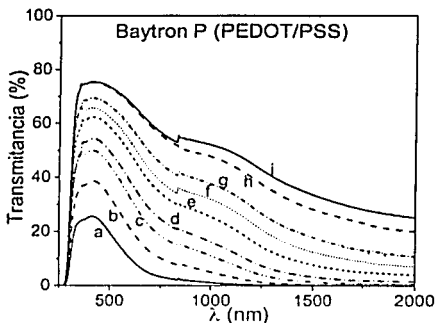


Figura 4.4 Transmitancia de las películas de Baytron P preparadas de soluciones a diferentes diluciones a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4, e) 1:5, f) 1:6, g) 1:7, h) 1:8, i) 1:9.

En la Figura 4.5 se puede apreciar las zonas de absorción del Baytron P y fullereno en solución. La absorción del fullereno es amplia con el máximo a 240 nm (Figura 4.5(a)). Por el contrario, la absorción de soluciones de Baytron con dilución 1:50 no es importante arriba de 250 nm (curva f de la Figura 4.5 (b)). La adición de alícuotas de fullereno a esta solución incrementa la absorción en el visible, particularmente en la región de 250 a 400 nm (Figura 4.5 (b-c)).

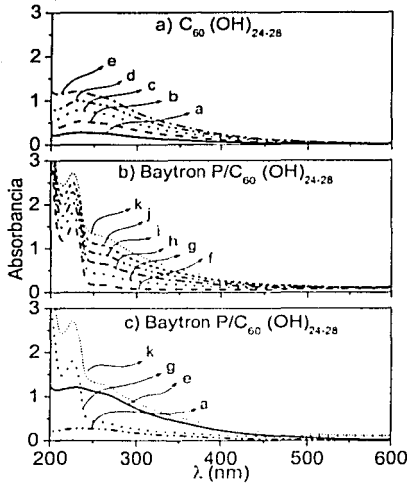


Figura 4.5 Absorción de la solución de Baytron P (1:400) a diferentes concentraciones de Fulerenol, a)  $2.83 \times 10^{-5}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , b)  $5.67 \times 10^{-5}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , c)  $8.51 \times 10^{-5}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , d)  $1.13 \times 10^{-4}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , e)  $2.55 \times 10^{-4}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , f) Baytron P (1:400) g) Baytron P/2.83  $\times 10^{-5}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , h) Baytron P/ 5.67  $\times 10^{-5}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , i) Baytron P/8.51  $\times 10^{-5}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , j) Baytron P/1.13  $\times 10^{-4}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ , k) Baytron P/2.55  $\times 10^{-4}$  M  $C_{60}(OH)_{24-28}$ .

El comportamiento óptico de los componentes en solución, se compara al obtenido en forma de película. Por lo observado en la Figura 4.6 (a), a  $\lambda$  menores a 800 nm las películas elaboradas con fulerenol  $2.58 \times 10^{-3}$  M tienen una absorbancia mayor que las películas elaboradas con Baytron P (1:50). Con soluciones más concentradas de Baytron P (1:8), la absorbancia de las películas de fulerenol es mayor a  $\lambda$  menores a 600 nm. El efecto de incorporar los componentes en forma de emulsión o capas sucesivas (multicapa), se compara para las dos diluciones de Baytron P. La Figura 4.6 (b) reporta las curvas de las películas basadas en Baytron (1:8) y la Figura 4.6 (c) las elaboradas a partir de Baytron (1:50) sobre sustratos de vidrio. Es interesante observar que a longitudes de onda superiores a 600-800 nm el comportamiento de los sistemas Baytron P/Fulerenol está acotado por las propiedades ópticas de los componentes individuales, con los sistemas en emulsión más cercanos a la curva del fulerenol, y los sistemas multicapa a la del polímero. En la región de  $\lambda$  menor a 600-800 nm, los sistemas en emulsión están determinados por el componente fulerenol, pero los sistemas multicapa se desvían sensiblemente de la curva de cualquiera de los componentes. Son mucho más opacos que las películas de Baytron P y fulerenol, sugiriendo que ambos componentes son responsables de la absorción en esta zona. Este

sistema *tándem* resulta más eficiente en términos de absorber el espectro de fotones de la lámpara.

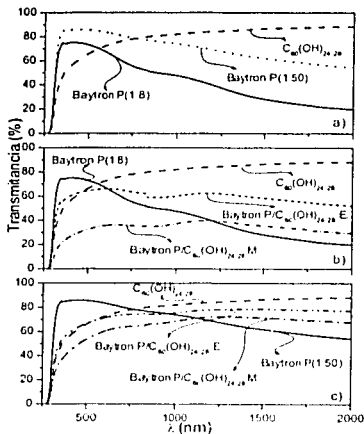


Figura 4.6 Transmittancia de las películas de Baytron P con dilución de 1:8 y 1:50 con fulerenol ( $2.58 \times 10^{-3}$  M) (deposito por goteo), en emulsión (E) y multicapa (M), sobre sustratos de vidrio.

Para tener una idea más cuantitativa del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de las películas de Baytron P, se midieron sus espesores ( $d$ ). Por ser materiales suaves y con mucha rugosidad, la medición se realizó de forma manual y por computadora, en áreas cercanas a donde se realizaría la caracterización eléctrica/óptica. Las dos mediciones siguieron la misma tendencia y la diferencia de espesores fue muy pequeña. En la Figura 4.7 se muestra como el espesor de la película de Baytron P disminuye en función del grado de dilución. La disminución es más rápida en las primeras diluciones (hasta 1:5) y parece alcanzar un valor asintótico de 300 nm a diluciones mayores. Tomando en cuenta estos valores, la Tabla 4.1 reporta el coeficiente de absorción (a 430 nm) considerando las pérdidas por reflexión (gráficas en el apéndice C) de las películas de Baytron con diferente grado de dilución.

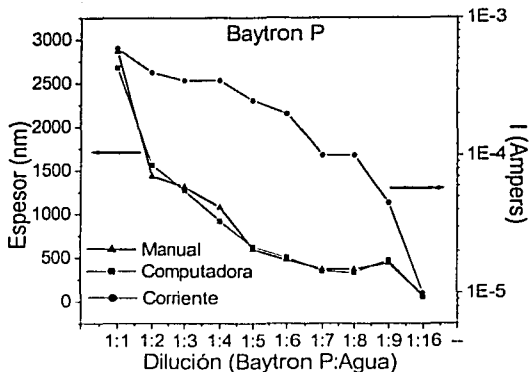


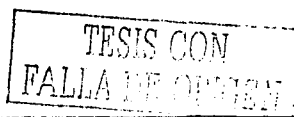
Figura 4.7 Variación del espesor y corriente a 10 V en función de las diluciones de Baytron P.

Tabla 4.1 Coeficiente de absorción a 430 nm de las películas del Baytron P a diferentes diluciones.

Dilución Baytron P: Agua	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )
1:1	4.6 x 10 <sup>3</sup>
1:2	6.9 x 10 <sup>3</sup>
1:3	4.0 x 10 <sup>3</sup>
1:4	5.8 x 10 <sup>3</sup>
1:5	6.8 x 10 <sup>3</sup>
1:6	7.5 x 10 <sup>3</sup>
1:7	8.5 x 10 <sup>3</sup>
1:8	5.7 x 10 <sup>3</sup>
1:9	4.9 x 10 <sup>3</sup>

#### 4.2.2 Caracterización eléctrica.

La resistividad de las películas se determinó de mediciones coplanares similares a las descritas en la sección 3.3. Las películas poliméricas depositadas en sustratos de vidrio y con electrodos paralelos de pintura de plata se caracterizaron de forma estática aplicando una diferencia de potencial de 10 V entre ambos electrodos. Como era de esperarse, la corriente en oscuridad disminuye con la dilución del polímero, siguiendo la tendencia mostrada por el espesor de la película (a menor espesor, menor corriente). Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran la tendencia de la resistencia de cuadro (R) y de la conductividad eléctrica del polímero en función de su espesor (dilución). En el rango de espesores de 500 a 3000 nm, la resistencia de cuadro es poco sensible al espesor, disminuyendo a medida que el espesor aumenta. Por el contrario, a espesores menores de 500 nm, la resistencia de cuadro aumenta abruptamente, sugiriendo que a estas concentraciones la microestructura de las películas es determinante en el transporte eléctrico. Esto es, aunque las diferentes diluciones reporten el mismo espesor, la continuidad de la película es diferente, ya que la





densidad de fibras conductoras es insuficiente y dependerá de su ordenamiento el que haya continuidad entre los electrodos (ruptura del régimen de percolación). Otra observación importante es que la normalización de la resistencia de cuadro con el espesor de las películas no lleva a un único valor de conductividad ( $\sigma = 1/(d \times R_c)$ ), ni siquiera en el régimen en donde el transporte eléctrico está bien definido (espesores de película arriba de 500 nm). Esto sugiere que no todo el bulto de la película está involucrado de la misma manera en el transporte de portadores, sino que existen zonas de mayor resistividad. De acuerdo con la Figura 4.9, podemos decir que la conductividad del Baytron P tiene un valor promedio de 0.20 a 0.35 ( $\Omega\text{-cm}$ )<sup>-1</sup>, y esto de alguna manera refleja la heterogeneidad de la película, misma que depende tanto de la interacción sustrato/polímero, como de la técnica de depósito empleada.

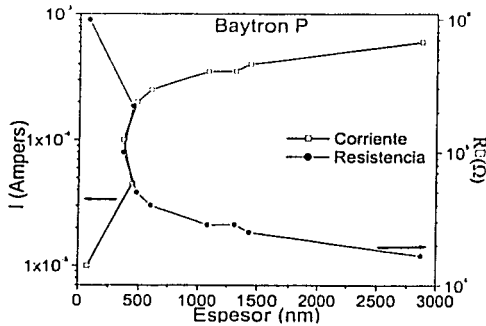


Figura 4.8 Variación de la corriente y de la resistencia de cuadro a 10 V en función del espesor de las películas de Baytron P.

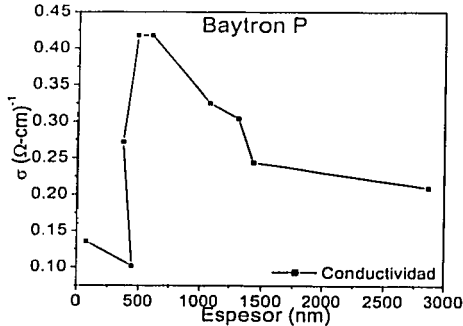


Figura 4.9 Variación de la conductividad en función del espesor de las películas de Baytron P.

Con respecto a la fotorespuesta, las películas elaboradas con Baytron P reportan corrientes en oscuridad de  $2 \times 10^{-6}$  A corrientes en iluminación de  $9 \times 10^{-7}$  A (Figura 4.10 (a)). Esto puede deberse al bajo coeficiente de absorción del polímero en la zona de interés (visible), pero también a la ausencia de sitios que obliguen a la disociación de excitones y separación de carga (ver Capítulo 1/Sección 1.3.3).

Cabe hacer notar que el comportamiento registrado en la Figura 4.10 es extraño. A estas diluciones, la película es tan delgada que tiende a disolver y mezclarse con los electrodos de pintura de plata causando corto circuito. El registro de la respuesta I-V con electrodos de estaño a presión es lo que se muestra en la Figura 4.10. El comportamiento óhmico esperado está altamente distorsionado, principalmente en las películas sobre sustratos de vidrio. También es interesante que la curva en iluminación reporte menos corriente que la curva en oscuridad. Aparentemente el campo eléctrico generado por los portadores fotogenerados crea una barrera en el transporte eléctrico. La reducción de la corriente con iluminación ha sido reportada para politiofenos, en donde se observó que la fotogeneración de electrones ocasiona la reducción del polímero, y por consiguiente la disminución de su conductividad (el politiofeno oxidado es conductor, reducido es aislante). Diluciones de Baytron inferiores a 1:20 no presentaron esta problemática comentada, por lo que se evitó trabajar a diluciones mayores de 1:16.

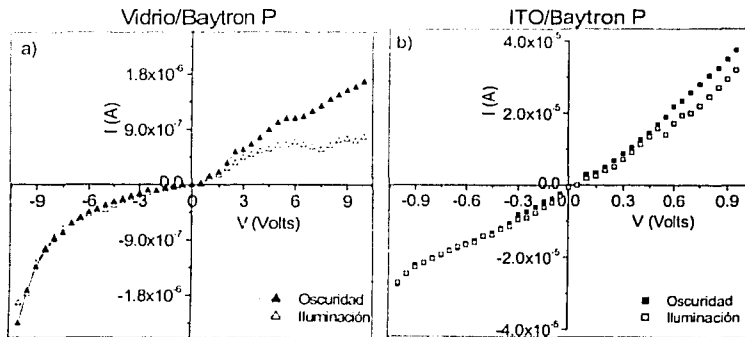


Figura 4.10 Curvas I-V (a) coplanares (área de  $0.25 \text{ cm}^2$  a  $10 \text{ V}$ ) y (b) verticales (área  $0.01 \text{ cm}^2$  a  $1 \text{ V}$ ) del Baytron P (1:10) obtenidos utilizando contactos de estaño a presión.

La presencia de fulerenol en la película de Baytron puede contribuir de tres formas a la generación de fotocorriente: 1) puede aumentar el coeficiente de absorción en la zona del visible, 2) puede separar los portadores de carga (electrón-hueco) generados por la disociación de excitones debido a campos eléctricos locales, 3) puede evitar la recombinación de portadores al propiciar el transporte preferencial de los huecos en la fase polimérica, y de los electrones en la fase formada por las moléculas de fulerenol.

