



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

"PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS MULTICAPA
DE FULLERENO C₆₀ CON TETRAFENILPORFIRINA"

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FÍS. ERICK ROLANDO MARTÍNEZ LORÁN

TUTOR
DR. EDGAR ÁLVAREZ ZAUCO
FACULTAD DE CIENCIAS

COMITÉ TUTOR
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHymbEEVA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MÉXICO, D.F.

JULIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS MULTICAPA DE FULLERENO C₆₀ CON
TETRAFENILPORFIRINA**

ERICK ROLANDO MARTÍNEZ LORÁN

Dedicada a mi familia y amigos

*“The farther one travels
the less one knows...”*

G. HARRISON

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todos los miembros de mi comité tutorial, por todo el apoyo que me brindaron durante todas las etapas del desarrollo de mi proyecto de investigación y en especial al Dr. Edgar Álvarez Zauco por la dedicación en la dirección de este trabajo.

Agradezco de igual manera a los integrantes de mi jurado evaluador, por sus observaciones pertinentes que ayudaron a mejorar este trabajo en las etapas de revisión.

Extiendo mis agradecimientos a la Facultad de Ciencias, en particular al Taller de Ciencia de Materiales y al Departamento de Física, por facilitar el espacio y equipo necesario para llevar a cabo esta investigación. Asimismo, agradezco al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), por permitir el uso de sus equipos de espectroscopía en las etapas de caracterización de este trabajo.

Me gustaría agradecer también al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACyT) por la beca que patrocinó mis estudios de maestría y por los apoyos recibidos a través del proyecto **168294**, sin cuyos fondos esta investigación no habría podido llevarse a cabo.

Agradezco también el apoyo de la UNAM a través de los proyectos **PAPIIT:IN-113413** y **PAPIIT:IN-101212**.

Quisiera agradecer de igual forma al Dr. Alfredo Franco Pérez por sus atinadas sugerencias acerca de aspectos importantes de este trabajo y al Fís. Luis Flores Morales por su apoyo para poder llevar a cabo la caracterización por microscopía de fuerza atómica.

Finalmente agradezco a todas las personas que me han apoyado directa o indirectamente a llevar a cabo esta empresa. De forma muy especial a mi familia, mis profesores y amigos, quienes me han brindado su apoyo incondicional durante este tiempo.

RESUMEN

Existe un gran interés por entender la naturaleza de las interacciones entre porfirinas y fullerenos; principalmente debido a las propiedades fotovoltaicas de las porfirinas y al creciente uso de fullerenos como aceptores de electrones en dispositivos de fotoconversión. En este sentido, se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales referentes a las interacciones moleculares entre estas dos moléculas. Se sabe, por ejemplo, que los complejos porfirina-fullereno interactúan fuertemente mediante apilamiento de los orbitales π y a través de fuerzas de van der Waals. También se han estudiado los procesos de transferencia de carga para estos compuestos, en términos de sus diferentes configuraciones espaciales. Sin embargo, no se conocen los efectos de estas interacciones en los fenómenos de interfase que tienen lugar en las uniones entre películas delgadas multicapa de estos materiales. Estos efectos resultan de interés para el desarrollo de dispositivos tales como sensores, transistores de efecto de campo y en aplicaciones de fotoconversión. En este trabajo se estudian algunas propiedades ópticas y electrónicas de películas delgadas multicapa de dichos materiales; con la intención de conocer la influencia de los efectos de interfase en propiedades como la conductividad eléctrica del sistema y sus características de absorción óptica.

Para estudiar dichas propiedades, se depositaron películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} intercaladas con tetrafenilporfirina (H_2 TPP) sobre un sustrato de silicio (100), mediante evaporación térmica, en condiciones de vacío dinámico de $\sim 10^{-6}$ Torr. Las películas fueron depositadas capa por capa y se estimó el espesor de cada capa sobre testigos de vidrio, mediante microscopía de fuerza atómica. El espesor total de las películas obtenidas varía entre 55 y 276 nm de acuerdo con el número de capas depositadas.

Se identificaron los modos Raman activos del C_{60} y de la H_2 TPP en las películas prístinas de estos materiales. Se observó que la banda alrededor de 965 nm, asociada al silicio, disminuye en intensidad a medida que el número de capas aumenta. Los modos Raman activos en las películas de H_2 TPP prístinas parecen menos intensos y ligeramente ensanchados respecto a los espectros tomados sobre películas multicapa. Esto se asocia a que el sustrato de silicio, sin ningún tratamiento de pasivación, tiene valencias insatisfechas en su superficie que inducen un dipolo eléctrico superficial. El campo eléctrico resultante podría ser responsable de un ligero endurecimiento del macrociclo. En contraste, las películas multicapa, son de mayor espesor, por lo que la interacción del haz con el sustrato disminuye. Por otro lado, no se observan corrimientos de bandas significativos que den evidencia de enlaces covalentes. Ello confirma que las interacciones dominantes son apilamiento π y fuerzas de van der Waals.

En los espectros de absorción UV-visible de las películas depositadas sobre vidrio se identificaron las bandas de absorción características de ambos materiales. Ambos materiales son altamente absorbentes en la región visible del espectro, con coeficientes de

absorción entre 10^4 y 10^5 cm^{-1} . Se observó que las películas multicapa tienen características de absorción correspondientes a ambos materiales, con ligeros corrimientos relacionados con fenómenos de acoplamiento excitónico. Estos fenómenos de acoplamiento están asociados con configuraciones cara-cara de las moléculas de H_2TPP , lo cual sugiere una ligera tendencia a organizarse en esta orientación preferencial en las interfases y, posiblemente, dentro del sólido. En el caso de las características de absorción de las películas depositadas sobre silicio, se sugiere que la contribución del dipolo eléctrico en la superficie del sustrato es responsable de la desaparición de la banda Soret en las películas prístinas de H_2TPP . Esta banda vuelve a aparecer en las películas multicapa de tres o más capas, en una posición recorrida a longitudes de onda más energéticas, con respecto a los espectros depositados sobre vidrio. Por otro lado, se identificaron corrimientos significativos en las bandas Q, hacia longitudes de onda más energéticas en las películas multicapa, en concordancia con los espectros de las muestras depositadas sobre vidrio.

Se determinó la banda prohibida óptica o *band gap* óptico de las muestras obtenidas. Para ello se empleó el método de Tauc sobre los espectros UV-visible de absorción. El valor de la brecha estimado de esta manera es comparable con el reportado para películas prístinas de C_{60} (1.74 eV) y H_2TPP (1.76 eV). En el caso de las películas multicapa, la banda prohibida óptica resultó ligeramente menor que el encontrado para películas prístinas. Se empleó la transformación de Kubelka-Munk para poder llevar a cabo la estimación de la banda prohibida sobre los espectros de reflectancia mediante el método de Tauc. No obstante, la forma de los espectros de reflexión (especialmente los espectros de películas con H_2TPP) no resulta favorable para comparar los resultados de este método con los reportados en la literatura.

El análisis de corriente-voltaje (I - V) a bajas frecuencias (10^{-1} Hz) muestra un comportamiento asimétrico en todas las muestras, lo cual sugiere la ocurrencia de fenómenos de acumulación de carga en las interfases, especialmente con los electrodos. En el caso de las muestras FPF y FPPF, estos fenómenos dan lugar a perfiles de capacitancia semejantes a los que se observan en dispositivos tipo metal-óxido-semiconductor, lo cual parece evidenciar la presencia de óxidos de aluminio en las interfases electrodo-muestra. Como consecuencia de la formación de capas de acumulación, agotamiento y/o inversión en estas interfases, la conductividad σ a bajas frecuencias varía ligeramente respecto a los valores estimados a frecuencias más altas ($> 10^3$ Hz). Los valores estimados para la conductividad de las películas prístinas de C_{60} corresponden en magnitud a los reportados ($\approx 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$). En el caso de las películas prístinas de H_2TPP la conductividad estimada ($\approx 3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) fue ligeramente mayor al valor reportado ($\approx 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$). Por su parte, la conductividad fue máxima para el arreglo $\text{C}_{60}/\text{H}_2\text{TPP}/\text{C}_{60}$ ($\approx 1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), en comparación con el resto de las muestras. Esto sugiere que el efecto de la interfase electrodo-muestra, en la última capa, tiene una contribución dominante sobre la conductividad del arreglo.

ABSTRACT

There has been a great interest in understanding the nature of the interactions between porphyrins and fullerenes, mainly due to the photovoltaic properties of porphyrins and the increasing use of fullerenes as electron acceptors in photoconversion devices. Several theoretical and experimental studies have been performed on the molecular interactions between these molecules. For instance, it is known that porphyrin-fullerene complexes interact strongly, due to π -stacking and van der Waals forces. Charge transfer in these complexes has also been vastly studied, namely in terms of their spatial configurations. Nevertheless, the effects of those interactions on the interfaces formed between the junctions of multilayer thin films of these materials are not well understood. Those effects are of interest for developing devices such as sensors, field effect transistors, and for photovoltaic conversion applications. In this work, some of the optical and electronic properties of multilayer thin films from these materials are studied, aiming at getting an insight on the influence of interface phenomena on properties such as electrical conductivity, and optical absorption features.

In order to study such properties, multilayer thin films were deposited on a (100) silicon substrate, using intercalated layers of C_{60} and tetraphenylporphyrin (H_2 TPP). Films were grown layer-by-layer using thermal evaporation under dynamic vacuum conditions of $\sim 10^{-6}$ Torr. The thickness of each layer was estimated by atomic force microscopy, using witness glass substrates for this purpose. Final sample thickness was estimated between 55 and 276 nm, depending on the number of layers grown.