Por otro lado, la Figura 4.11 muestra los espectros de fotorepuesta característicos de películas de fulerenol elaboradas por goteo / evaporación. La fotorepuesta de la película de fulerenol es extremadamente pequeña y muestra las características propias de sistemas lentos, donde el transporte está determinado por la concentración de moléculas de fulerenol. Se muestran las respuestas de películas secadas a temperatura ambiente, así como de películas sometidas a tratamientos térmicos en aire de 70 °C. Esto último parece beneficiar la corriente en oscuridad y la fotorepuesta de las películas.

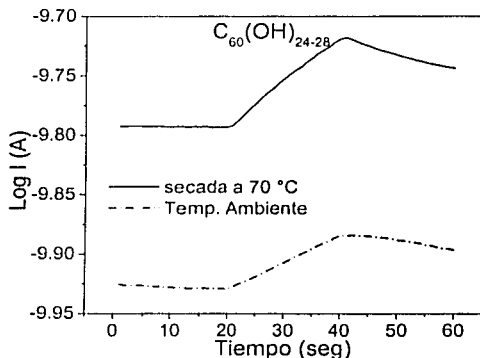


Figura 4.11 Fotorepuesta a 10 V y un área de 0.25 cm<sup>2</sup> del fulerenol a temperatura ambiente y secada a 70 °C en aire.

La adición de un componente tan resistivo en la película de Baytron P hace dudar de sus posibles beneficios, aún cuando la resistividad del mismo es debida a la pobre microestructura de la película (moléculas de fulerenol muy separadas). En la Figura 4.12 se muestran las curvas I-V de los sistemas compuestos en emulsión (a) y multicapa (b) de Baytron P (1:8) / Fulerenol ( $2.58 \times 10^{-3}$  M). En ambas figuras se reporta la corriente en oscuridad y en iluminación, y se compara la respuesta de películas sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Para facilitar la comparación, se muestran también las curvas de los componentes por separado, corrigiendo por la dilución adicional que causa el segundo componente en el sistema compuesto. En ambas figuras se puede observar la resistividad del fulerenol, debida principalmente a la tendencia de las moléculas de fulereno y fulerenol a aglomerarse, creando películas discontinuas. Aún así, cuando se combina con el Baytron P, su acción es beneficiosa en los sistemas en emulsión con y sin tratamiento térmico. Esto es, la Figura 4.12 (a) reporta mayor corriente en oscuridad e iluminación en los sistemas compuestos que en el polímero sin diluir. Se observa también que existe mayor corriente en oscuridad para la película sin tratamiento térmico, pero el coeficiente de fotosensibilidad, definido como la relación de la corriente generada por los portadores fotogenerados entre la corriente en oscuridad [ $S = (I_{lum} - I_{osc}) / I_{osc}$ ], es mayor en la película horneada.

El análisis de la Figura 4.12 (b) indica también un efecto benéfico del fulerenol en el sistema multicapa, pero únicamente en el caso de películas sin tratamiento térmico. Los cambios morfológicos observados en las películas sometidas a tratamientos térmicos ayudan a entender por qué el sistema en emulsión se beneficia del horno, mientras que el sistema multicapa se deteriora. Se conoce por la literatura que las uniones donadoras/aceptadoras requieren de la segregación nanoscópica de las fases para que se maximice la interfaz polímero/fulereno. Por otro lado, también debe de haber continuidad entre cada fase y su electrodo colector. En el sistema en emulsión, parecería que el tratamiento térmico propicia un mínimo de segregación de manera que la continuidad con los electrodos se logre con mayor facilidad. Ahora bien, el sistema multicapa es de hecho un sistema segregado, con buena continuidad en las respectivas fases, y el tratamiento térmico tiene la tendencia de convertirlo en un sistema en emulsión, con corrientes en el orden de las observadas para aquellos sistemas. La mayor corriente en oscuridad y bajo iluminación de los sistemas multicapa es un efecto combinado de mejor transporte, colección, así como mayor absorción de fotones debido al efecto tándem observado en la caracterización óptica.

En resumen, el análisis de la Figura 4.12 permite concluir que los sistemas multicapa son mejores que las películas obtenidas de los sistemas en emulsión, y que no es conveniente someterlos a tratamientos térmicos para eliminar los solventes.

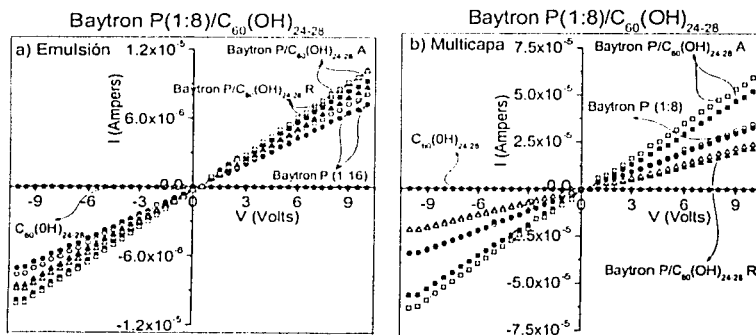


Figura 4.12 Curvas corriente-voltaje de películas formadas de Baytron P a una dilución de (1:8) con fulerenol ( $2.58 \times 10^{-3}$  M) sobre sustrato vidrio: a) sistema en emulsión; b) sistema multicapa. Películas sin tratamiento térmico (A) y sometidas a  $70^\circ\text{C}$  (R). Símbolos sólidos y vacíos son mediciones en oscuridad e iluminación, respectivamente. Área de medición de  $0.25 \text{ cm}^2$  a 10 V.

Para acotar los límites de concentración del polímero, se comparó también la respuesta eléctrica de sistemas compuestos basados en soluciones de Baytron más diluidas. La Figura 4.13 muestra las curvas I-V de películas compuestas obtenidas con soluciones de

Baytron P (1:50), tanto en emulsión (a) como multicapa (b), horneadas y sin hornear. Debido a que probablemente se rebasó el límite de percolación del polímero, la dilución por un factor de 6 ocasionó una disminución aún mayor en la corriente. Por la similitud de las curvas del sistema compuesto en emulsión y el propio polímero, se infiere que el aumento en la corriente en las películas horneadas es más un efecto de compactación de la película (eliminación de agua), que de segregación de fases. La compactación de la película explica que en los sistemas multicapa de la Figura 4.13 (b) tanto las películas sin tratamiento térmico como las horneadas, reporten mayor corriente en oscuridad que la película de Baytron. Apparently el efecto benéfico del fullereno debe ser determinado del análisis de la fotocorriente más que de la corriente en oscuridad. Así, la poca o nula fotocorriente del sistema multicapa sometido a horneado indica que en este sistema la compactación de la película dominó. Por otro lado, en los sistemas multicapa sin hornear y/o los sistemas en emulsión horneados, la presencia del fullereno fue importante en el aumento tanto de corriente como fotocorriente.

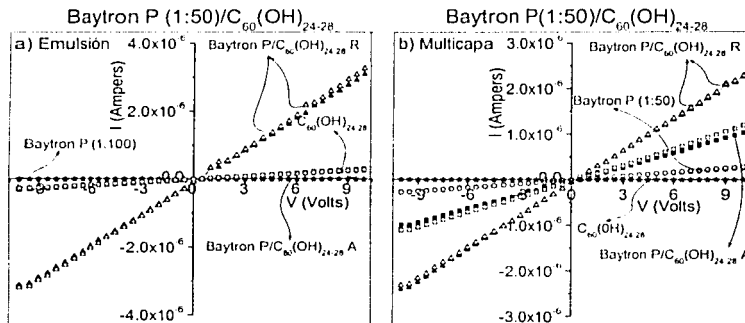


Figura 4.13 Curvas corriente-voltaje de películas formadas de Baytron P a una dilución de (1:50) con fullereno ( $2.58 \times 10^{-3}$  M) sobre sustratos de vidrio, para un sistema en: a) emulsión y b) multicapa. Películas secadas a temperatura ambiente (A) y a  $70^\circ\text{C}$  (R), depositados por goteo. Símbolos sólidos y vacíos son mediciones bajo oscuridad y en iluminación, respectivamente. Área de medición de  $0.25\text{ cm}^2$  a  $10\text{ V}$ .

Tabla 4.2 Corriente de saturación y resistencia de cuadro de las películas de Baytron P (1:8 y 1:50) con fulereno del sistema Multicapa y de emulsión, sin tratamiento térmico (A) y sometidas a 70°C (R), depositados sobre sustratos de vidrio. Considerando un área de 0.25 cm<sup>2</sup> entre electrodos de plata.

HETEROUNIONES	I <sub>sat</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>cuadro, osc</sub> (Ω)	I <sub>lum</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>cuadro, lum</sub> (Ω)
C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub>	6.1 x 10 <sup>-10</sup>	6.5 x 10 <sup>10</sup>	8.5 x 10 <sup>-10</sup>	4.6 x 10 <sup>10</sup>
Baytron P (1:8) Multicapa	1.2 x 10 <sup>-4</sup>	3.1 x 10 <sup>5</sup>	1.3 x 10 <sup>-4</sup>	2.9 x 10 <sup>5</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (A)	2.0 x 10 <sup>-4</sup>	1.9 x 10 <sup>5</sup>	2.3 x 10 <sup>-4</sup>	1.6 x 10 <sup>5</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (R)	8.4 x 10 <sup>-5</sup>	4.7 x 10 <sup>5</sup>	9.2 x 10 <sup>-5</sup>	4.3 x 10 <sup>5</sup>
Baytron P (1:50) Multicapa	1.0 x 10 <sup>-6</sup>	3.8 x 10 <sup>7</sup>	1.0 x 10 <sup>-6</sup>	3.7 x 10 <sup>7</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (A)	4.0 x 10 <sup>-6</sup>	1.0 x 10 <sup>7</sup>	4.8 x 10 <sup>-6</sup>	8.3 x 10 <sup>6</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (R)	8.8 x 10 <sup>-6</sup>	4.5 x 10 <sup>6</sup>	8.8 x 10 <sup>-6</sup>	4.5 x 10 <sup>6</sup>
Baytron P (1:16) Emulsión	2.8 x 10 <sup>-5</sup>	1.3 x 10 <sup>6</sup>	3.2 x 10 <sup>-5</sup>	1.2 x 10 <sup>6</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (A)	3.7 x 10 <sup>-5</sup>	1.0 x 10 <sup>6</sup>	4.0 x 10 <sup>-5</sup>	9.8 x 10 <sup>5</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (R)	3.4 x 10 <sup>-5</sup>	1.1 x 10 <sup>6</sup>	4.0 x 10 <sup>-5</sup>	9.8 x 10 <sup>5</sup>
Baytron P (1:100) Emulsión	1.0 x 10 <sup>-6</sup>	3.7 x 10 <sup>7</sup>	1.1 x 10 <sup>-6</sup>	3.5 x 10 <sup>7</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (A)	1.1 x 10 <sup>-6</sup>	3.5 x 10 <sup>7</sup>	1.2 x 10 <sup>-6</sup>	3.3 x 10 <sup>7</sup>
Baytron P/C <sub>60</sub> (OH) <sub>24-28</sub> (R)	1.2 x 10 <sup>-5</sup>	3.2 x 10 <sup>6</sup>	1.3 x 10 <sup>-5</sup>	3.0 x 10 <sup>6</sup>

Nota: Cabe mencionar que las películas del sistema en emulsión se compararon con las películas de Baytron P de doble dilución para corregir el factor de dilución.

#### 4.3 Materiales de Baytron P/C<sub>60</sub>.

Los cambios observados en las propiedades ópticas y eléctricas de los sistemas compuestos a partir de fulereno, hacen dudar de la conveniencia de trabajar con el fulereno hidroxilado. El costo del material hidroxilado es muy superior al del fulereno. Su ventaja se percibía en el hecho de que los grupos hidroxilos podrían favorecer una mayor interacción con el polímero o con el electrodo colector. Esto resultaría en una mayor miscibilidad entre las fases, que traería como consecuencia una mayor interfase donadora/aceptadora, así como una mayor adherencia con el sustrato conductor, garantizando con este último un contacto más íntimo y óhmico.

Los resultados de los sistemas compuestos a partir de fulereno se compararon con los resultados de sistemas análogos basados en fulereno. Cabe hacer notar que la miscibilidad del fulereno es inferior a la de su contraparte hidroxilada. El fulereno es una esfera de carbonos altamente hidrofóbica, mientras que la presencia de más de 20 hidroxilos en el fulereno lo hace un material hidrofílico. La disolución del fulereno se logra únicamente en medios apróticos como el tolueno, hexano, por lo que no es posible realizar las emulsiones con el Baytron P ya que éste es soluble en agua. Las siguientes secciones contienen los resultados de los sistemas multicapa Baytron P/fulereno.

### 4.3.1 Caracterización Óptica.

La absorción óptica del fullereno se encuentra principalmente en el rango de 300 a 400 nm, aunque existe una pequeña absorción en el visible, muy ancha y con pico en los 325 nm (Figura 4.14). A concentraciones mayores de  $1.13 \times 10^{-4}$  M, se observa la saturación del pico principal de absorción.

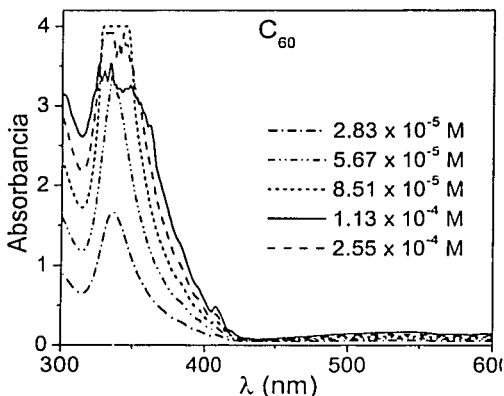


Figura 4.14 Absorción del  $C_{60}$  en tolueno a diferentes concentraciones.

La elaboración de multicapas de Baytron/fullereno se hizo con soluciones de fullereno  $2.58 \times 10^{-3}$  M y tomando alícuotas de 25  $\mu$ l. El Baytron se depositó por autoensamblado, esto es, la película que se forma durante la inmersión de sustratos en soluciones de Baytron por tiempos predeterminados. La concentración de la película de Baytron que se forma por autoensamblado se calculó de la comparación con el espectro de absorbancia de la película de Baytron formada por goteo/evaporación, en donde se conoce exactamente el volumen y concentración del Baytron, así como el área geométrica cubierta por la gota depositada. De manera aproximada se puede decir que sólo un 10% de la concentración de Baytron en solución se deposita por autoensamblado.

El cambio en la manera de depositar el Baytron se debió a la necesidad de mayor área. A diferencia de lo que sucede con el fullereno, la incompatibilidad del carácter hidrofílico del Baytron y el hidrofóbico de la solución fullereno/tolueno, hace que las gotas de éste cubran una mayor área. El área que ocupa por la adición consecutiva de dos gotas de 25  $\mu$ l del fullereno en un vidrio sin limpiar es de 113  $mm^2$ , quedando un área bien definida. En un vidrio limpio, donde la grasa con carácter hidrofóbico se ha eliminado, el área cubierta es de 200  $mm^2$ . Sobre Baytron P, el área cubierta es similar a esta última.

De la Figura 4.15 se puede observar que el efecto que causa el depósito de fulereno sobre Baytron es disminuir la transmitancia de la película compuesta. No hay cambios aparentes en la forma de la curva, aunque se nota una disminución mayor en la zona de 500 -750 nm. Tampoco hay corrimientos apreciables en el umbral de absorción (límite superior) del sistema compuesto, ni es la disminución en transmitancia proporcional a la cantidad de fulereno añadido. Esto se explica por el carácter hidrofóbico del fulereno, mismo que una vez que llena las microcavidades del polímero en los primeros 50  $\mu\text{l}$ , tiende a acumularse en las orillas (posteriores alicuotas).

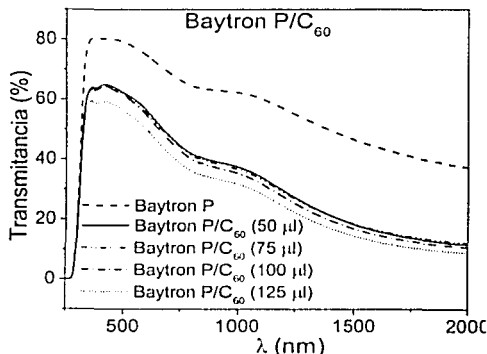


Figura 4.15 Transmitancia de películas multicapa de Baytron P depositado por autoensamble con fulerenol depositado por goteo sobre sustratos de vidrio.

En la Figura 4.16 se compara la respuesta óptica de sistemas compuestos multicapa basados en fulereno y en fulerenol. De la comparación de las curvas (f) y (g) se puede apreciar la mayor transmitancia del depósito de fulerenol. También podemos observar de las curvas (d) y (e) como el Baytron puro depositado por autoensamble su transmitancia es como si se hubiese diluido con un factor de 1:10. Podemos observar que al depositarle el fulereno la transmitancia máxima baja a 62 %. Mientras que cuando se le agrega el fulerenol la transmitancia incrementa.



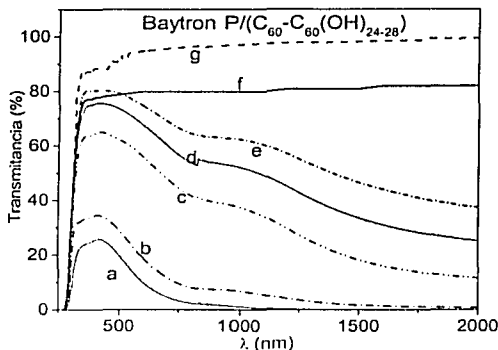


Figura 4.16 Comparación de los sistemas multicapa Baytron P (por autoensamble)/fulereno y Baytron P (por goteo)/fulerenol. a) Baytron P (por goteo); b) Baytron P (por goteo)/ $C_{60}(OH)_{24-28}$  ( $2.58 \times 10^{-3}$  M); c) Baytron P (por autoensamble)/ $C_{60}$  ( $2.58 \times 10^{-3}$  M); d) Baytron P (1:9 por goteo); e) Baytron P (autoensamble); f)  $C_{60}$  ( $2.58 \times 10^{-3}$  M); g)  $C_{60}(OH)_{24-28}$  ( $2.58 \times 10^{-3}$  M).

#### 4.3.2. Caracterización Eléctrica.

En la Figura 4.17 se muestran las curvas I-V de las películas sobre vidrio: fullereno, Baytron P (autoensamblado) y el sistema multicapa Baytron P (a.e.)/ fullereno. La respuesta del fullereno apenas si se nota, mientras que la curva de la película de Baytron es casi óhmica, con poca fotorespuesta, y muy cercana a la obtenida de diluciones de Baytron P (1:9). Por otro lado, la respuesta en oscuridad del sistema compuesto parece óhmica en el primer cuadrante, aunque ligeramente inferior a la del polímero sin diluir. En el tercer cuadrante es claro el contraste entre la respuesta óhmica del polímero sin diluir y el comportamiento rectificante del sistema compuesto. Esto sugiere la presencia de barreras entre el fullereno/Baytron, o fullereno/plata, además de la heterogeneidad del sistema multicapa. Esto es, idealmente en una medición coplanar ambos contactos son idénticos, por lo que el diodo/resistor del 3<sup>er</sup> cuadrante debiera de observarse también en el 1<sup>er</sup> cuadrante. Sin embargo, por la asimetría de la Figura 4.17, parecen existir diferencias en el ambiente de los electrodos ocasionadas por la diferente concentración de alguno de los componentes. La diferente concentración en ambos electrodos de Baytron/Fulereno se infiere también de la corriente en iluminación. El aumento en fotocorriente es notorio en el primer cuadrante entre 0 y 6 Volts, mientras que en el 3<sup>er</sup> cuadrante se observa un decremento importante en la corriente total con la iluminación, sugiriendo la reducción del polímero tal y como se observa en películas muy delgadas de Baytron. Al comparar los resultados de la Figura 4.17 con los obtenidos para sistemas multicapa de Baytron/fulerenol (Figura 4.12 (b)), se observan diferencias importantes en la corriente en iluminación. Se había comentado con anterioridad que los efectos de la microestructura de la película son

determinantes en la corriente en oscuridad, pero es en la corriente en iluminación donde se nota la influencia del fullereno. De la comparación de ambas figuras, observamos que el orden de magnitud de la corriente en oscuridad es comparable en ambos polímeros y menor en el polímero autoensamblado, correspondiendo a una mayor dilución. La ligera disminución de la corriente en oscuridad del sistema multicapa por la presencia del fullereno se observa también en el fullereno, y se explica en términos de una mayor discontinuidad de la fase polimérica, responsable del transporte eléctrico en oscuridad. Lo que es notorio es la ganancia en fotocorriente y fotosensibilidad del sistema multicapa basado en fullereno, que son muy superiores a las observadas con el fullereno en sistemas multicapas hornados y sin hornear. Esto se explica por la menor electronegatividad del fullereno hidroxilado, ya que es esta la responsable de disociar al excitón y retener a los portadores fotogenerados en diferentes fases (esto es, el hueco en el polímero, el electrón en el fullereno/fullerenol). Ambos efectos redundan en una mayor fotocorriente. El fullereno es menos electronegativo que el fullereno porque la hidroxilación implica la ruptura de dobles enlaces y altera sensiblemente el sistema  $\pi$  del fullereno.

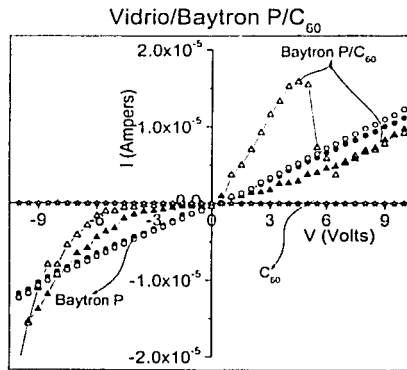


Figura 4.17 Curvas de corriente-voltaje de películas de Baytron P autoensamblado con fullereno sobre sustrato de vidrio a 10 V y un área de  $0.25 \text{ cm}^2$ .

La presencia de comportamientos rectificantes en la medición coplanar puede deberse a barreras entre ambos componentes, o bien, entre los componentes y la plata. En mediciones verticales, los contactos están constituidos por plata e ITO. La función de trabajo de la plata es menor que la del ITO, por lo que el campo eléctrico entre ellos favorece la colección de electrones en la plata y de huecos en el ITO. El comportamiento de películas depositadas sobre ITO se muestra en la Figura 4.18: a) Baytron; b) Baytron/fullereno. La curva I-V de la película de Baytron autoensamblada es similar a la reportada en la Figura 4.10 (b), excepto por el hecho de que la polaridad de los electrodos

está invertida y las corrientes son mucho mayores en la película de Baytron autoensamblada debido a su menor dilución. Esto es, independientemente de la concentración del Baytron y de la ausencia/presencia del contacto de plata, la forma de la curva es la misma. A una cierta polarización la iluminación causa un aumento en la corriente total (disminución de la altura de la barrera entre ITO/Baytron), mientras que en la polarización inversa causa su disminución (recombinación de portadores y/o reducción del polímero). La adición de fulereno disminuye la corriente total por dos órdenes de magnitud, pero auxilia en definir mejor el carácter rectificante de la unión. En el rango de voltajes presentado en la figura ( $< 1\text{ V}$ ), es difícil apreciar el efecto de la iluminación. Aún así, se puede decir que es mayor que el que presenta en sistemas análogo con fulerenol.

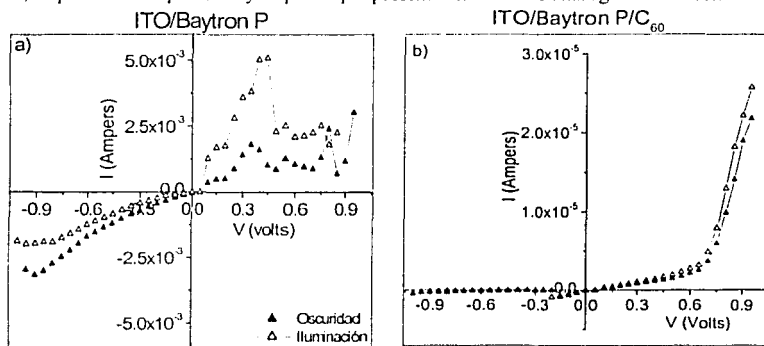


Figura 4.18 Medición de la corriente contra voltaje de las películas del Baytron P con fulereno en un sustrato conductor (ITO). Voltaje aplicado 1V y un área de medición de  $0.01\text{ cm}^2$ .

Los problemas de corto con los contactos de plata presentados por las películas sobre sustratos de ITO hicieron difícil la obtención de curvas I-V en un rango mayor de potencial. Se prefirió entonces realizar mediciones de capacitancia para confirmar el carácter rectificante de los sistemas multicapa basados en fulereno. La Figura 4.19 muestra los resultados para el polímero (a) y para el sistema multicapa (b). La primera se midió a 1 kHz, y la segunda a 100 kHz. Frecuencias comparables o menores no fueron posibles debido a la diferente y gran resistividad de los materiales. Aún así, se aprecia que la capacitancia del sistema multicapa cae más rápidamente con el voltaje aplicado. Apparentemente hay una barrera de  $\sim 4\text{ V}$  en este sistema. Esto no concuerda con los valores reportados en la literatura ( $V_{oc}$  (teórico)  $\sim 1.2\text{ V}$ ,  $V_{oc}$  (experimental)  $\sim 0.6\text{ V}$ ) [47] y hace suponer que a altas frecuencias la respuesta sensada no corresponde a la interfaz PC/fulereno.

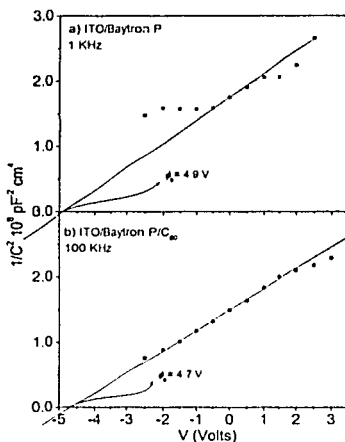


Figura 4.19 Variación de la capacitancia con respecto al voltaje aplicado a una frecuencia de 1kHz para el ITO/Baytron P y 100 kHz para el ITO/Baytron P/C<sub>60</sub>.