The main Raman active modes were identified on C_{60} and H_2 TPP pristine films. It was observed that the band at 965 nm, associated to silicon, decreases in intensity as the number of layers increases. H_2 TPP Raman features on pristine films appear less intense and slightly widened, as compared to Raman spectra of multilayer films. This has been related to the induced electric dipole on the surface of the silicon substrate, arising from unsatisfied valences or *dangling bonds* on the surface of unpassivated silicon. Thus, the resulting electric field could be responsible of a slight hardening of the macrocycle. In contrast, multilayer films are thicker, hence the interaction of the beam with the substrate decreases. On the other hand, no shifts on the characteristic Raman modes were recognized that could suggest formation of covalent bonds between molecules. This confirms that the dominant interactions remain π -stacking and van der Waals forces.

From the UV-visible absorption spectra, the main absorption features of both materials were identified for the films grown on glass witnesses. Both materials are highly absorbent in the visible range of the spectrum, with absorption coefficients between 10^4 and 10^5 cm^{-1} . It was observed that multilayer films have the absorption features of both materials with minor shifts related to exciton coupling phenomena. Those effects are

characteristic of face-to-face configurations between H_2 TPP molecules. This suggests a slight tendency for these molecules to adopt that preferential orientation on the interfaces, and possibly inside the solid. The absorption features of films grown on silicon substrates indicate a strong contribution could be arising from the electric dipole on the substrate's surface, and this might be responsible for the disappearance of the Soret peak on pristine H_2 TPP films. This peak seems to reappear on multilayer films of three or more layers, shifted towards more energetic wavelengths, compared to the films grown on glass substrates. Moreover, recognizable shifts on the Q-bands of multilayer films were identified towards more energetic wavelengths, in agreement with the spectra of the films grown on glass substrates.

The optical band gap of the samples was estimated from the UV-visible absorption spectra, using Tauc plots. The estimated optical band gap is in good agreement with the reported values for pristine C_{60} films (1.74 eV) and H_2 TPP films (1.76 eV). The optical band gap found for multilayer thin films was slightly lower than the one estimated for pristine films. Reflectance spectra were manipulated using Kubelka-Munk transformation, in order to use Tauc's method to obtain the optical band gap of films grown on silicon. However, the shape of the reflectance spectra (specially those of films containing H_2 TPP) was not suited to use these results for comparison with reported values.

Current-voltage (I - V) analysis at low frequencies (10^{-1} Hz) revealed a very asymmetric behavior over all the samples, suggesting that charge accumulation phenomena are occurring between interfaces, specially with the electrodes. In the case of the FPF and FPPF preparations, these effects generate capacitance profiles resembling those found on metal-oxide-semiconductor devices, and may evidence the presence of aluminum oxides on the electrode-sample interface. As a consequence of the formation of carrier accumulation/depletion/inversion layers on those interfaces, the conductivity σ at low frequencies varies slightly, compared to that estimated at higher frequencies ($> 10^3$ Hz). The estimated conductivity for pristine C_{60} films is comparable with reported values ($\approx 10^{-7}$ S cm^{-1}), whereas the conductivity of pristine H_2 TPP films was found to be slightly higher ($\approx 3 \times 10^{-7}$ S cm^{-1}) than the reported value ($\approx 10^{-8}$ S cm^{-1}). The C_{60}/H_2 TPP/ C_{60} configuration was found to be more conductive than any other sample with $\sigma \approx 1 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} . This suggests that the electrode-sample interface on the last layer has a dominant contribution on the conductivity of the system.

Índice general

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	XI
Índice de figuras	XV
Índice de tablas	XXI
Abreviaturas usadas	XXIII
1 Antecedentes	1
1.1 Semiconductores orgánicos y dispositivos electrónicos	2
1.1.1 Fotovoltáicos Orgánicos (OPV)	2
1.1.2 Moléculas macrocíclicas como materiales fotovoltáicos	3
1.1.3 Fullerenos C_{60} como material aceptor	4
1.2 Generalidades del proceso de fotoconversión	5
1.2.1 Principios básicos	6
1.2.2 Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte (DSSC)	9
1.3 Porfirinas	11
1.3.1 Tetrafenilporfirina	14
1.4 Fullerenos C_{60}	15
1.4.1 Fullerenos C_{60} en dispositivos fotovoltáicos	18
1.4.2 Complejos porfirina-fullereno	19
1.5 Integración en películas delgadas	21

ÍNDICE GENERAL

2	Material y Métodos	23
2.1	Crecimiento de películas mediante Depósito Físico de Vapor (PVD)	23
2.1.1	Evaporación térmica	23
2.1.2	Equipo de evaporación	24
2.1.3	Depósito de películas multicapa	25
2.2	Técnicas de caracterización	27
2.2.1	Espectroscopía Raman	27
2.2.2	Espectroscopía UV-visible	29
2.2.3	Curvas de Corriente-Voltaje	34
3	Resultados y Discusión	39
3.1	Espectroscopía Raman	40
3.2	Espectroscopía UV-vis	46
3.2.1	Espectros de absorción	47
3.2.2	Espectros de reflexión	51
3.3	Caracterización <i>I-V</i>	59
4	Conclusiones	73
A	Generalidades de dispositivos semiconductores	75
A.1	Conducción por electrones y huecos	75
A.2	Estados superficiales	75
A.2.1	Capas de Carga-Espacial	76
A.2.2	Capa de inversión	77
A.3	Dispositivos limitados por la carga espacial	78
B	Interacción Radiación-Materia	79
B.1	Niveles de Energía y Transiciones en Átomos	80
B.2	Niveles de Energía y Transiciones en Moléculas	80
	Bibliografía	83
	Índice alfabético	95

Índice de figuras

1.1	Ilustración de una molécula de tetrafenilporfirina (H_2TPP). En negro, se representan los átomos de carbono, en azul los átomos de nitrógeno y en blanco los de hidrógeno.	3
1.2	Ilustración del derivado PCBM. En negro están representados los átomos de carbono, en rojo los átomos de oxígeno y en blanco los de hidrógeno.	4
1.3	Ilustración de una molécula de fullereno C_{60}	5
1.4	Diagrama de energía para una celda solar excitónica con un corrimiento de banda. Los excitones creados mediante la absorción de luz en ambos semiconductores orgánicos (OSC_1 y OSC_2) no poseen suficiente energía para disociarse en el bulto (excepto en trampas eléctricas). Sin embargo, la diferencia en los niveles de las bandas entre ambos semiconductores (corrimiento) brinda una ruta exotérmica para la disociación de los excitones en ambas fases, produciendo electrones en OSC_1 y huecos en OSC_2 . Para que tenga lugar la disociación, el corrimiento de bandas debe ser mayor a la energía de amarre excitónica.	6
1.5	(a) Electrón y hueco interactuando a través del potencial V apantallado por la constante dieléctrica ϵ . (b) Energía de enlace de los portadores de carga fotogenerados, con la carga positiva (hueco) posicionada en el origen y la carga negativa (electrón) a la distancia indicada a partir del hueco. En los semiconductores inorgánicos, la mayor deslocalización de las funciones de onda de los portadores y la menor amplitud de los pozos de potencial Coulombianos, son responsables de la fotogeneración de portadores libres a temperatura ambiente. En contraste, en los semiconductores orgánicos, los portadores tienen funciones de onda más localizadas y pozos de potencial más amplios, por lo que la fotogeneración da lugar pares amarrados electrón-hueco o excitones. (Tomado de B.A. Gregg y M.C. Hanna 2003 [21])	7
1.6	Ilustración de la diferencia entre los mecanismos de generación de los portadores de carga. en (a) Celdas solares convencionales y (b) celdas solares excitónicas. (Tomado de B.A. Gregg y M.C. Hanna 2003 [21])	8

ÍNDICE DE FIGURAS

1.7	Celda solar de TiO_2 sensibilizada por colorante. El tinte fotoexcitado transfiere un electrón a la capa semiconductora de TiO_2 mediante inyección electrónica. El electrón inyectado es transportado a través de la capa porosa de TiO_2 y colectado en la capa conductora de SnO_2 en la superficie de vidrio. En el electrolito, el mediador (I^-/I_3^-) experimenta una oxidación sobre el tinte y una reducción en el cátodo recubierto de un catalizador (Tomado de Smestad y Grätzel [24]).	10
1.8	Proceso de transferencia electrónica en una celda solar sensibilizada por tinte	11
1.9	Esquema de una molécula de FBP o porfina.	12
1.10	Espectro de absorción de una porfirina	13
1.11	Esquema de la molécula de tetrafenilporfirina (H_2TPP). El alto grado de conjugación de esta molécula es responsable de su enorme absorción en el rango visible del espectro electromagnético.	14
1.12	Orbitales moleculares de la H_2TPP involucrados en los procesos de absorción óptica, calculados mediante DFT.	15
1.13	Esquema de la molécula de C_{60}	16
1.14	Ilustración del proceso de transferencia de carga fotoinducida (izquierda) con un diagrama de los niveles de energía (derecha). Luego de la excitación en la capa de polifenilvinileno (PPV) polimérico (o en su caso porfirina), el electrón es transferido al C_{60} debido a su mayor afinidad electrónica. (Tomado de Hoppe <i>et al.</i> 2004 [69])	19
1.15	Estructura del sólido cristalino $\text{H}_2\text{TPP}\cdot 2\text{C}_{60}\cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$. Arriba: una capa de moléculas de C_{60} sobre el plano (100). Abajo: una vista sobre esta capa. (Tomado de Konarev <i>et al.</i> [77])	20
2.1	Esquema del equipo de evaporación empleado para depositar las películas.	24
2.2	Detalle de la pieza de evaporación en donde se muestran los elementos de calefacción y el mecanismo obturador.	25
2.3	Polaridad del dipolo en la interfase $\text{Si}-\text{SiO}_2$ en una representación bi-dimensional hipotética (Tomado de Massoud 1988 [91]).	26
2.4	Esquema del grupo puntual C_{2v} empleado para describir las vibraciones involucradas en los modos Raman activos de la molécula de H_2tpp	28
2.5	Algunas vibraciones calculadas para la molécula de H_2TPP (M. Adyn 2013 [94]).	28