La comparación de los dos politiofenos estudiados indica que la capacitancia de la unión P3OT/fulereno (figura 4.2) es un orden de magnitud menor que la del Baytron, con factor de rectificación ( $F_R$ ) dos órdenes de magnitud menor ( $a \pm 1$  V,  $F_R$  (P3OT/F) = 3 vs.  $F_R$  (B/F) = 500) y con corriente de saturación ( $I_s$ ) un orden de magnitud mayor ( $a \pm 1$  V,  $I_s$  (P3OT/F) =  $5 \times 10^{-8}$  A vs.  $I_s$  (B/F) =  $5 \times 10^{-7}$  A). Aún así, la diferencia principal entre ambos polímeros está en la poca/nula fotocorriente de la unión P3OT/F y la fotocorriente de  $\sim 2.5$  mA/cm<sup>2</sup> de la unión B/F. Esta última es muy superior a la reportada en dispositivos fotovoltaicos basados en polímero conductor/fulerenos, en donde los valores reportados no son superiores a los 100  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> [47]. Otra diferencia importante de los politiofenos estudiados es la forma de las curvas de Capacitancia vs. Voltaje. Las curvas de los materiales basados en Baytron corresponden a materiales tipo-n, mientras que las curvas de los sistemas basados en P3OT son típicas de materiales tipo-p. Si asumimos que las diferentes condiciones de medición no son relevantes, el cambio de signo de las curvas indicaría que la barrera está dominada por la interacción ITO/polímero y no tan sólo por la diferencia entre el HOMO del polímero (equivalente a la banda de valencia) y el LUMO del fulereno (equivalente a la banda de conducción).

Los resultados obtenidos con el Baytron P llevaron a la conclusión de que este politiofeno es el de mayor potencial como material fotovoltaico, en el sentido de que tiene buena adherencia con sustratos hidrofílicos, permite darle continuidad a las películas de fulereno y fulerenol (actúa como matriz), reporta mayor fotocorriente y fotosensibilidad en

combinaciones multicapa con estos compuestos, disminuye la barrera que experimentan materiales tipo-p con el ITO, etc.

#### 4.4 Materiales de Polianilina/ $C_{60}$ - $C_{60}(OH)_{24-26}$ .

##### 4.4.1 Caracterización Óptica y Eléctrica.

En el CIE también se ha avanzado substancialmente en la síntesis de polianilina (PANI) y aunque no existen en la literatura uniones donadoras/aceptadoras con aplicaciones fotovoltaicas basadas en este polímero, se quiso conocer su comportamiento. La Figura 4.20 presenta la transmitancia de PANI con  $C_{60}$  y  $C_{60}(OH)_{24-28}$ .

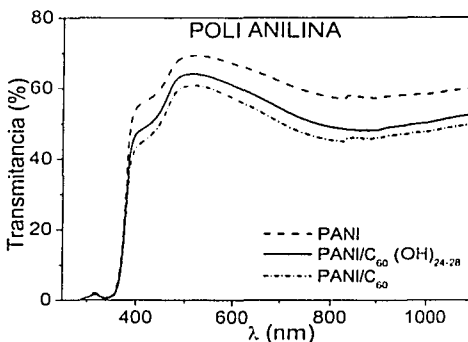


Figura 4.20 Transmitancia de polianilina con fullereno y fullerol.

Lo observado en los espectros de la Figura 4.20 es una disminución mayor en la transmitancia de la película de PANI por la presencia del fullereno. Esto puede correlacionarse con la mayor afinidad y penetración del fullerol en PANI, de manera que en términos relativos el sistema multicapa PANI/fullereno está mejor definido y el fullereno absorbe/dispersa más. También es notorio que el hombro a ~ 500 nm, característico de la forma PANI oxidada, tiende a disminuir y principalmente en el sistema PANI/fullereno.

El comportamiento óptico concuerda con la respuesta eléctrica reportada en la Figura 4.21. La conductividad de la película de PANI disminuye casi un orden de magnitud por la presencia de fullereno y/o fullerol. El decremento es ligeramente mayor para el fullereno. Por otro lado y contrario a lo observado con los politiofenos, particularmente con el Baytron P, la fotorespuesta no mejora significativamente.

La diferencia entre polianilina y politiofenos es el hecho de que los cambios en el estado de oxidación de PANI conllevan a la protonación/desprotonación del polímero. Esto hace a la PANI sensible no tan sólo a agentes reductores/oxidantes, sino también a agentes que protonen/desprotonen. El efecto que se esperaba del fullereno era de que ayudara a la

oxidación del PANI, sin embargo pareciera que la redujo. En el caso del fulereno, su alta afinidad por protones pudo causar la desprotonación del PANI alterando el equilibrio con la forma bipolarónica de alta conductividad. Por la similitud de las curvas PANI/fulereno y PANI/fulereno en la caracterización óptica y eléctrica, parece que sólo un mecanismo dominó, el más probable, la deprotonación.

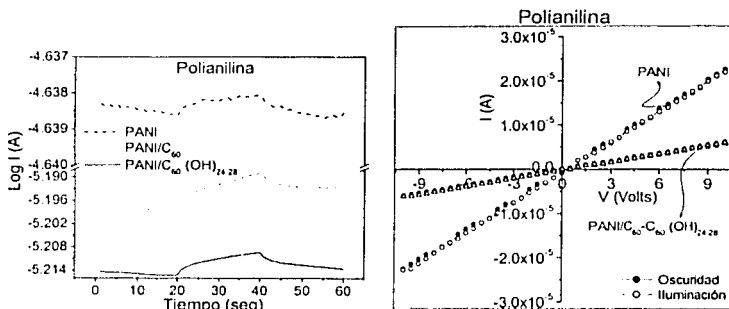


Figura 4.21. a) Fotorespuesta de la polianilina con fulereno y fulereno registrada a 10 V; b) curvas I-V de películas sobre sustratos de vidrio.

Las curvas I-V de películas de polianilina sobre ITO, con y sin fulereno se presentan en la Figura 4.22.

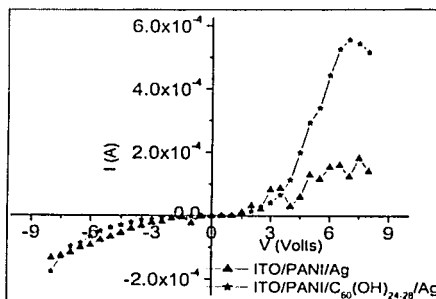


Figura 4.22 Curvas I-V de la polianilina con fulereno sobre sustrato ITO considerando un área de  $0.01 \text{ cm}^2$ .

## CONCLUSIONES

En esta tesis se abordó el estudio de sistemas desordenados en aplicaciones fotovoltaicas y rectificadoras. En particular, se estudiaron sistemas donadores/aceptadores de bajo costo y gran procesabilidad. Las conclusiones más relevantes de los sistemas estudiados se listan a continuación.

### Uniones donadoras/aceptadoras inorgánicas: $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$

- Se validó la hipótesis de que el carácter hidrofílico del  $\text{TiO}_2$  auxilia en el crecimiento ordenado del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Esto es de gran relevancia en los estudios de sensibilización del  $\text{TiO}_2$ , ya que la película inorgánica es un buen sustituto de los tintes orgánicos hasta ahora empleados. Así mismo, la estrategia es válida en la sensibilización del óxido metálico con otros semiconductores crecidos en medios acuosos o hidrofílicos.
- Se observó que la estabilidad del  $\text{TiO}_2$  en medios básicos mejora substancialmente con la irradiación UV. Este hecho no está reportado en la literatura y es relevante en aplicaciones en donde el  $\text{TiO}_2$  se expone a medios alcalinos, ya que incide directamente en el tiempo de vida de los dispositivos (por ejemplo, dispositivos fotocatalíticos, electrocrómicos, etc.).
- Las propiedades optoelectrónicas de la unión  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  concuerdan con lo esperado en sistemas desordenados. Esto es, la separación de portadores (rectificación) basada en los modelos que contemplan una barrera definida en una zona de espacio de carga no aplica. En estos sistemas la separación ocurre por la diferencia en velocidades de difusión del electrón y el hueco, y no se asume doblamientos de bandas.

### Uniones donadoras/aceptadoras orgánicas.

- Se logró controlar la morfología de la interfaz mediante la funcionalización del fullereno y el uso de plastificantes. De los métodos de depósito empleados, el autoensamblado de la película polimérica es sin duda superior al método de goteo/evaporación.
- La comparación de los sistemas en emulsión y multicapa, llevan a la conclusión de que el sistema multicapa es superior a las concentraciones de fullereno utilizadas. Los tratamientos térmicos de los sistemas en emulsión parecen beneficiarse por el hecho de que la eliminación de solvente causa la compactación de la película y porque hay una tendencia de los componentes a segregarse en un sistema multicapa.
- La problemática de segregación de los politiofenos mejora con la adición de plastificantes (poliestirensulfonato). Por otro lado, el uso de politiofenos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

disubstituidos (Poli-etilen-dioxi-tiofeno) mejora la fotorespuesta del material y minimiza la tendencia del polímero a cristalizar (efecto estérico).

- La hidroxilación del fullereno no conviene, ya que es un compuesto caro y útil en el contexto de los sistemas en emulsión.
- En todos los polímeros estudiados, el fullereno aumenta el carácter rectificante de la unión. La mejor rectificación y mayor fotorespuesta se obtuvo en la unión Baytron/fullereno, por lo que se considera que es el polímero conjugado más apto para continuar con los estudios de aplicaciones fotovoltaicas.

#### TRABAJO FUTURO.

En resumen, esta tesis permitió establecer una nueva línea de investigación en el CIE-UNAM orientada a celdas solares plásticas principalmente los politiofenos disubstituidos (PEDOT-PSS) con fulerenos ya que de acuerdo a los resultados las propiedades son promisorias para obtener un efecto fotovoltaico, por otro lado continuar con el desarrollo de sistemas nanoestructurados inorgánicos útiles en aplicaciones fotovoltaicas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Kanicki, in: T.A Skotheim (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York 1985.
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, W.B. Saunders, Philadelphia, 1976.
- [3] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2<sup>nd</sup> Ed., Taylor and Francis, London 1990.
- [4] N. Kirova, S.Brazovskii, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 419.
- [5] N.S. Saricifci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258 (1992) 1474.
- [6] G. Yu, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4510.
- [7] N.S. Saricifci, A. J. Heeger, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York 1997.
- [8] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 270 (1995)1789.
- [9] M. Granström, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, R.H. Friend, *Nature* 395 (1998) 257.
- [10] J. Gao, H. Wang, F. Hide, *Synth. Met.* 84 (1997) 979.
- [11] N.S. Saricifci, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York 1997, p. 414.
- [12] C. Arbizzani, M. Catellani, M Mastragostino, M.G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) 23.
- [13] a)J. Nelson, *Materials Today* (2002) 20; b) M. Catellani, B. Boselli, S. Luzzati, C. Tripodi, *Thin solid films* 403-404 (2002) 66.
- [14] S.F. Bent, *Surface Sciences* 500 (2002) 879.
- [15] J.S. Curran, R. Phillippe, *Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Solar Energy*, Italy, 10-14 May 1982.
- [16] G. Ghosh, B.P. Verna, *Solid State Commun.* 31 (1979) 83.
- [17] L.M Peter, *J. Electroanal. Chem.* 98 (1979) 49.
- [18] Z. Grubac, M. Metković-Huković, *Thin Solid Films*. 413 (2002) 248.
- [19] a)S.H Pawar, S.P Tamhankar, C.D Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 11 (1984) 401; b)M.E. Rincón, P.K. Nair, *Semiconductor Science and Technology* 12 (1997) 467; c) M.E. Rincón, M. Sánchez, P.J. George, A. Sánchez, P.K. Nair, *J. Solid State Chemistry* 136 (1998) 167-174
- [20] J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 41 (1995) 98.
- [21] P.K. Nair, J. Campos, A. Sánchez, L. Baños, M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 393.
- [22] R. Van de Krol, A. Goossens, and J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1723.
- [23] N. R. de Tacconi, H. Wenren, and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3159.
- [24] D.E Ollis and H. Al-Ekabi, Editors, *Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air* (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- [25] T. Watanabe, A. Nakayima, R. Wang, M. Minabe, S. Koisumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* 351 (1999) 260.
- [26] Xiao-Ping Wang, Yun Yu, Xing-Fang Hu, Lian Gao, *Thin Solid Films* 371 (2000) 148.