2.6	Modelo simplificado de los cuatro orbitales de Gouterman para explicar las transiciones de las porfirinas con grupo de simetría D_{2h} sin sustituyente metálico (Nemykin y Hadt 2010 [95]).	31
2.7	Esquema de la esfera de integración usada en el espectrofotómetro SHIMADZU UV2600-	32
2.8	Gráfico de Tauc empleado para estimar el band gap óptico de una película delgada de H_2TPP	33
2.9	Máscara de acero inoxidable empleada para producir el patrón de electrodos circulares sobre las películas obtenidas.	35
2.10	Sistema empleado para la caracterización I-V de las muestras. La corriente fue inferida a partir de la caída de potencial en el resistor R. Se empleó una resistencia nominal 56Ω	36
2.11	Diagrama de niveles de energía de las interfases Al/C_{60} y H_2TPP/Al (En donde se ha tomado $\phi_m = 4.22$ eV, para el aluminio y el band gap óptico de la H_2TPP , $E_g = 1.76$ eV.)	37
3.1	Espectro Raman del sustrato de silicio sobre el que se depositaron las muestras. La línea roja representa la convolución de las curvas gaussianas (en verde) que ajustan los principales modos del espectro.	41
3.2	Espectro Raman de películas delgadas de fullereno C_{60} depositadas sobre silicio (100).	41
3.3	Espectro Raman de películas delgadas de H_2TPP (b) depositadas sobre silicio (100).	42
3.4	Espectros Raman de todas las muestras	44
3.5	Gráfica de las intensidades relativas de las áreas bajo las bandas características (aproximadas por gaussianas) de todas las muestras tomadas respecto al modo característico 1553 cm^{-1}	45
3.6	Separación de las bandas en las configuraciones cara a cara, cabo a rabo y oblicua de los dímeros.	46
3.7	Espectros de absorción UV-vis de películas multicapa de fullereno C_{60} con H_2TPP depositadas sobre vidrio.	48
3.8	Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas de C_{60} , a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.	49

ÍNDICE DE FIGURAS

3.9	Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas de H_2 TPP, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.	49
3.10	Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas multicapa FP, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.	50
3.11	Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas multicapa FPF, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.	50
3.12	Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas multicapa FFPF, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.	51
3.13	Espectros de absorción de películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} con H_2 TPP, depositadas sobre silicio (100). En la parte inferior se identifica el espectro de absorción característico del silicio.	52
3.14	Detalle de las bandas Q correspondientes a los espectros de absorción de películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} con H_2 TPP, depositadas sobre silicio (100).	53
3.15	Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas de C_{60}	55
3.16	Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas de H_2 TPP.	56
3.17	Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas multicapa FP.	57
3.18	Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas multicapa FPF.	57
3.19	Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas multicapa FFPF.	58
3.20	(a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y (b) dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.2$ Hz aplicado sobre la muestra de fullereno C_{60}	60
3.21	(a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y (b) dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.1$ Hz aplicado sobre la muestra de H_2 TPP.	61

3.22 (a) Esquema de un capacitor MOS y (b) Perfil $C-V$ característico de un capacitor MOS ideal (sobre un sustrato tipo p) y uno que toma en cuenta los efectos del silicio policristalino y del espesor de la capa de carga. Por debajo del voltaje de banda plana V_{fb} , el dispositivo opera en la región de acumulación. Entre V_{fb} y el voltaje umbral de inversión V_t , el dispositivo opera en la región de agotamiento. Para voltajes mayores a V_t el dispositivo opera en la región de inversión (formación de una capa tipo n en el sustrato tipo p). Tomado de Hu 2010 [117].	62
3.23 (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y (b) dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.2$ Hz aplicado sobre la película delgada multicapa FP.	63
3.24 (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y dependencia de la capacitancia en función del voltaje y (b) Dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.1$ Hz aplicado sobre la película delgada multicapa FPF.	65
3.25 (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y dependencia de la capacitancia en función del voltaje y (b) Dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.1$ Hz aplicado sobre la película delgada multicapa FPPF.	66
3.26 Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas de fullereno C_{60} a diferentes frecuencias.	68
3.27 Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas de H_2 TPP a diferentes frecuencias.	68
3.28 Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas multicapa FP a diferentes frecuencias.	69
3.29 Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas multicapa FPF a diferentes frecuencias.	70
3.30 Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas multicapa FPPF a diferentes frecuencias.	70
3.31 Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico tomadas a 10 kHz para todas las muestras preparadas.	71
A.1 Diagrama de niveles de energía para los estados superficiales cargados los cuales inducen una región despoblada de electrones de conducción inmediatamente bajo la superficie. (Tomado de Azároff y Brophy [128])	76
A.2 Formación de una capa de inversión p en un semiconductor tipo n (Tomado de Azároff y Brophy [128])	78
B.1 Espectro electromagnético (desde ondas de radio hasta rayos X. Se indican los tipos de transiciones posibles que pueden ocurrir en átomos o moléculas, inducidas por radiación de diferentes longitudes de onda.	79

Índice de tablas

1.1	Algunas propiedades físicas de la molécula de C_{60}	17
1.2	Algunas propiedades físicas del C_{60} en el estado sólido cristalino	18
2.1	Modos vibracionales activos de la molécula de C_{60}	29
2.2	Principales modos Raman de películas delgadas de H_2TPP	30
2.3	Energías (en eV) de las transiciones electrónicas ocurrentes en películas delgadas de C_{60}	31
3.1	Listado de muestras de películas delgadas obtenidas y sus espesores aproximados determinados mediante microscopía de fuerza atómica.	39
3.2	Películas delgadas multicapa en distintos substratos	40
3.3	Principales modos Raman identificados de las películas delgadas de fullereno C_{60}	42
3.4	Principales modos Raman identificados de las películas delgadas de H_2TPP	43
3.5	Bandas identificadas para las películas delgadas de H_2TPP y sus asociaciones en el modelo de Gouterman	54
3.6	Bandas identificadas para las películas delgadas de C_{60} y sus asociaciones	55
3.7	Bandgap óptico de las películas delgadas obtenidas, calculado a partir de los espectros de absorción y reflexión UV-visible	58
3.8	Conductividad de películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} con H_2TPP	71

Abreviaturas usadas

A	Aceptor de electrones
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
CNT	Nanotubos de carbono
D	Donador de electrones
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
DSSC	Celda Solar Sensibilizada por Tinte
FBP	Porfirina base libre
fcc	Celda cúbica centrada en las caras
FET	Transistor de efecto de campo
HOMO	Último orbital molecular ocupado
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado
IPV	Fotovoltaico Inorgánico
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de Indio-Estaño
LED	Diodo Emisor de Luz
LUMO	Primer orbital molecular desocupado
MO	Orbital molecular
MOS	Metal-óxido-semiconductor
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
OFET	Transistor Orgánico de Efecto de Campo

OPV Fotovoltáico Orgánico
OSC Semiconductor orgánico
PAT Poli-alquiltiofeno
Pc Ftalocianina
PCBM (6,6)-fenil C₆₁ de ácido butírico éster metílico
PDT Terapia fotodinámica
PPV Polifenilvinileno
PVD Depósito Físic de Vapor
RMS Media Cuadrática
sc Celda cúbica simple
TFT Transistor de película delgada
TPP Tetrafenilporfirina

ANTECEDENTES

El creciente interés por los materiales nanoestructurados obedece a una constante demanda de tecnologías capaces de satisfacer las exigencias de la sociedad contemporánea de forma más eficiente y sustentable. En este sentido, la nanotecnología es el paradigma más ambicioso y prometedor que se ha planteado hasta hoy, inspirado probablemente en una de las charlas más memorables de Richard Feynman en 1959: *There's plenty of room at the bottom* [1]. La nanotecnología plantea convenientemente la solución al problema de la miniaturización y el procesamiento de datos. Más aún, la extrapolación de muchos fenómenos nanoscópicos resulta de gran interés para el desarrollo de dispositivos macroscópicos. La trascendencia de dichos fenómenos radica en que están íntimamente relacionados con las escalas en cuestión, en las que ocurren procesos que resultarían sumamente sorprendentes a escalas macroscópicas. Tal es el caso del gran auge por los semiconductores orgánicos y las nanoestructuras de carbono. Como se comentará adelante, los primeros han impactado directamente en aplicaciones de uso actual como es el caso de las pantallas activas en telefonía celular. Por otro lado, los materiales nanoestructurados de carbono han sido propuestos para un sinnúmero de aplicaciones desde agentes de administración de fármacos, hasta transistores de efecto de campo (FETs).

En los últimos años se han investigado intensivamente las propiedades electrónicas de una gran variedad de compuestos; gracias al desarrollo de nuevas técnicas de síntesis y caracterización, así como de la creciente capacidad de cómputo y de herramientas teóricas como la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). De manera particular, se ha reconocido y estudiado tanto el carácter semiconductor en ciertos compuestos orgánicos, como sus propiedades electrónicas y ópticas. Con este estímulo se han caracterizado también, teórica y experimentalmente, las prometedoras propiedades de los materiales de baja dimensionalidad, como es el caso de los fullerenos, los nanotubos, el grafeno y otras nanoestructuras de carbono. En particular se ha hecho un gran esfuerzo por modelar el comportamiento vibracional, óptico y electrónico mediante métodos *ab-initio* tanto de los fullerenos como de los compuestos macrocíclicos. En este trabajo se aborda la preparación de materiales que emplean dichos compuestos como bloques fundamentales.