- [27] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) 373.
- [28] O. Enea, J. Moser, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.* 259 (1989) 59.
- [29] E. Vrachnou, N Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 868.
- [30] E. Vrachnou, M. Grätzel, A.J. McEvoy, *J. Electroanal. Chem.* 258 (1989) 193.
- [31] R. Vogel, K. Pohl, H. Weller, *Chemical Physics Letters* 174 (1990) 241.
- [32] A.S. Suleymanov, *Int. J. Hydrogen Energy* 16 (1991) 741.
- [33] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, M. Giersig, R. Vogel, H. Weller, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2514.
- [34] a) M. E. Rincón, O. Gómez-Daza, C. Corripio, A. Orihuela, *Thin Solid Films* 389 (2001) 91; M.E. Rincón, A. Jiménez, A. Orihuela, G. Vázquez, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 70 (2001) 163
- [35] <http://www.sc.ehu.es/sqwcauri/INVESTIGACION/polcond.html>
- [36] <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Hangar/3153/polimeros.htm>
- [37] J.E. Brandy & G.F. Humiston. "Química Básica, Principios y Estructuras", Limusa, México 1988, pp 297-298.
- [38] D. Kumar, R.C. Sharma, *J. Electrochem. Soc.* 34 (1998) 1053.
- [39] M. Koltun, D. Faiman, S. Goren, E.A. Katz, E. Kunoff, A. Shames, S. Shtutina, B. Uzan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44 (1996) 485
- [40] Georges Hadziioannou, Paul F. "Semiconducting Polymers", WILEY-VCH, F.R Germany (2000) 538
- [41] M. Fahlman, W.R. Salaneck, *Surface Science* 500 (2002) 904.
- [42] S.E. Shaheen, *Appl.* 270 (1995) 1789.
- [43] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padiger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R. A. J. Jassen and N.S. Saricicci, *Synthetic Metals* 121 (2001) 1517.
- [44] T. Kugler, W.R. Salaneck, H. Rost, A.B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 391.
- [45] S. Gelover Santiago, A. Jiménez G. "XXV de energía solar" S. L. P. Octubre (2001) 484
- [46] M. E. Nieho D. "Tesis de Doctorado", UNAM (2001) 63-74.
- [47] V. Dyakonov, *Physica E* (2002)
- [48] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York 1986, pp. 872-876 y 1192-1197.
- [49] Michael E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 1: Fundamentals*, Plenum Press, New York 1994, pp. 47-55.
- [50] A. Kumar, W. Christian, A. Wiltisch, N.S. Lewis, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 18(1993)327.
- [51] S.M. Sze. *Physic of Semiconductor Device*, 2a. cd. Wiley, New York (1981) 14.
- [52] J.D. Desai and C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 41, 98 (1995).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# PAGINACIÓN DISCONTINUA

## APÉNDICE A

### TEORÍA DE BANDAS

#### Teoría de bandas en sólidos cristalinos.

La conducción en sólidos generalmente se explica en términos de la teoría de bandas. Esta se basa en extender el modelo simple de un enlace entre dos átomos a un sólido cristalino completo. Cuando dos átomos idénticos, cada uno teniendo un orbital semilleno, se aproximan suficientemente para que sus orbitales se traslapen, los dos orbitales interactúan para producir dos nuevos orbitales, uno de menor energía y otro de mayor energía. La magnitud de esta diferencia de energía se determina por la extensión del traslape de orbitales. Los dos electrones se ubican en el orbital de menor energía. En términos químicos se llama Teoría del Orbital Molecular. El orbital de baja energía (lleno) es un orbital de enlace y el orbital de alta energía (vacío) es un orbital de antienlace[48] (ver Figura 1A).

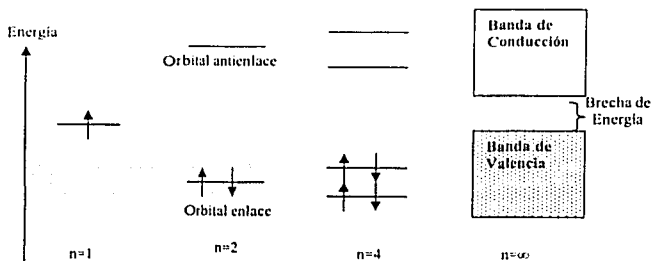


Figura 1A. Orbitales moleculares y bandas de energía

Si pasamos a un sólido cristalino y aplicamos el mismo argumento, entonces se obtiene la ilustración de banda. Un sólido consiste de un sistema de  $N$  átomos, donde los átomos se encuentran estrechamente empaquetados. Típicamente hay  $10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$  en un sólido cristalino. El traslape de orbitales de  $N$  ( $\sim 10^{23}$ ) átomos produce  $N/2$  orbitales de energía más altos y  $N/2$  orbitales de energía más bajos. La diferencia entre niveles de energía dentro de estos dos conjuntos de orbitales es tan pequeña, que las bandas pueden considerarse como continuas y los electrones pueden tomar cualquier energía dentro de la banda. Puesto que hay  $N$  electrones y cada orbital dentro de la banda de baja energía puede acomodar dos electrones, esta banda está llena y se conoce como banda de "enlace" o de "valencia". Si se agregan más electrones, estos deben ir a la banda no ocupada más baja que

se conoce como banda de "antienlace" o de "conducción" (Figura 1A). Es decir, la banda de energía ocupada más alta se le llama banda de valencia (BV) y la banda de energía no ocupada más baja es la banda de conducción (BC). La diferencia energética entre BV y BC se denomina brecha de energía (Eg) [48].

La naturaleza de las propiedades eléctricas de un sólido están determinadas por la extensión de ocupación de las bandas de energía y la magnitud de la brecha de energía. Dentro de cada banda los electrones están deslocalizados. Para cualquier movimiento neto de electrones (una corriente) debe haber orbitales disponibles. En una banda completamente llena, no hay tales estados, y una banda vacía no tiene electrones para que se muevan [48]. Solamente los electrones con energías cercanas al tope de la banda de conducción están libres para moverse bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado [49].

Los metales se caracterizan por no tener brecha de energía. Esto puede darse por la presencia de una banda de valencia parcialmente llena o por un grado de traslape muy marcado entre bandas de valencia y conducción. Esto quiere decir que los orbitales están disponibles para la conducción [48-49] (Figura 2A.a). Por otro lado, los semiconductores y aislantes se caracterizan por tener una brecha de energía. Por lo tanto, la facilidad de promover los electrones a través de la brecha de energía para generar portadores de carga eléctrica móviles en la banda de conducción, depende de la magnitud de esta brecha. Los semiconductores tienen brechas de energía menores a 3 eV y los aislantes mayores a 3 eV. En un semiconductor, la magnitud de la brecha puede ser tal, que los electrones excitados térmicamente pueden acceder la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Ambos portadores contribuyen a la conductividad puesto que se encuentran en bandas semillenas (Figura 2A.b). En los aislantes no es posible la excitación térmica de portadores ya que la brecha de energía es grande [48-49].

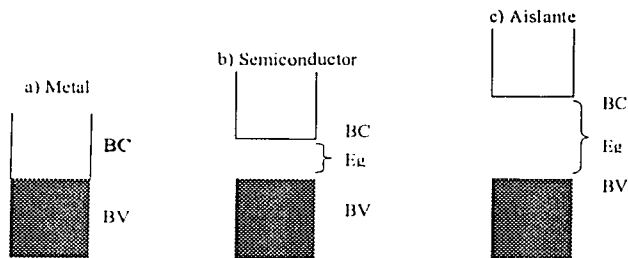


Figura 2A. Representación del esquema de bandas de a) un metal, b) un semiconductor y c) un aislante, BC y BV representan las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Regiones sombreadas denotan estados electrónicos llenos, mientras que las regiones no sombreadas representan estados electrónicos no ocupados.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Teoría de bandas de polímeros conjugados.**

Los conceptos básicos de la teoría de bandas de sólidos cristalinos se pueden relacionar con los polímeros orgánicos conjugados, tal como el poliacetileno y poliparafenileno. El poliacetileno es tal vez el tipo de polímero conductor electrónico más simple, al menos desde un punto de vista de estructura. Una ilustración simple de enlace en poliacetileno es como se describe a continuación. Dos de los tres orbitales p de los átomos de carbón en poliacetileno están en la forma de orbitales híbridos  $sp^2$ , estos forman el esqueleto del polímero mediante 3 enlaces  $\sigma$ . El tercer orbital p del carbón (etiquetado como  $p_z$ ) forma orbitales perpendiculares  $\pi$  delocalizados a lo largo de la cadena polimérica. En principio, los orbitales  $\pi$  pueden producir un material quasi-metálico, con una banda de conducción semi-llena, si todos los enlaces C-C en el polímero fueran idénticos y con carácter de doble enlace parcial. Sin embargo, el análisis de la física de los metales unidimensionales lleva a la conclusión de que este tipo de configuración no es estable, así que el sistema unidimensional experimenta distorsión por extensión y compresión de la cadena lineal. El teorema de Peierls plantea que se forma una brecha de energía en el nivel de Fermi debido a la distorsión de la red (Figura 3A), de manera que el material puede ser tanto un semiconductor como un aislante. La aplicación de estos conceptos al poliacetileno es inmediata: en poliacetileno-trans hay una alteración periódica de la longitud del enlace C-C a lo largo de la cadena polimérica, resultando en una estructura estable de baja energía. En términos simples, el espaciado de átomos C-C en la cadena polimérica se altera para producir un sistema de enlaces alternados largo y corto. En forma aproximada podemos visualizar este efecto como una secuencia de enlaces simple y doble, aunque debemos tener en mente que los electrones p, no están completamente localizados.

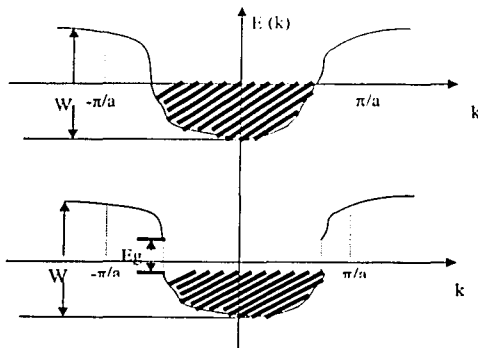


Figura 3A. (a) Banda llenada a la mitad de poliacetileno metalico, (b) Banda distorsionada- Peierls llena de poliacetileno semiconductor.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Se pueden listar varias estructuras del poliacetileno usando la idea de alternancia de enlace. Esto se presenta en la Figura 4A, donde notamos que el poliacetileno tiene dos estructuras trans, lo cual lo hace energéticamente degenerado. Es decir, ambas estructuras son energéticamente equivalentes y termodinámicamente estables. En cambio, para el Cis-poliacetileno, las dos estructuras no son energéticamente equivalentes y por lo tanto el estado fundamental no está degenerado.

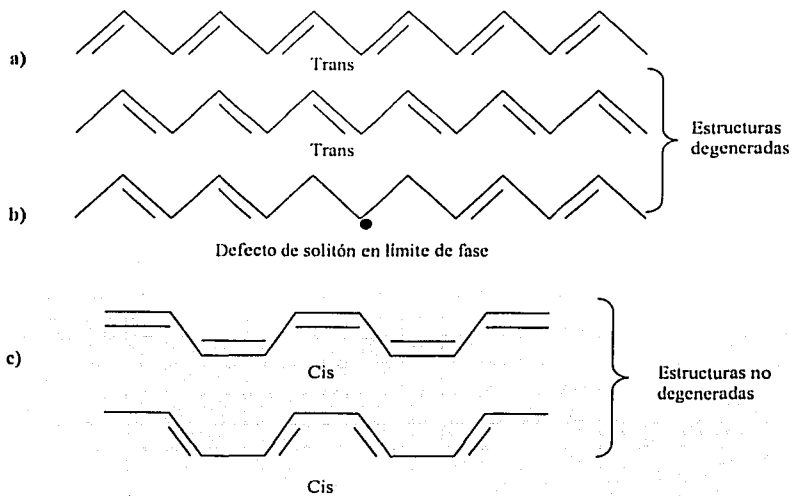


Figura 4A. (a) Estructuras trans del poliacetileno degeneradas; (b) Defecto solitón en el límite de fase y (c) Estructuras Cis no degeneradas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El estado fundamental degenerado del trans-poliacetileno implica la presencia de defectos estructurales, o deformaciones locales en la cadena polimérica, localizados en regiones donde se da un cambio en el sentido de la alternancia de enlaces (efecto de distorsión Peierls) (Figura 4A). Aunque la carga total del polímero permanece en cero, el defecto ocasiona un electrón desapareado (localizado en un orbital de no enlace). A este defecto neutral se le llama solitón. Traduciendo esta ilustración química al lenguaje de Teoría de Bandas (Figura 5A), notamos que el defecto genera un nuevo estado de energía que se localiza a la mitad de la brecha entre bandas. Como sólo un electrón ocupa este nivel de energía, el spin asociado es de  $\frac{1}{2}$ . Bredas [49] calculó que el defecto está deslocalizado sobre 15 átomos de carbono. La presencia de estos solitones neutros da al trans-poliacetileno las características eléctricas de un semiconductor con un conductividad intrínseca de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  S/cm.

La conductividad del polímero puede incrementarse considerablemente por medio de impurificación o dopado (via química o electroquímica). Ya que el estado energético del solitón puede acomodar de cero a dos electrones, el solitón puede quedar cargado positiva o negativamente. Esto origina que los solitones cargados no tengan spin, mientras que los solitones neutros tienen spin pero no carga. Las tres clases de solitón se muestran en la Figura 5A. Cuando el electrón en el estado localizado es removido, por ejemplo, por un dopante aceptor u oxidación electroquímica, el solitón se carga positivamente y queda con spin cero. De manera similar, la ocupación doble es inducida por un dopante donador o reducción electroquímica, lo que lleva a un estado cargado negativamente también de spin cero. Los cálculos teóricos indican que la formación de solitones cargados en la impurificación es energéticamente más favorable que la formación de pares electrón-hueco. Además, por su naturaleza y posición, el solitón provee el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) por inyección de carga y el orbital molecular vacío más bajo (LUMO) por remoción de carga. El defecto es móvil y puede desplazarse fácilmente a lo largo de la cadena, por lo que la conductividad intrínseca del polímero puede modelarse en términos de este desplazamiento [49].

TESIS CON  
FALLA DE CUBIEN



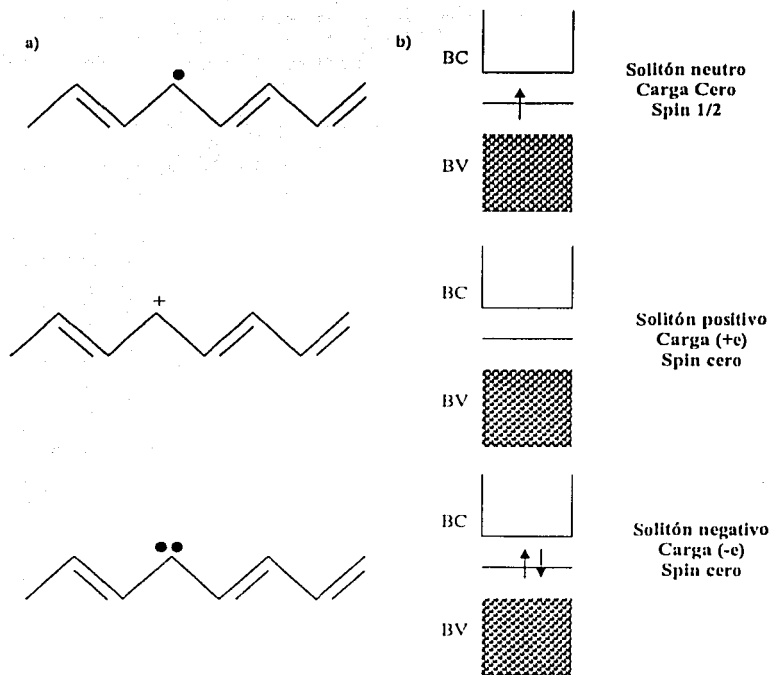


Figura 5A. (a) Representación esquemática de estructuras solitón (neutro, positivo y negativo) en poliacetileno; (b) Estructura de bandas para solitones neutral, positivo y negativo.

La configuración energéticamente preferida del poliacetileno son los solitones, por lo tanto la movilidad del solitón puede usarse en términos generales para racionalizar la conductividad eléctrica en poliacetileno.

Bredas y colaboradores notaron que 2 solitones neutros localizados en la misma cadena tienden a recombinarse sin dejar deformación. Por el contrario, dos solitones cargados tienden a repelerse y generan 2 defectos cargados aislados. Además, un solitón neutro y uno cargado localizados sobre la misma cadena pueden alcanzar una configuración de mínima energía por apareamiento. Este apareamiento da lugar a un polarón, que en

términos químicos es un radical catiónico o aniónico. La generación de un polarón crea dos estados de energía colocados simétricamente con respecto a la media de la brecha de energía. Los polarones pueden interactuar para formar excitaciones doblemente cargadas, llamadas bipolarones (+) o (-), y que en términos químicos son dicationes o dianiones. En la Figura 6 se muestra la estructura electrónica de polarones y bipolarones. Se piensa que el modelo bipolarón puede usarse para racionalizar la conductividad eléctrica de polímeros conjugados que exhiban un estado base no degenerado.

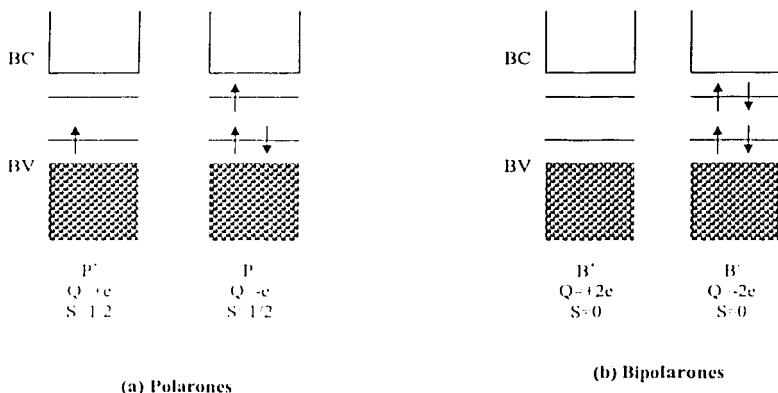


Figura 6A. Estructura de bandas para: (a) Polarones (+) y (-); (b) Bipolarones (+) y (-).

El poliacetileno es el único polímero conjugado que presenta degeneración de su estado base, todos los demás tienen un estado base no degenerado. En estos últimos no se debe usar el concepto de transporte solitón, ya que si dos regiones separadas por un defecto topológico no son energéticamente equivalentes, entonces la configuración preferida es el apareamiento de solitones, que como ya se mencionó da origen a los polarones y bipolarones. Esto se ilustra para el poliparafenilo (Figura 7A), que puede representarse tanto por una estructura benzenoide o una quinoide (esta última de energía más alta). En este polímero se generan electrones no apareados en los puntos de unión de las estructuras benzenoide y quinoide, lo que origina la aparición de polarones y bipolarones.

Una descripción general de polímeros conjugados con estado base no degenerado es como sigue: el polímero neutro tiene sus bandas de valencia (llena) y conducción (vacía) separadas por una brecha de energía. El impurificado electroquímico remueve un electrón, resultando la generación de dos niveles polarón. La oxidación adicional resulta en la remoción de un segundo electrón para generar un bipolarón. A niveles de impurificación más altos, los bipolarones interactúan para formar bandas de energía polarón dentro de la brecha de energía. Los defectos polarónico y bipolarónico pueden estar deslocalizados

TESE CON  
FALLA DE COPIEN

sobre aproximadamente 5 unidades de anillo de la cadena. La conductividad electrónica del poliparafenileno se racionaliza en términos de saltos (hopping) de bipolarones.

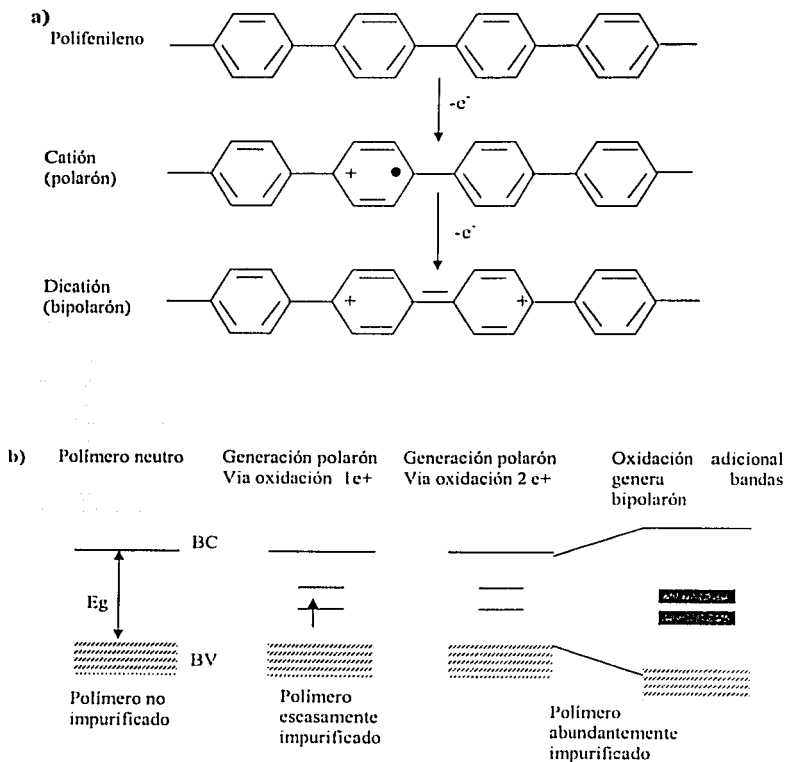


Figura 7A. a) Generación de defectos polarón y bipolarón en un polímero conjugado, tal como polifenileno. Removiendo un electrón del polifenileno se forma un par catión-radical (llamado polarón); removiendo un segundo electrón se forma un dicatión (llamado bipolarón). b) Estructura de bandas de un polímero conjugado en función del nivel de impurificación, ilustrando estados polarónicos y bipolarónicos en la brecha de energía.

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN

Los estado solitón, polarón y bipolarón, generan las transiciones ópticas mostradas en la Figura 8A. Por lo tanto, al obtener los espectros de absorbancia óptica podemos detectar las estructuras electrónicas responsables de la conducción de un material polimérico.

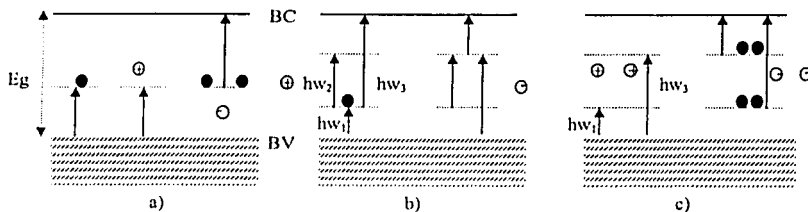


Figura 8A. Posibles transiciones ópticas asociadas a: (a) solitones neutro, positivo y negativo; (b) polarón positivo y negativo; (c) bipolarón positivo y negativo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE B

**Marco teórico para el análisis del comportamiento rectificador de las uniones elaboradas.**

### 1. CARACTERISTICAS DE CORRIENTE-VOLTAJE [50]

Las propiedades de corriente-voltaje de la mayoría de los contactos semiconductores pueden ser descritas por una simple ecuación.

$$J = J_0 \left[ \exp\left(-\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (1B)$$

$J$  es la densidad de corriente total,  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación inversa,  $q$  es la carga del electrón ( $1.602 \times 10^{-19}$  C),  $V$  es el voltaje aplicado,  $A$  es el factor de calidad del diodo,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K) y  $T$  es la temperatura absoluta. Cuando  $J_0$  es muy pequeña comparada con la densidad de corriente de interés experimental, el contacto efectivamente bloqueará el flujo de corriente para voltajes aplicados en "polarización inversa", mientras que mostrará un incremento exponencial de corriente si el voltaje aplicado es de polaridad opuesta "polarización directa". Cuando los otros factores permanecen constantes, los mejores efectos rectificantes corresponderán a un decremento en el valor de la densidad de corriente de saturación inversa  $J_0$ .

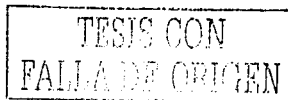
Si  $J_0$  es muy grande comparada con la densidad de corriente de interés experimental, la unión pasará corriente tanto en polarización directa como inversa. De la ecuación (1B) con  $J_0 \gg J$ , el exponencial puede ser expandido para llegar a:

$$V = \left( -\frac{AkT}{qJ_0} \right) J \quad (2B)$$

Para  $J \ll J_0$  se observa un comportamiento lineal, es decir una respuesta ohmica, en la curva I-V del sistema contacto-semiconductor.

Ambos contactos, ohmico y rectificador, se necesitan en muchas aplicaciones de películas semiconductoras. Por ejemplo, los contactos ohmicos son necesarios para evitar pérdidas resistivas en estructuras semiconductoras; los contactos rectificadores son deseables en celdas fotovoltaicas, detectores de fotones, transistores de efecto de campo, sensores químicos y numerosos dispositivos de semiconductores. Una comparación de las propiedades de contacto de los semiconductores se reduce en muchos casos a una comparación de los valores de  $J_0$ .

En uniones Semiconductor-Polímero Conductor, no sólo los aspectos termodinámicos de la unión son importantes para determinar el valor de  $J_0$ , sino que la cinética de transferencia de carga interfacial es también significativa.



## 2. FORMACION DE LA BARRERA

### 2.1 Comportamiento ideal del contacto.

La física de la formación de la unión es esencialmente idéntica en los diferentes dispositivos basados en una barrera superficial. Cuando un semiconductor con un potencial electroquímico dado se pone en contacto con una fase con potencial electroquímico diferente, la carga fluirá a través de la unión semiconductor-contacto hasta que ambos potenciales se equilibren. Para un sistema ideal, el flujo de carga total puede estar relacionado con la diferencia inicial de los niveles de Fermi entre las dos fases de contacto. Usando la ecuación de Poisson, el campo eléctrico y el potencial eléctrico pueden entonces ser calculados como una función de la distancia a la interfase semiconductor-contacto. La magnitud y dirección de esta transferencia de carga inicial, determinará las propiedades eléctricas de los dispositivos resultantes.

Para tratar este proceso cuantitativamente, los niveles de Fermi del semiconductor y de la fase de contacto deben estar localizados en una escala de energía común. Para el semiconductor, la posición inicial del nivel de Fermi (relativo al nivel de vacío) puede ser calculado si la estructura de bandas, afinidad electrónica y el nivel de impurezas son conocidas. Para un semiconductor tipo-n con una densidad efectiva de estados en la banda de conducción  $N_c$ , una densidad de impurezas ionizadas  $N_d$  y con afinidad electrónica  $\chi$ , la energía de nivel de Fermi  $E_{F,sc}$  está dada aproximadamente por:

$$E_{F,sc} = \chi - (kT) \ln \left( \frac{N_d}{N_c} \right) \quad (3B)$$

### 2.2 Contacto semiconductor-polímero conductor.

El potencial electroquímico o nivel de Fermi de una fase líquida está dado por la ecuación de Nernst:

$$E(A/A^+) = E^0(A/A^+) + (kT) \ln \left\{ \frac{[A]}{[A^+]} \right\} \quad (4B)$$

$E^0(A/A^+)$  describe el potencial electroquímico del par redox  $A/A^+$  bajo condiciones de estado estándar, el segundo término en la ecuación es un factor estadístico que toma en cuenta la concentración de las especies redox en la solución de interés.

En la física de las uniones semiconductor/polímero conductor, el potencial redox de la fase polimérica puede determinarse electroquímicamente. La Ecuación de Nernst también puede dar una estimación del valor de  $E_r$ , polímero, aunque dependerá de la especie iónica que dope al polímero.