1.1 Semiconductores orgánicos y dispositivos electrónicos

Las novedosas propiedades de los semiconductores orgánicos han motivado un estudio profundo de los fenómenos cuánticos subyacentes en ellos, así como sus potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos. Este interés se ha acrecentado desde los años setenta, con el impulso de los trabajos de Heeger, MacDiarmid y Shirakawa [2, 3], sobre las propiedades semiconductoras y metálicas de polímeros dopados –mismos que los hicieron acreedores al premio Nobel de química en el 2000–. Desde entonces, han sido publicados numerosos trabajos relacionados con una gran variedad de aplicaciones, entre las cuales destacan el desarrollo de dispositivos fotoluminiscentes (LEDs) [4–6], transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) [7, 8], celdas solares [9–12] y muchos otros tipos de sensores.

Además de los requerimientos estructurales que conlleva la fabricación de dispositivos basados en estas tecnologías (*i. e.* la manufactura de dispositivos con un alto grado de flexibilidad), se estima que la producción de dispositivos basados en semiconductores orgánicos sería tan eficiente y sencilla como la de los materiales poliméricos empleados actualmente. Un ejemplo evidente es el desarrollo de pantallas de televisión flexibles fabricadas actualmente a nivel comercial.

1.1.1 Fotovoltáicos Orgánicos (OPV)

La importancia del trabajo de Heeger, MacDiarmid, y Shirakawa radica en la versatilidad con la que puede inducirse el dopaje en polímeros conjugados. Así, la implementación en distintos dispositivos optoelectrónicos, como es el caso de LEDs y Transistores de Películas Delgadas (TFTs) se aborda en términos del método usado para inyectar carga en dichos polímeros [13], –análogamente a los materiales inorgánicos–. De esta forma, Heeger propone que el foto-dopaje daría lugar a los procesos de separación de carga en polímeros conjugados. Dichos procesos son característicos en los materiales empleados en dispositivos fotovoltáicos de uso comercial en la actualidad como es el caso del silicio policristalino.

El foto-dopaje ocurre por procesos de oxidación local y reducción en la vecindad, inducidos por la absorción de luz y mediados por la creación de pares electrón-hueco. Idealmente, ésto ocurre seguido de una separación de carga, en la cual se forman portadores que pueden moverse “libremente”. Sin embargo, la proporción entre portadores libres y los excitones generados amarrados está limitada por los fenómenos de recombinación de dichos estados excitónicos. El ajuste de dicha proporción es un tema de constante discusión, ya que es de vital importancia en la optimización de los rendimientos de los dispositivos fotovoltáicos. En este sentido, los esfuerzos están enfocados a aumentar en la medida de lo posible la proporción de portadores libres respecto a los excitones generados.

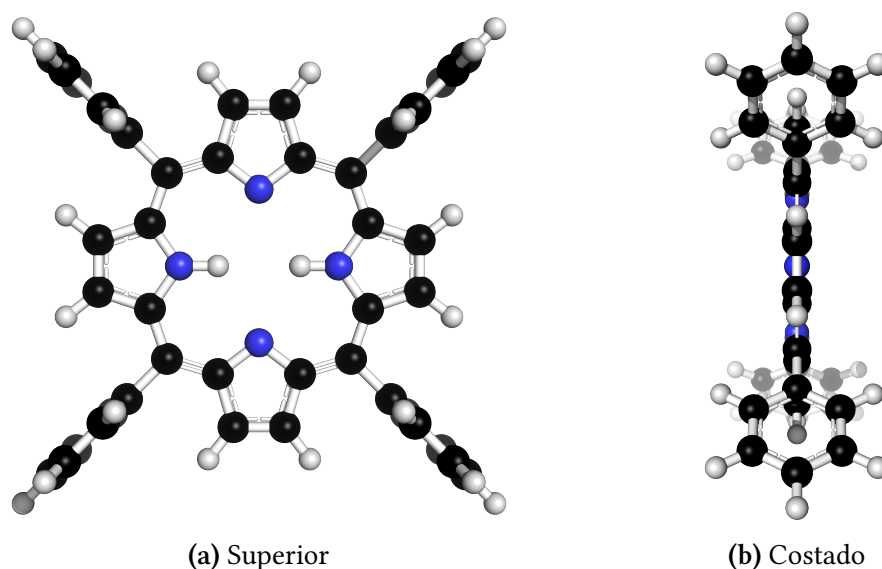


Figura 1.1 – Ilustración de una molécula de tetrafenilporfirina (H_2 TPP). En negro, se representan los átomos de carbono, en azul lo átomos de nitrógeno y en blanco los de hidrógeno.

Por otro lado, la construcción de dispositivos fotovoltaicos está, en última instancia, vinculada a fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida. El descubrimiento de la ocurrencia de este tipo de transferencia en polímeros conjugados (como donadores) y fullereno C_{60} (como aceptores) [14, 15] abrió un panorama amplio para este tipo de compuestos. Una de la particularidades de este arreglo es la alta eficiencia cuántica en la transferencia electrónica y la posibilidad de lograr estados de separación de carga de larga duración.

1.1.2 Moléculas macrocíclicas como materiales fotovoltaicos

La motivación de los primeros estudios respecto a las propiedades fotovoltaicas llevados a cabo por Tang y Albrecht [16] en 1975, tiene su origen en comprender y explotar las propiedades fotovoltaicas y semiconductoras de moléculas como la clorofila y su papel en los procesos fotosintéticos. Por otra parte, debido al alto grado de conjugación en los enlaces de este tipo de moléculas, su introducción en dispositivos de foto-conversión promete aumentar la absorción óptica (y con ello la eficiencia) a la región del infrarrojo cercano.

Las primeras celdas fotovoltaicas basadas en moléculas macrocíclicas (ftalocianina) reportadas por Tang, fueron construidas a partir de heterouniones entre dos compuestos orgánicos (*bi-capas*), con eficiencias de alrededor del 1% [9]. Este arreglo es similar al empleado en las celdas solares inorgánicas con uniones tipo *p-n*, cuya eficiencia en promedio se encuentra alrededor del 15%.

1. ANTECEDENTES

La posterior optimización de este tipo de celdas empleó como estrategia la incorporación de fullereno C_{60} como aceptor, mejorando la conversión fotovoltaica. De esta forma, se han reportado eficiencias fotón-fotocorriente (IPCE) de hasta 17 % para celdas basadas en películas de nano-racimos de porfirinas y C_{60} [17, 18]. En este trabajo se propone la caracterización de algunas propiedades ópticas y electrónicas de películas delgadas multicapa de tetrafenilporfirina (ver Figura 1.1) con fullereno C_{60} .

1.1.3 Fullereno C_{60} como material aceptor

Desde el primer uso del fullereno C_{60} en un dispositivo fotovoltaico en 1995 [19], se han desarrollado e incorporado diferentes derivados en este tipo de dispositivos con el fin de ser procesados mediante métodos de soluciones. El derivado más frecuentemente usado es sin duda el (6,6)-fenil C_{61} de ácido butírico éster metílico (PCBM) con eficiencias reportadas $\eta > 5\%$ [20].

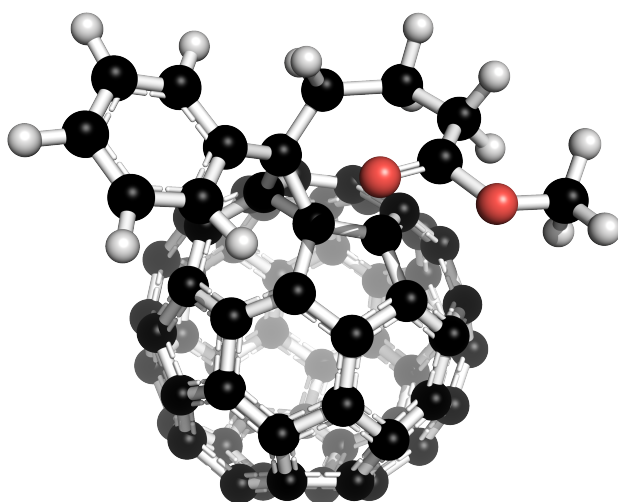


Figura 1.2 – Ilustración del derivado PCBM. En negro están representados los átomos de carbono, en rojo los átomos de oxígeno y en blanco los de hidrógeno.

La incorporación de fullerenos en dispositivos de conversión fotovoltaica ha resultado especialmente atractiva debido a la gran eficiencia cuántica de la transferencia electrónica fotoinducida entre semiconductores orgánicos y el C_{60} . Se sabe que esta transferencia ocurre en el orden de femtosegundos, en combinación con varios polímeros conjugados como es el caso del polifenilvinileno (PPV) o una gran variedad de poli-alquiltiofenos (PATs). En esta transferencia, se reconoce al fullereno como un aceptor de electrones (A) en presencia de polímeros conjugados considerados como donadores (D).

Por otro lado, debido a la relativa isotropía estructural (especialmente en el caso de la molécula pura, ver Figura 1.3) de los derivados del C_{60} , la capacidad de aceptar electrones

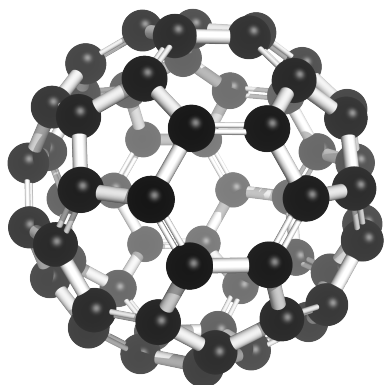


Figura 1.3 – Ilustración de una molécula de fullereno C_{60} .

en estos compuestos se ve altamente favorecida. Además, esta isotropía juega un papel positivo en la separación de los pares iniciales $D^+ - A^-$ (en donde D^+ representa al polímero oxidado y A^- representa al fullereno reducido), así como en el transporte electrónico a través de las fronteras de grano.