### 2.3 Electroestática del contacto semiconductor.

En principio, el único parámetro que se requiere para predecir el campo eléctrico y la caída de potencial en un semiconductor es el potencial de contacto inicial, las siguientes expresiones pueden ser derivadas para el campo eléctrico  $\xi(x)$  y para el potencial eléctrico  $V(x)$  en la fase semiconductor.

$$\xi(x) = \frac{qN_d(x - W)}{\epsilon_s} \quad (5B)$$

$W$  es el espesor de la zona de agotamiento (obtenida por la transferencia de una cantidad de carga  $Q$  por  $\text{cm}^2$ , esto es  $W = Q / N_d$ ),  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $\xi_{\text{máx}}$  es el campo eléctrico máximo.

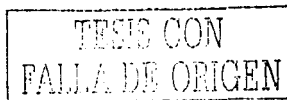
En una unión ideal, el contacto del semiconductor con una fase más electronegativa debe producir un campo eléctrico más grande y una caída de potencial más grande para un semiconductor tipo-n. Para una fase de electronegatividad moderada, el campo eléctrico debe ser significativamente inferior a su máximo valor. Para una fase muy electropositiva, el campo eléctrico en un semiconductor tipo-n debe cambiar de signo y debe de aparecer una acumulación de los portadores mayoritarios. Claramente, con el modelo ideal, el control químico de las propiedades eléctricas de la unión puede establecerse por el control sobre el nivel de Fermi de la fase en contacto, por ejemplo, el potencial redox del polímero conductor.

### 2.4 Comportamiento de contacto no ideal, pinchamiento del nivel de Fermi.

La medición cuantitativa de la no idealidad de una unión puede ser establecida considerando el valor de  $S = (d\phi_s / d\phi)$ ,  $S$  es conocida como el índice del comportamiento interfacial. Cuando  $S = 1$  la altura de la barrera medida será igual a la diferencia de potencial de contacto. Cuando  $S = 0$ , el sistema se encuentra en un régimen de nivel de Fermi fuertemente pinchado, esta terminología indica que la posición del nivel de Fermi en la superficie del semiconductor, medido relativo al nivel de vacío, no varía con la función de trabajo o el nivel de Fermi de la fase de contacto. Bajo niveles de Fermi fuertemente pinchado, el potencial eléctrico de contacto cae a través de la fase de contacto, la capa Helmholtz si la fase en contacto es un electrolito.

## 3. FLUJO DE CORRIENTE A TRAVÉS DE LA BARRERA.

La clave de las propiedades eléctricas de los contactos semiconductores es el valor de la corriente de saturación,  $J_0$ . Esta determinará si sobre el rango de densidad de corriente de interés experimental, la unión actúa como un rectificador, un contacto óhmico o una mezcla de estos dos casos. En esta sección se discutirá la relación entre la caída de potencial eléctrico en el semiconductor y el valor de  $J_0$ .



### 3.1 Propiedades de corriente-voltaje en la oscuridad.

#### 3.1.1 Contacto semiconductor/polímero conductor

Los polímeros conductores también pueden ser usados para dar un control químico del campo eléctrico en el semiconductor. A diferencia del nivel de Fermi de los metales, el nivel de Fermi del polímero conductor generalmente puede ser manipulado químicamente.  $J_o$  en contactos semiconductor/polímero conductor puede ser expresada como sigue:

$$J_o = \alpha_1 A^{**} T^2 \left[ \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \right] \quad (6B)$$

En esta ecuación  $\alpha_1 A^{**}$  puede ser considerada como la constante de Richardson modificada y representa la fracción de portadores que son transferidos sin dificultad dentro de la fase del polímero conductor, la cantidad  $A^{**} T^2 \exp(-q\phi_b/kT)$  expresa el flujo de portadores que teóricamente puede atravesar la interfaz. La concentración de portadores en polímeros conductores implica que  $\alpha_1 = 10^{-2} - 10^{-3}$ . Aunque los valores de  $\alpha_1$  no son conocidos para la mayoría de las uniones semiconductor/polímero conductor, los cambios de  $J_o$  generalmente indican un cambio sustancial en  $\phi_b$ . Esto es, la medición de  $J_o$  debería dar información cualitativa sobre  $S$  para los contactos semiconductor/polímero.

## 4. FOTOVOLTAJE Y FOTOCORRIENTE

### 4.1 Propiedades de contactos semiconductores en iluminación.

Es bien conocido que los contactos rectificadores con semiconductores pueden producir un fotovoltaje y una fotocorriente. Las magnitudes de estos efectos son importantes en aplicaciones fotovoltaicas y en fotodetectores. Estos fotovoltajes y fotocorrientes pueden dar un método experimental para determinar  $J_o$  y  $S$ . La corriente bajo iluminación se describe agregando la corriente de los portadores fotogenerados al valor de la corriente en la oscuridad. De la ecuación (1b), la relación de J-V esta dada por:

$$J = \left\{ J_o \left[ \exp\left(-\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] \right\} - J_{ph} \quad (7B)$$

donde  $J_{ph}$  es el componente de la corriente que ha sido generado por la iluminación. En circuito abierto ( $J = 0$ ) la corriente neta no fluirá a través de la unión. La ecuación anterior puede acomodarse y llegar a una expresión para el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$  en términos de la densidad fotogenerada,  $J_{ph}$  y  $J_o$ :

$$V_{oc} \approx \left[ \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_o}\right) \right] \text{ para } J_{ph} \gg J_o \quad (8B)$$



$J_{ph}$  puede evaluarse en polarización inversa donde la corriente total es  $-(J_{ph} + J_o)$ . Para semiconductores puros, donde las longitudes de difusión de los portadores minoritarios es grande,  $J_{ph}$  generalmente es independiente del voltaje aplicado, lo que hace que de mediciones de  $V_{oc}$  y  $J_{ph}$  se pueda extraer el valor de  $J_o$ .  $S$  puede determinarse por el análisis de los cambios en  $V_{oc}$  al cambiar el nivel de Fermi de la fase en contacto.

La ecuación (6B) está basada en la teoría de emisión termiónica de los portadores mayoritarios, describe el valor de  $J_o$  en los casos donde este mecanismo de recombinación es el dominante. Sin embargo, en muchos sistemas semiconductor-electrolito, la velocidad de captura de los portadores mayoritarios es tan pequeña, que otros procesos de recombinación dominan el transporte cinético de la unión. Estos incluyen la recombinación por difusión en el bulbo, recombinación en la región del espacio de carga de la unión, tunelaje a través de la barrera y recombinación superficial. Cuando este es el caso, el valor experimental de  $J_o$  determinado por la ecuación (6B) es erróneo y dará como consecuencia valores incorrectos de la altura de la barrera.

En el sistema semiconductor-metal, las velocidades de captura de portadores mayoritarios es grande, por lo que las propiedades de  $J$ - $V$  descritas en las ecuaciones anteriores pueden ser usadas para llegar directamente a la altura de la barrera  $\phi_b$ .

## 5. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA

En general,  $V_{oc}$  es la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor cerca del contacto trasero y el que tiene en la superficie iluminada, y aunque proporciona un límite inferior del valor de  $\phi_b$ , ésta debe obtenerse de examinar la dependencia de  $V_{oc}$  con la temperatura (ecuación 9B).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{J_{ph}}{q \sigma V_{th} \delta (kT / \pi \lambda)^{1/2} N_c [A]} \right\} + \frac{[E(A/A^*) - E_{cb}]}{q} + \frac{[E^o(A/A^*) - \lambda - E_{cb}]}{4 \lambda q} \quad (9B)$$

La ecuación (9B) contiene dos términos que son independientes de la temperatura y que constituyen la intersección de la gráfica de  $V_{oc}$  vs  $T$ . De estos términos, el primero expresa la altura de la barrera para el caso de transferencia electrónica, y el segundo el acomodamiento de enlaces requerido una vez que sucede la transferencia de carga. Para valores típicos de  $E(A/A^*) - E_{cb}$  y  $\lambda$ , el término dominante en la intersección es generalmente el término de la barrera intrínseca  $(E(A/A^*) - E_{cb})/q$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 6. MEDICION DE LA CAPACITANCIA CONTRA VOLTAJE

Una manera independiente de determinar  $\phi_b$  involucra técnicas capacitivas. Este procedimiento también se conoce como gráfico Mott-Schottky, o método de capacitancia contra voltaje.

La capacitancia diferencial,  $C_{diff}$  de la capa de agotamiento de un semiconductor polarizado inversamente está dada por:

$$C_{diff} = A_s \left[ \left( \frac{q \epsilon_s N_d}{2} \right)^{1/2} \left( \phi_b - V_n - V - \frac{kT}{q} \right)^{-1/2} \right] \quad (10B)$$

En esta ecuación,  $A_s$  es el área de la sección transversal del dispositivo,  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del semiconductor,  $N_d$  es la densidad de dopaje y  $qV_n$  es la diferencia en energía entre el fondo de la banda de conducción y el nivel de Fermi en el bulbo del semiconductor. Reacomodando esta relación llegamos a una forma más conveniente:

$$\frac{1}{C_{diff}^2} = \frac{2}{q A_s^2 \epsilon_s N_d} \left( \phi_b - V_n - V - \frac{kT}{q} \right) \quad (11B)$$

La gráfica de  $1/C_{diff}^2$  en función de  $V$  intercepta la escala de voltajes en  $-[\phi_b - V_n - kT/q]$ . La pendiente  $(2/q A_s^2 \epsilon_s N_d)$ , nos da la densidad de impurezas y permite calcular  $V_n$ , tomando en cuenta que la constante dieléctrica del semiconductor es conocida.

## APÉNDICE C

### Propiedades ópticas

Las mediciones ópticas constituyen el significado muy importante de la determinación de la estructura de bandas de semiconductores. La transición electrónica del fotón inducido puede ocurrir entre bandas diferentes, el cual conlleva a la determinación de la brecha de energía o dentro de una banda simple tal como la absorción de los portadores libres.

La transmitancia óptica esta definida como:

$$T = \frac{I_T}{I_i} \quad (1C)$$

donde  $I_T$  es la razón máxima de la intensidad de radiación que traspasa el material y  $I_i$  es la radiación incidente.

Considerando las reflexiones en ambas superficies del material, y tomando como base, que la radiación incidente es 1, de la ecuación (1c) resulta:

$$\frac{1}{T} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-R^2) e^{-2\alpha d}} \quad (2C)$$

de la ecuación anterior se observa que la intensidad transmitida esta afectada por la reflectancia superficial y por la pérdida exponencial  $e^{-\alpha d}$ . Cuando  $R=0$ , la intensidad transmitida no será reducida por pérdidas por reflexión, resultando la ecuación de Buger-Lambert.

$$I_T = I_i e^{-\alpha d} \quad (3C)$$

por lo que el coeficiente de absorción se define como la tasa de pérdida de energía de cambio en la intensidad por unidad de intensidad incidente y unidad de longitud de penetración, debido únicamente a la absorción en el semiconductor.

Mediante la transmitancia y reflectancia experimental se puede calcular la transmitancia corregida ( $T_c$ ) para incluir las pérdidas por reflexión.

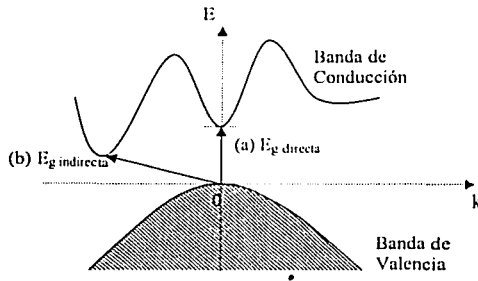
$$T_c(\%) = \frac{T(\%)}{100 - R(\%)} * 100 \quad (4C)$$

Considerando lo anterior podemos calcular el coeficiente de absorción determinado por la siguiente ecuación.

$$\frac{T_c(\%)}{100} = e^{-ad} \quad (5C)$$

donde de  $d$  es el espesor de la película en cm.

Los semiconductores se clasifican de acuerdo a su brecha de energía en semiconductores de brecha de energía directa, donde el nivel de energía más bajo de la banda de conducción representado con el vector  $k_{\min}$  y el nivel de energía más alto de la banda de valencia representado con el vector  $k_{\max}$  son iguales. Para el caso de semiconductores de brecha de energía indirecta el vector  $k_{\min}$  es diferente del vector  $k_{\max}$  involucrando fonones. La Figura (C.1) representa las transiciones directas e indirectas en un semiconductor.



Esquema 1C. Transiciones ópticas de semiconductores (a) transiciones directas ( $k_{\min}=k_{\max}$ ) involucrando fotones y b) transiciones indirectas ( $k_{\min}\neq k_{\max}$ ) involucrando fonones[51].

**Gráficas de transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida de las uniones D/A: Materiales Inorgánicos  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .**

La transmitancia corregida se calculó para determinar la brecha de energía de las heterouniones incluyendo las pérdidas de que pudieran existir por reflectancia.

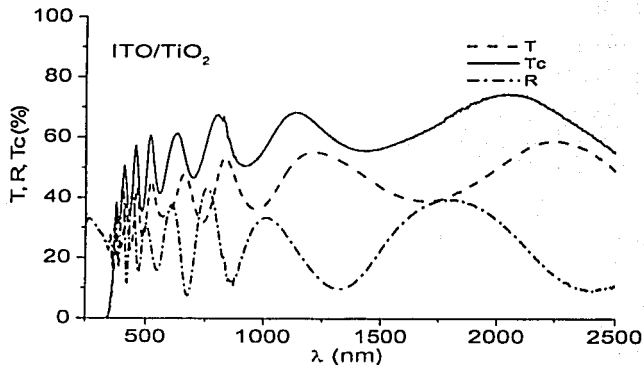


Figura 1.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del  $\text{TiO}_2$  en sustrato ITO.