El uso de semiconductores orgánicos en dispositivos electrónicos como LEDs, OFETs y celdas solares requiere su manejo en películas delgadas. Por otro lado, la optimización de dichos dispositivos está sujeta tanto a las propiedades electrónicas de cada molécula, como a los fenómenos que ocurren en las interfases. En este sentido, la preparación y caracterización de películas multicapa resulta de interés desde el punto de vista de los fenómenos electrónicos que ocurren en las múltiples interfases. En este trabajo se propone el uso de la evaporación térmica como una técnica sencilla para el crecimiento de dichas películas. La naturaleza de las interacciones en las interfases de estos dispositivos estará en mayor o menor medida relacionada con la morfología de las capas, que a su vez está determinada por las consideraciones particulares de la técnica de evaporación y las características propias de cada material. En este sentido, se pretende analizar el efecto de dichas interfases en las características ópticas y electrónicas de los compuestos multicapa preparados de esta forma. Con ello se podría evaluar el uso de una preparación particular para algún objetivo determinado, como en el caso de un dispositivo fotodetector, por ejemplo.

1.2 Generalidades del proceso de fotoconversión

La transformación tecnológica que ha experimentado la sociedad industrializada ha traído consigo una creciente demanda en el suministro de energía. En el último siglo, esto se ha visto reflejado en una gran dependencia en los suministros de combustibles fósiles, cuyos costos han alcanzado niveles desproporcionados, económica- y ambientalmente. Esta

1. ANTECEDENTES

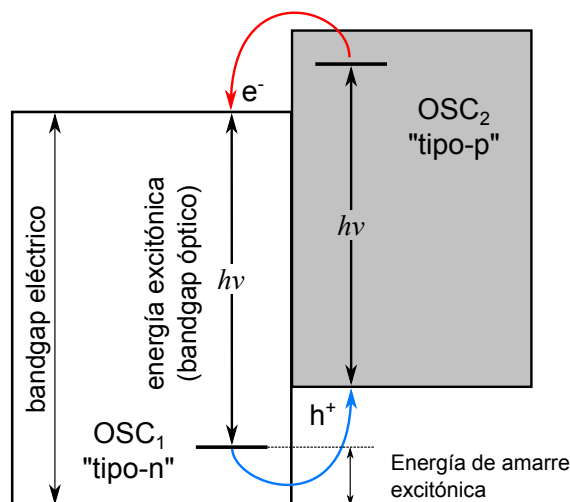


Figura 1.4 – Diagrama de energía para una celda solar excitónica con un corrimiento de banda. Los excitones creados mediante la absorción de luz en ambos semiconductores orgánicos (OSC_1 y OSC_2) no poseen suficiente energía para disociarse en el bulto (excepto en trampas eléctricas). Sin embargo, la diferencia en los niveles de las bandas entre ambos semiconductores (corrimiento) brinda una ruta exotérmica para la disociación de los excitones en ambas fases, produciendo electrones en OSC_1 y huecos en OSC_2 . Para que tenga lugar la disociación, el corrimiento de bandas debe ser mayor a la energía de amarre excitónica.

sintomatología ha llevado a un replanteamiento de la estrategia de generación energética, con vistas a un mayor aprovechamiento de fuentes renovables. De igual manera, es imperativo alcanzar eficiencias más competitivas no sólo en las tecnologías de generación, sino en todas las tecnologías de consumo disponibles actualmente. En este sentido, los mecanismos de conversión fotovoltaica están cobrando gran importancia para satisfacer las necesidades energéticas globales.

1.2.1 Principios básicos

El proceso de conversión de la energía luminosa en corriente eléctrica en una celda fotovoltaica orgánica se logra a través de cuatro pasos consecutivos:

- (I) *Absorción* de un fotón, ocasionando la formación de un estado excitado: el par electrón-hueco (excitón).
- (II) *Difusión del excitón* a una región donde
- (III) la *separación de carga* ocurre.

1.2. Generalidades del proceso de fotoconversión

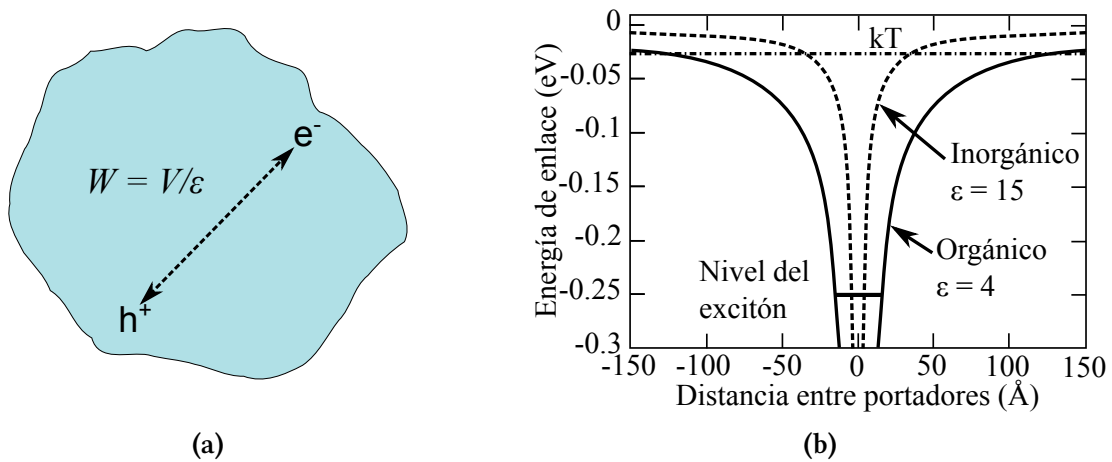


Figura 1.5 – (a) Electrón y hueco interactuando a través del potencial V apantallado por la constante dieléctrica ϵ . (b) Energía de enlace de los portadores de carga fotogenerados, con la carga positiva (hueco) posicionada en el origen y la carga negativa (electrón) a la distancia indicada a partir del hueco. En los semiconductores inorgánicos, la mayor deslocalización de las funciones de onda de los portadores y la menor amplitud de los pozos de potencial Coulombianos, son responsables de la fotogeneración de portadores libres a temperatura ambiente. En contraste, en los semiconductores orgánicos, los portadores tienen funciones de onda más localizadas y pozos de potencial más amplios, por lo que la fotogeneración da lugar a pares amarrados electrón-hueco o excitones. (Tomado de B.A. Gregg y M.C. Hanna 2003 [21])

- (iv) Finalmente, el *transporte de carga*, en el cual los electrones son reinyectados al sistema a través del cátodo y los huecos son inyectados a través del ánodo. De esta forma se suministra la corriente eléctrica directa para el consumo.

La principal diferencia entre las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) y las convencionales celdas inorgánicas (ampliamente ejemplificadas por las celdas de heterounión de p - n silicio cristalino), radica en los mecanismos de generación de la carga. En el caso de las celdas basadas en fotovoltaicos inorgánicos (IPVs), los pares electrón-hueco libres son generados de forma inmediata después de la absorción de luz; es decir, son generados en todo el bulto del material, según la disminución exponencial de la intensidad de la luz incidente. En contraste, la absorción de luz en los materiales orgánicos resulta en la generación de estados excitados móviles y no en pares electrón-hueco libres. Esto ocurre por dos razones:

1. Debido a que la constante dieléctrica de la fase orgánica es generalmente baja, comparada con la de los semiconductores inorgánicos, el pozo de potencial coulombiano atractivo alrededor de los pares electrón-hueco se extiende sobre un volumen mayor respecto a los semiconductores inorgánicos (ver Figura 1.5).

1. ANTECEDENTES

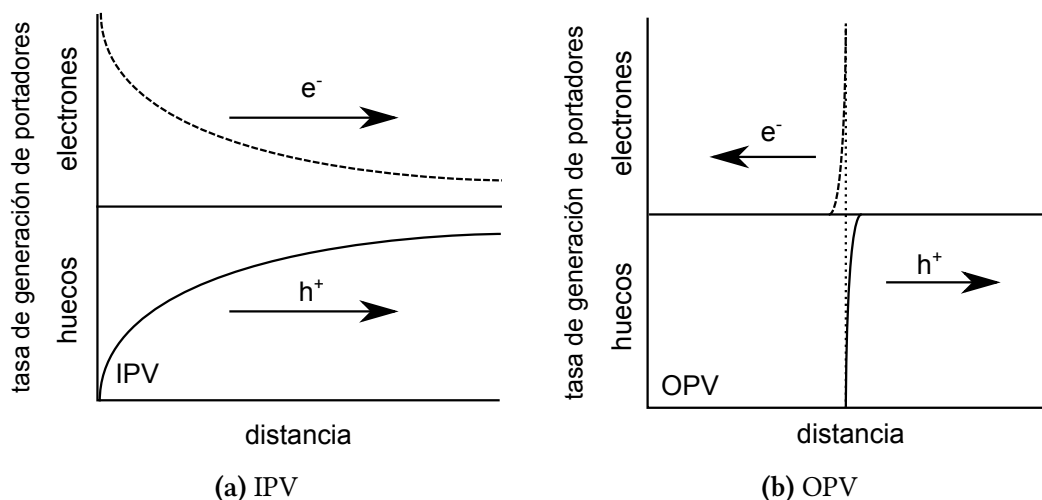


Figura 1.6 – Ilustración de la diferencia entre los mecanismos de generación de los portadores de carga. en (a) Celdas solares convencionales y (b) celdas solares excitónicas. (Tomado de B.A. Gregg y M.C. Hanna 2003 [21])

2. Como las interacciones electrónicas no-covalentes entre moléculas orgánicas son débiles, comparadas con las interacciones electrónicas de los materiales inorgánicos que están covalentemente enlazados (como el silicio), la función de onda electrónica está parcialmente restringida. Ello permite que el electrón esté localizado en el pozo de potencial de su hueco conjugado (y viceversa).

Por lo tanto, el producto más usual de la absorción luminosa en semiconductores orgánicos es un par electrón-hueco fuertemente amarrado (excitón de Frenkel o estado excitónico móvil). Este excitón es una especie eléctricamente neutra, la cual, a primer orden, no se ve afectada por campos eléctricos.

Para producir un efecto fotovoltaico substancial, los excitones generados (eléctricamente neutros), deben difundirse a una interfase donde puedan disociarse en una fase con un electrón y otra fase con un hueco (Figura 1.4). La energía de estos excitones corresponde a la banda prohibida óptica (en adelante *bandgap óptico*) y es menor a la energía del par electrón-hueco libre, que corresponde a la banda prohibida eléctrica (en adelante *bandgap eléctrico*). Los requerimientos termodinámicos para la disociación interfacial del excitón son, desde luego, que el corrimiento entre bandas en la interfase sea mayor a la energía de amarre del excitón (Figura 1.4).

Otra diferencia entre las celdas excitónicas respecto de las celdas IPV, consiste en que, en estas últimas, ambos tipos de portadores de carga tienen la misma distribución espacial en la misma fase química. Esto ocasiona que el gradiente de energía potencial química fotoinducido $\nabla\mu_{hv}$ movilice a ambos tipos de portadores en la misma dirección. Por lo tanto, los electrones deben ser separados de los huecos mediante la acción del gradiente

de energía potencial eléctrico ∇U , comúnmente conocido como la barrera de potencial eléctrico en el equilibrio a través de la celda, o doblamiento de la banda, V_{bi} ($= \int \nabla U(x) dx$ en el equilibrio); este mecanismo es aprovechado en las celdas tipo Schottky. La formación de estos potenciales superficiales se encuentra brevemente descrita en el Apéndice A.2.1. En contraste, en las celdas OPV, $\nabla \mu_{hv}$ moviliza a ambos portadores, electrones y huecos *lejos* de la interfase de disociación excitónica. Este fenómeno ha permitido lograr un efecto fotovoltaico substancial en celdas excitónicas en las cuales $V_{bi} = 0$ [22].

1.2.2 Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte (DSSC)

Uno de los enfoques actuales en la construcción de dispositivos de conversión fotovoltaica es el aprovechamiento de las cualidades de los semiconductores mesoscópicos. Debido a la estructura tridimensional interconectada de estos materiales, las propiedades fotovoltaicas podrían verse mejoradas. Un ejemplo de ello es la celda de Grätzel [23] desarrollada a principios de los 1990, con eficiencias de conversión de hasta el 10.4 %. El componente clave de este dispositivo es un electrodo nanocrystalino semiconductor de bandagap amplio, el cual está asociado con un sensibilizante como material absorbente de luz. En este tipo de celdas, el suministro de carga se logra a partir de los siguientes mecanismos:

1. El fotón incidente es absorbido por el material fotosensibilizador (colorante) adsorbido en la superficie de TiO_2 .
2. El fotosensibilizador es excitado del estado base (S) al estado excitado (S^*). Los electrones excitados son inyectados a la banda de conducción del TiO_2 . Esto conlleva a la oxidación del fotosensibilizador (S^+):



donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia asociada al fotón incidente.

3. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 son transportados entre las nanopartículas de TiO_2 con difusión hacia el anodo. Estos electrones llegan hasta el cátodo a través del circuito.
4. El fotosensibilizador oxidado (S^+) acepta electrones del ion mediador I^- , regenerando con ello el estado base (S) y el I^- es llevado al estado oxidado I_3^+ .



5. El mediador oxidado I_3^+ , se difunde hacia el cátodo, en donde es reducido a iones I^- .



1. ANTECEDENTES

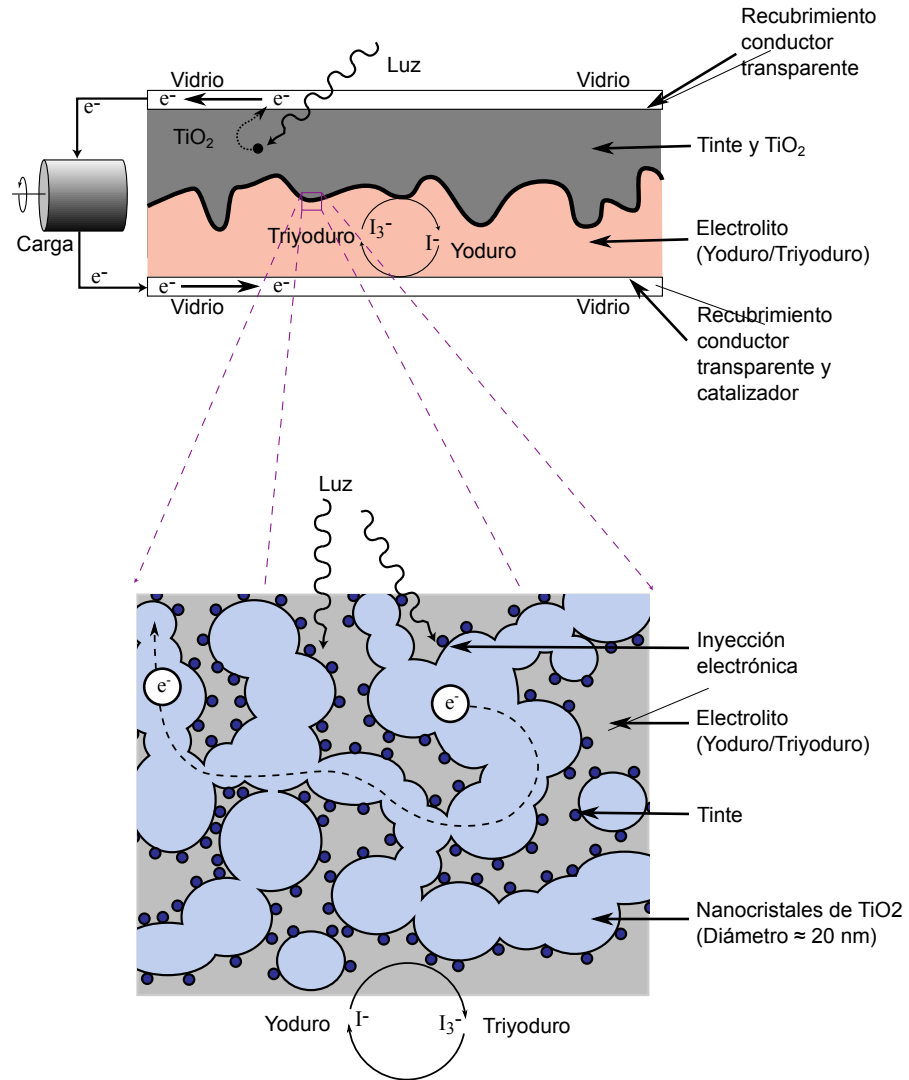


Figura 1.7 – Celda solar de TiO₂ sensibilizada por colorante. El tinte fotoexcitado transfiere un electrón a la capa semiconductora de TiO₂ mediante inyección electrónica. El electrón inyectado es transportado a través de la capa porosa de TiO₂ y colectado en la capa conductora de SnO₂ en la superficie de vidrio. En el electrolito, el mediador (I⁻/I₃⁻) experimenta una oxidación sobre el tinte y una reducción en el cátodo recubierto de un catalizador (Tomado de Smestad y Grätzel [24]).

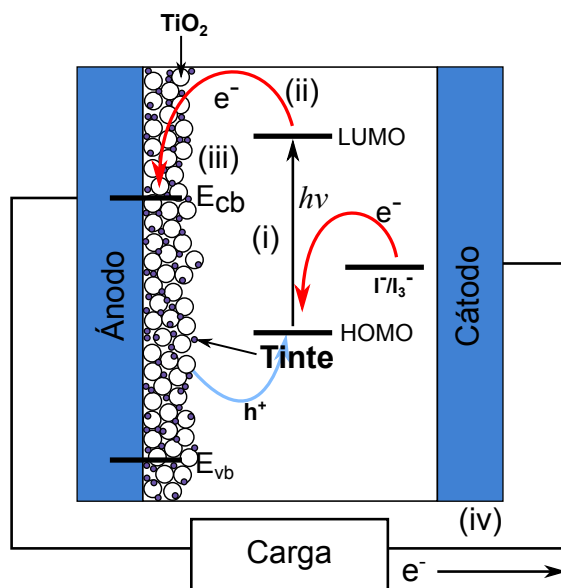


Figura 1.8 – Proceso de transferencia electrónica en una celda solar sensibilizada por tinte

Una ilustración simple de la celda de Grätzel se encuentra ejemplificada en la Figura 1.7. Este tipo de dispositivos son conocidos como Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte (DSSC) y su funcionamiento está esquematizado en la Figura 1.8.

Para lograr eficiencias de conversión altas, el sensibilizante en la DSSC debe ser un tinte que absorba luz en toda la región visible del espectro. Además, este tinte debe enlazarse fuertemente a la superficie de las nanopartículas semiconductoras, debe poder regenerarse después de la excitación y lo más importante, debe ser lo suficientemente estable bajo la exposición a la radiación solar durante muchos años.

La incorporación de moléculas de clorofila con distintas estructuras en dispositivos DSSC ha sido un tema de gran interés, por las habilidades características que muestran estas moléculas en los procesos fotosintéticos. Entre estos tintes, los compuestos de Ftalocianina (Pc) y porfirina son muy atractivos por la gran similitud de sus propiedades estructurales y fotofísicas con las clorofilas.

1.3 Porfirinas

Las porfirinas son pigmentos orgánicos naturales cuya química está íntimamente relacionada con procesos de aprovechamiento de luz en sistemas naturales, de forma análoga a los compuestos de clorofila. Sin embargo los compuestos de porfirina están más relacionados con la hemoglobina que con aquellas moléculas. Los compuestos de porfirina

1. ANTECEDENTES

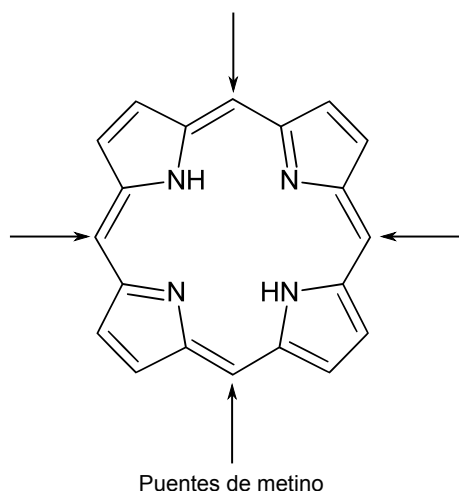


Figura 1.9 – Esquema de una molécula de FBP o porfina.

conocidos como *grupos hemo* son responsables de los procesos de transferencia electrónica y reacciones redox en las hemoproteínas que componen la hemoglobina, como parte de una cadena de procesos en los cuales el oxígeno es transportado, almacenado y reducido por estas proteínas. Estas cualidades han despertado el interés por las porfirinas y su posible utilización en otros procesos físico-químicos.

Se han propuesto muchas aplicaciones que involucran el uso de porfirinas. Entre las más conocidas, destaca su uso en celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSCs), terapia fotodinámica (PDT) –ampliamente usada en el tratamiento del cáncer–, dispositivos de fotodiagnóstico y como catalizadores y modelos biomiméticos.

La porfirina base libre (FBP) o *porfina* es el macrociclo más simple, constituido por cuatro anillos pirrol ligados en una estructura cíclica por puentes de metino¹. Como puede verse en la Figura 1.9, la FBP tiene una estructura altamente conjugada con 18 electrones π , es decir, de acuerdo con la regla de Hückel ($4n + 2$ electrones π) se trata de un compuesto aromático.

Los compuestos de porfirinas tienen dos bandas de absorción principales, la banda Q en la región visible del espectro electromagnético y la banda B (o pico Soret) en la región cercana al UV. En la Figura 1.10 se muestra un espectro de absorción característico de una película delgada de porfirina.

El funcionamiento de muchos procesos celulares como es el caso de aquellos relacionados con la conducción en canales iónicos guardan una gran semejanza con otros dispositivos electrónicos de interés. De hecho estos canales son dispositivos electrónicos digitales autoensamblados en las membranas biológicas operando en posiciones de

¹El grupo metino o metilidino consiste en un átomo de carbono enlazado con un enlace doble y dos enlaces simples, uno de ellos unido a un hidrógeno

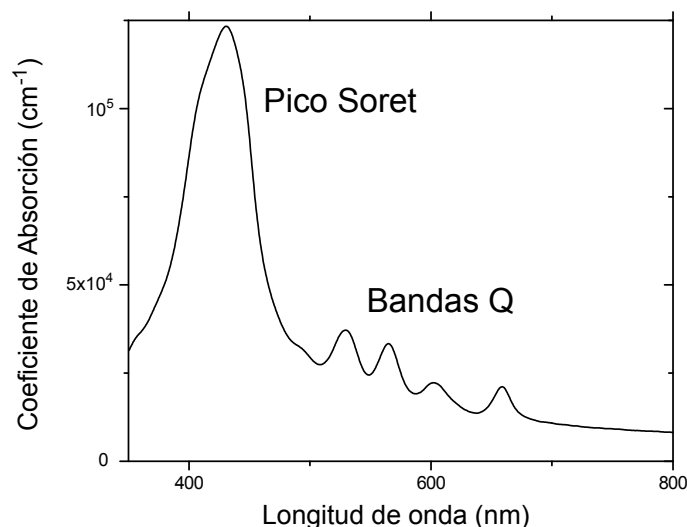


Figura 1.10 – Espectro de absorción de una porfirina

prendido y apagado que son particulares para cada canal. Los compuestos de porfirina son capaces de transferir energía con altas eficiencias a lo largo de cientos de angströms hasta los centros de reacción [25]. La integración de compuestos orgánicos de este tipo promete contribuir a la continuación de la ley de Moore en la miniaturización de los componentes electrónicos; considerando que en los últimos años, las tecnologías actuales están alcanzando su límite de desempeño. Además plantea una optimización en los procesos de fabricación que hoy en día involucran el uso de múltiples químicos y procedimientos energéticamente dispendiosos.

Entre otras características que vuelven atractivo el uso de las moléculas de porfirina y sus derivados en dispositivos electrónicos, son las cualidades electroquímicas y fotofísicas que pueden aportar a dichos dispositivos. Estas moléculas pueden enlazarse prácticamente con cualquier metal en la tabla periódica, con lo que es posible modular sus propiedades ópticas y electrónicas. Además, estos compuestos tienden a ser estables, particularmente, su química de oxidación y reducción es reversible bajo condiciones adecuadas. Esta característica los vuelve potencialmente útiles como interruptores, transistores, uniones y fotodiodos.

Por otro lado, la química de estos macrociclos ha sido plenamente estudiada y los modelos de los orbitales moleculares planteados por Gouterman [26] y Michl [27] predicen con gran precisión las consecuencias de agregar sustituyentes orgánicos y átomos metálicos enlazantes.

Existe un interés substancial por diseñar nuevos derivados de porfirina capaces de autoensamblarse y/o auto-organizarse en un número de nanoestructuras como películas, cristales, tubos, barras, nano-partículas esféricas y patrones fractales más complejos.

1. ANTECEDENTES

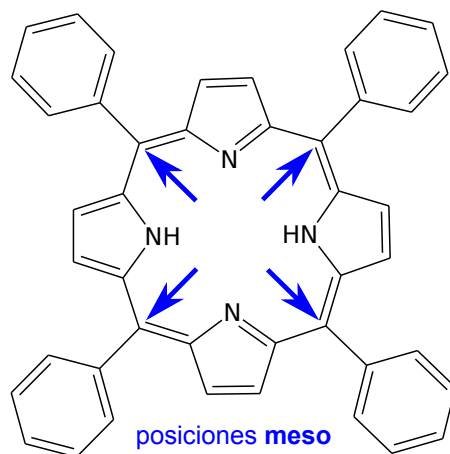


Figura 1.11 – Esquema de la molécula de tetrafenilporfirina (H_2 TPP). El alto grado de conjugación de esta molécula es responsable de su enorme absorción en el rango visible del espectro electromagnético.

Muchos trabajos se están desarrollando también alrededor de las reacciones de transferencia electrónica fotoinducida en moléculas y ensamblajes moleculares que contienen porfirinas. En estos materiales, las propiedades fotónicas de una determinada porfirina son altamente dependientes de la matriz de porfirinas circundante. Debido a estas propiedades fotónicas ajustables, su estabilidad redox y su facilidad de síntesis, los materiales basados en porfirinas continúan siendo investigados como componentes en dispositivos emisores de luz, sensores, celdas solares y fotocatalizadores.

1.3.1 Tetrafenilporfirina

La síntesis de *meso*-tetrafenilporfirinas (TPP) fue lograda por Rothemund en 1935 [28]. En estas porfirinas, los cuatro sustituyentes en la posición *meso*, son anillos fenilo. Y su ligando central modula, al igual que en la FBP las propiedades optoelectrónicas de la molécula. La síntesis de este compuesto es relativamente simple y económica por lo que su incorporación en dispositivos es alentadora en términos comerciales. Para este trabajo se empleó tetrafenilporfirina hidrogenada (H_2 TPP) para preparar películas delgadas multicapa de porfirina con fullereno C_{60} . En adelante se empleará indistintamente y siempre que no se preste a ambigüedad la notación de TPP o H_2 TPP para designar a la molécula de tetrafenilporfirina con ligando libre. En la Figura 1.11 se ilustra un esquema de la molécula indicando sus grupos fenilo en las posiciones meso del núcleo de porfirina.

La base conjugada de la porfirina TPP^{2-} pertenece al grupo de simetría D_{4h} , mientras que su contraparte hidrogenada H_2 TPP pertenece al grupo D_{2h} . Por otro lado, el análisis de resonancia magnética nuclear (NMR) provee evidencia clara de la deslocalización electrónica de los electrones π en estos sistemas aromáticos [29].

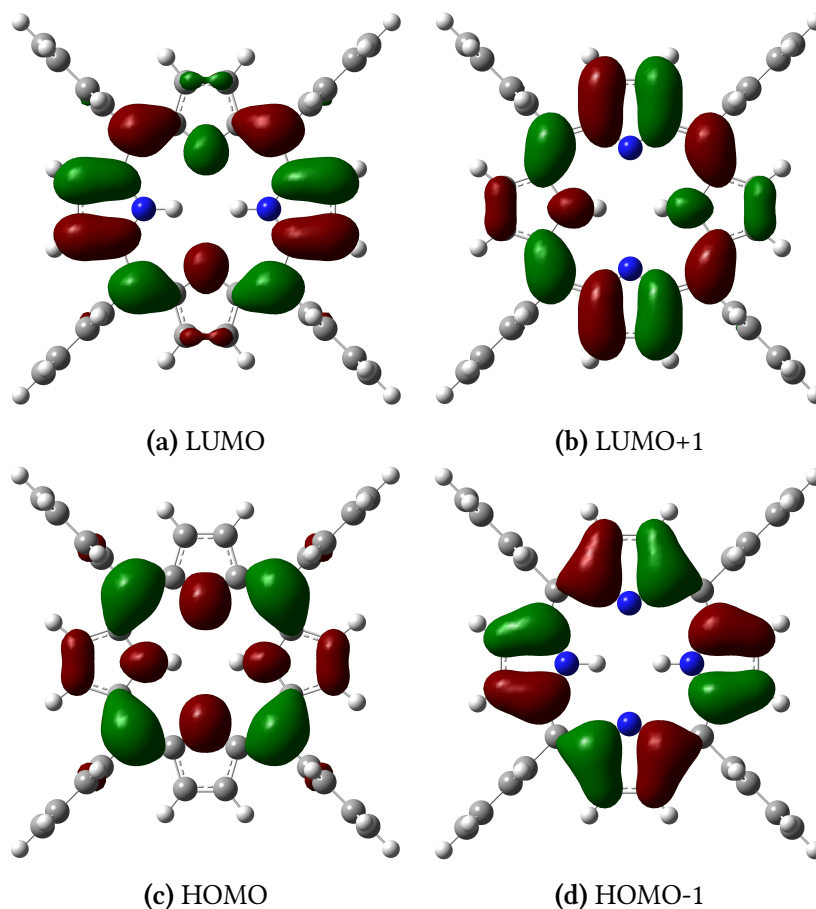


Figura 1.12 – Orbitales moleculares de la H_2TPP involucrados en los procesos de absorción óptica, calculados mediante DFT.

La naturaleza aromática de las porfirinas da a lugar a transiciones electrónicas entre sus orbitales moleculares ocupados y desocupados, responsables de sus características de absorción particulares. Los orbitales involucrados en dichas transiciones han sido estudiados por Gouterman [26, 30–32] en términos de la simetría de estas moléculas. Dichas transiciones ocurren entre el último orbital molecular ocupado (HOMO) y el primer orbital molecular desocupado (LUMO), así como entre los niveles adyacentes HOMO-1, LUMO+1. La forma de dichos orbitales ha sido calculada mediante teoría de funcionales de la densidad (DFT) y en la Figura 1.12 se muestra un esquema de dichos orbitales.

1.4 Fullerenos C_{60}

El descubrimiento de los fullerenos de carbono en 1985 [33] dio sin duda un empuje considerable a los materiales nanoestructurados de carbono, cuyas aplicaciones potenciales

1. ANTECEDENTES



Figura 1.13 – Esquema de la molécula de C_{60} .

siguen siendo tema de gran interés hasta el día de hoy. La síntesis y purificación de estos compuestos es relativamente sencilla y en la actualidad la disponibilidad del C_{60} es amplia y sus costos han alcanzado precios razonables. Algunas de las propiedades físicas de esta molécula se encuentran listadas en la Tabla 1.1.

Uno de los principales atractivos de estos materiales es su baja dimensionalidad: los fullerenos son considerados materiales de dimensionalidad cero. Las propiedades cristalinas de los sólidos que forman estas moléculas han sido estudiadas profundamente y se han realizado esfuerzos para modificar su química mediante la inserción de diversos compuestos dentro de su estructura esférica. Debido a su alto grado de simetría –grupo puntual I_h –, las propiedades estructurales del C_{60} resultan sumamente interesantes y de gran relevancia en relación a sus propiedades electrónicas. Por ello el estudio de sus propiedades ópticas y electrónicas ha sido un tema de muchos trabajos de investigación en las últimas décadas, así como de innumerables esfuerzos por integrarlos en diversos tipos de aplicaciones.

La técnica más utilizada para el crecimiento de sólidos cristalinos de C_{60} es mediante métodos de sublimación [42]. Entre otros métodos, también puede emplearse el depósito a partir de disolventes saturados como tolueno y el hexano [43], sin embargo la incorporación de moléculas del disolvente en el cristal ocurre en la mayoría de los casos, ocasionando con ello la formación de otras fases cristalinas. Por ello, los métodos de sublimación han ganado mayor aceptación y son de hecho el enfoque utilizado en este trabajo. La síntesis de películas delgadas se lleva a cabo mediante la sublimación en vacío del C_{60} en polvo. Para ello, debe primero desgasificarse el polvo de C_{60} a efecto de remover residuos de solvente remanentes del proceso extracción y purificación. Suele emplearse una distancia grande entre el sustrato y la fuente para crecer películas epitaxiales de gran calidad.

El crecimiento epitaxial para películas de C_{60} en la configuración fcc suele lograrse sobre sustratos de GaS (110) [44], mica mineral (001) [45, 46], GeS (001) [47], GaSe (001)

Tabla 1.1 – Algunas propiedades físicas de la molécula de C_{60}

Cantidad	Valor	Referencia
Distancia promedio C–C	1.44 Å	[34]
Diámetro promedio de la esfera C_{60} ^a	7.10 Å	[35]
Diámetro exterior de la esfera C_{60} ^b	10.34 Å	[36]
Energía de enlace por átomo	7.4 eV	[37]
Afinidad electrónica	(2.65 ± 0.05) eV	[38]
Primer potencial de ionización	7.58 eV	[39]
Segundo potencial de ionización	11.5 eV	[40]
Límite de absorción óptica	1.65 eV	[37]
Temperatura de sublimación en vacío ^b	≈ 350 °C	[41]

^a Obtenido mediante mediciones de resonancia magnética nuclear (NMR)

^b Asumiendo que el grosor de la nube electrónica π alrededor de los átomos de C en el cascarón de C_{60} es de 3.35 Å. A su vez, este valor es inferido del valor de la distancia interplanar entre capas de grafito.

^c A una presión de vacío de $\approx 10^{-5}$ Torr

[47], MoS_2 [48] y Sb [49]. Algunos otros sustratos como el Pyrex, Suprasil, NaCl, KBr y Si producen películas delgadas nanocristalinas con tamaños de grano típicos entre 10–20 nm [50]. Este último caso ha sido de particular interés para aplicaciones tecnológicas. Debido a la alta densidad de átomos con valencias insatisfechas (enlaces no saturados o *dangling bonds*) en las superficies del Si (111), Si (100) y el Si (110), el C_{60} se enlaza fuertemente al Si. Por otro lado, debido a la falta de coincidencia en el entramado entre el C_{60} y las diferentes superficies de Si, el crecimiento de la película de C_{60} ocurre con baja cristalinidad (tamaños de cristalito de unos pocos nm) [51]. La cristalinidad de las películas suele mejorarse pasivando la superficie del Si (a través de hidrogenación). También se ha reportado que la cristalinidad de las películas de C_{60} mejora conforme se incrementa el espesor de la película.

El C_{60} cristalino forma una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) con una constante de red de 14.17 Å, una distancia a vecinos cercanos C_{60} – C_{60} de 10.02 Å [53] y una densidad de 1.72 g cm⁻³ (ver Tabla 1.2). La densidad de los sólidos de C_{60} , sin embargo, puede incrementarse considerablemente bajo condiciones de presión hidrostática ya que dichos sólidos son bastante compresibles –a diferencia de las moléculas de C_{60} , las cuales son casi incompresibles.

A temperatura ambiente, las moléculas de C_{60} presentes en los sólidos cristalinos se encuentran rotando rápidamente con tres grados de libertad rotacional, de acuerdo con estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) [63–66]. Los centros moleculares se encuentran alineados formando una red cúbica centrada en las caras (fcc) con una molécula de C_{60} por celda primitiva fcc o cuatro moléculas por celda cúbica simple. Como las moléculas se encuentran girando rápidamente sobre sus posiciones de red, no existe

1. ANTECEDENTES

Tabla 1.2 – Algunas propiedades físicas del C_{60} en el estado sólido cristalino

Cantidad	Valor	Referencia
Constante de red fcc	14.17 Å	[52]
Distancia $C_{60}-C_{60}$	10.02 Å	[53]
Energía de cohesión $C_{60}-C_{60}$	1.6 eV	[54]
Densidad de masa	1.72 g cm ⁻³	[53]
Densidad molecular	1.44×10^{21} cm ⁻³	[53]
Módulo de bulo ^a	6.8, 8.8 GPa	[55, 56]
Band gap óptico	1.7 eV	[57]
Función de trabajo	(4.7 ± 0.1) eV	[58]
Conductividad térmica (300 K)	0.4 W mK ⁻¹	[59]
Conductividad eléctrica (300 K)	1.7×10^{-7} S cm ⁻¹	[60]
Constante Dieléctrica	4.0–4.5	[61, 62]

^a A temperatura ambiente el módulo de bulo es 6.8 GPa para la fase fcc y 8.8 GPa para la fase sc.

orientación preferencial y las moléculas son equivalentes en mediciones cuyos tiempos de adquisición son mayores al periodo rotacional promedio ($t \gg 10^{-11}$ s).

1.4.1 Fullerenos C_{60} en dispositivos fotovoltaicos

El fullereno C_{60} resulta de gran interés en aplicaciones fotovoltaicas debido a la alta eficiencia de transferencia electrónica fotoinducida (ver Figura 1.14) con una variedad de polímeros conjugados [14, 15]. Si bien el PCBM es ampliamente usado en dispositivos OPVs, el fullereno puro resulta de gran importancia por los siguientes factores:

- El fullereno muestra una transferencia electrónica fotoinducida ultrarápida (del orden de subpicosegundos) con una gran variedad de semiconductores orgánicos.
- Debido a su gran isotropía estructural, el fullereno es capaz de reacomodar eficientemente la carga, por lo que es un buen aceptor en procesos de transferencia electrónica. Esto tiene un efecto positivo en el factor de orientación en la difusión excitónica, transferencia de carga y movilidad de portadores. Se piensa, además, que la naturaleza isotrópica del C_{60} podría desempeñar un papel positivo en la separación de los pares iónicos iniciales $D^+ - A^-$, así como en el transporte electrónico a través de las fronteras de grano.
- Buenas movilidades electrónicas (mayores a 6 cm²/Vs) [67].
- Longitudes de difusión excitónica del orden de 40 nm [68].