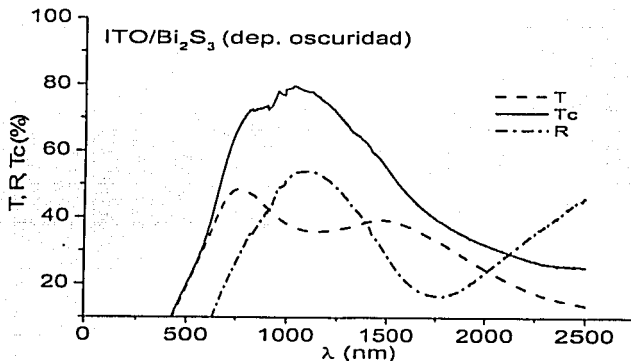


Figura 2.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en condiciones de oscuridad sobre sustrato ITO.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

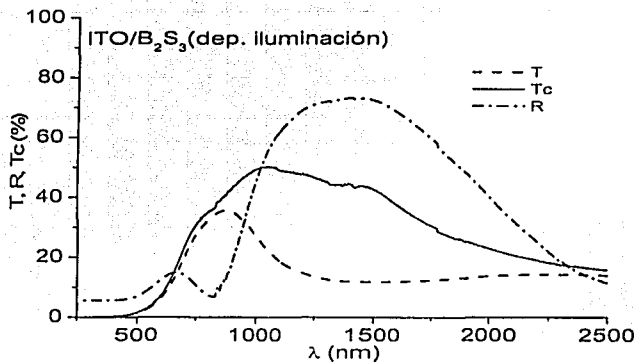


Figura 3.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en condiciones de iluminación sobre sustrato ITO.

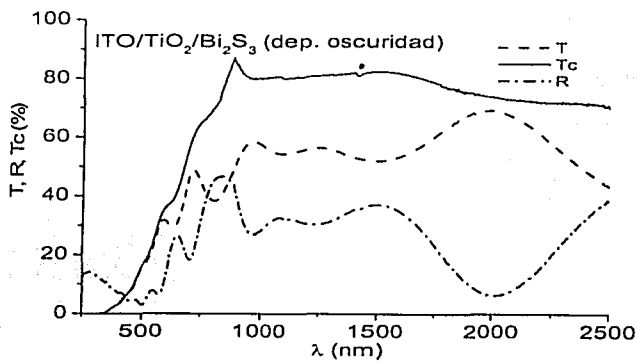


Figura 4.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en condiciones de oscuridad sobre sustrato TiO<sub>2</sub> (sin irradiar)/ITO.

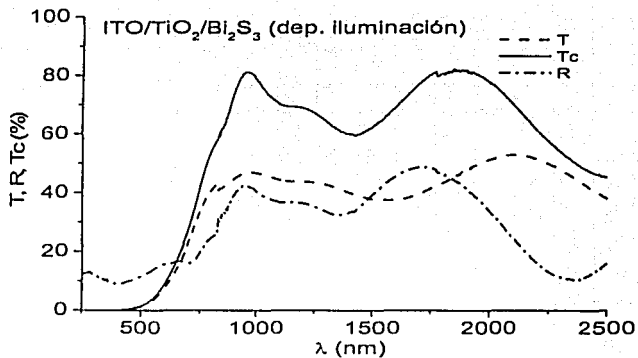


Figura 5.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en condiciones de iluminación sobre sustrato TiO<sub>2</sub> (sin irradiar)/ITO.

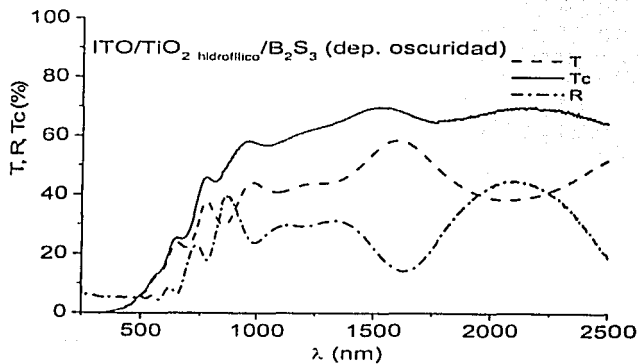


Figura 6.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado en condiciones de oscuridad sobre sustrato TiO<sub>2</sub> (irradiado)/ITO.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

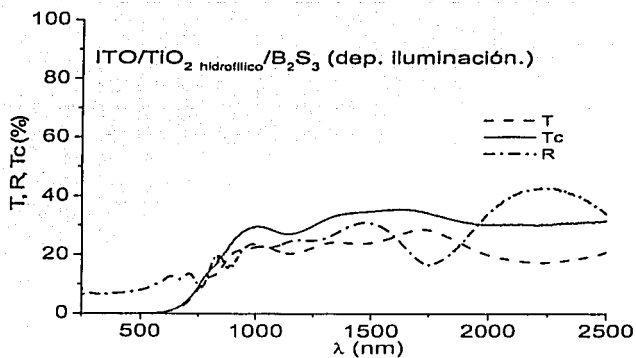


Figura 7.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositado en condiciones de iluminación sobre sustrato  $\text{TiO}_2$  (irradiado)/ITO.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Gráficas de transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida de materiales orgánicos: Baytron P.**

En éste caso la transmitancia corregida se calculó para determinar el coeficiente de absorción, aunque como se muestra en las graficas la transmitancia y la transmitancia corregida son muy similares por lo que las pérdidas por la reflectancia son casi nulas.

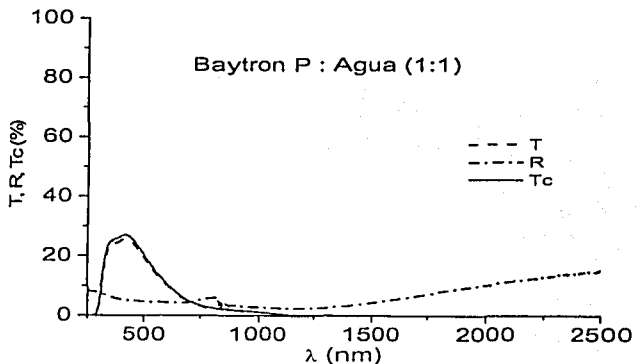


Figura 8.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:1.

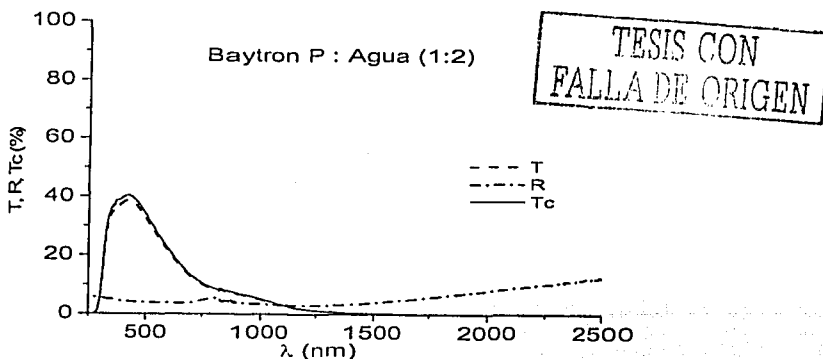


Figura 9.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:2.

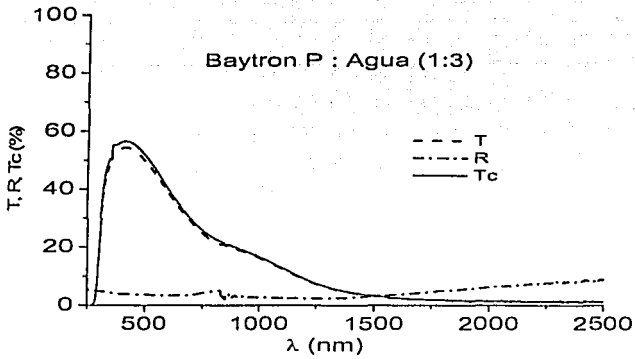


Figura 10.C Transmisión, reflectancia y transmittancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:3.

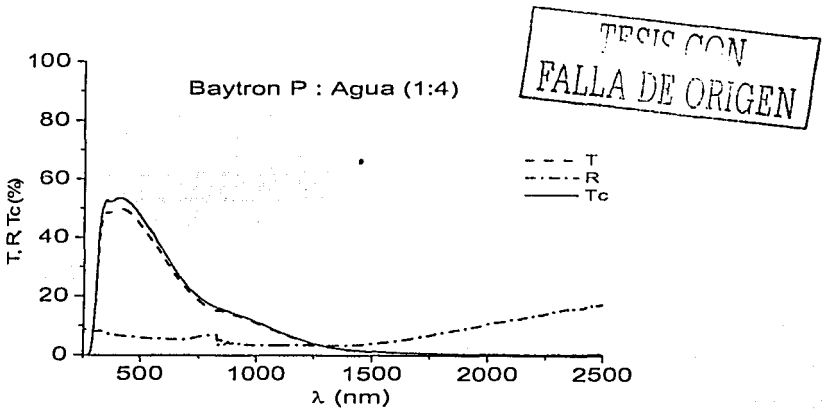


Figura 11.C Transmisión, reflectancia y transmittancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:4.

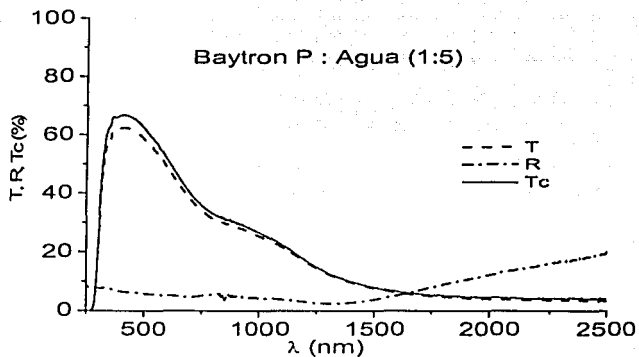
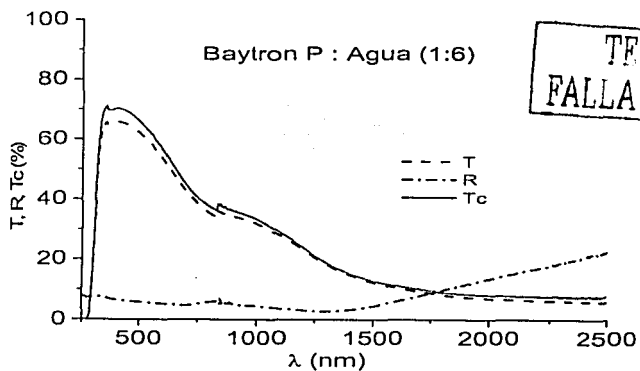


Figura 12.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:5.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 13.C Transmittancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:6.

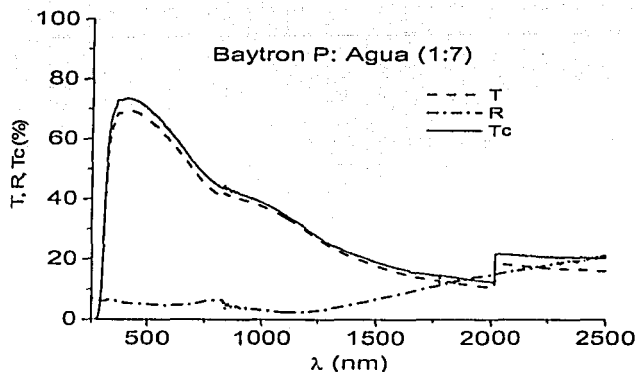
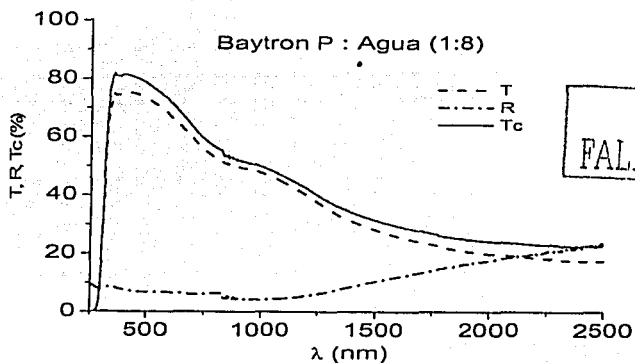


Figura 14.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:7.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 15.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:8.

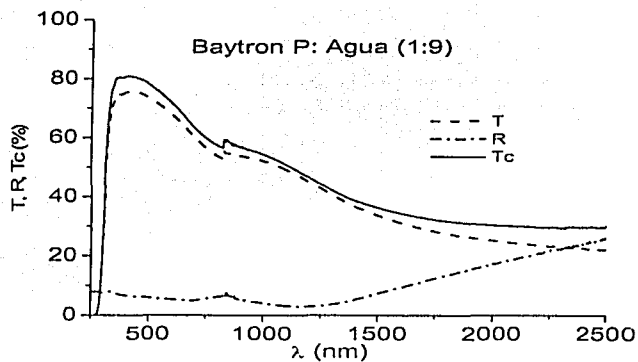


Figura 16.C Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida del baytron P diluido en agua, con un factor de dilución de 1:9.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN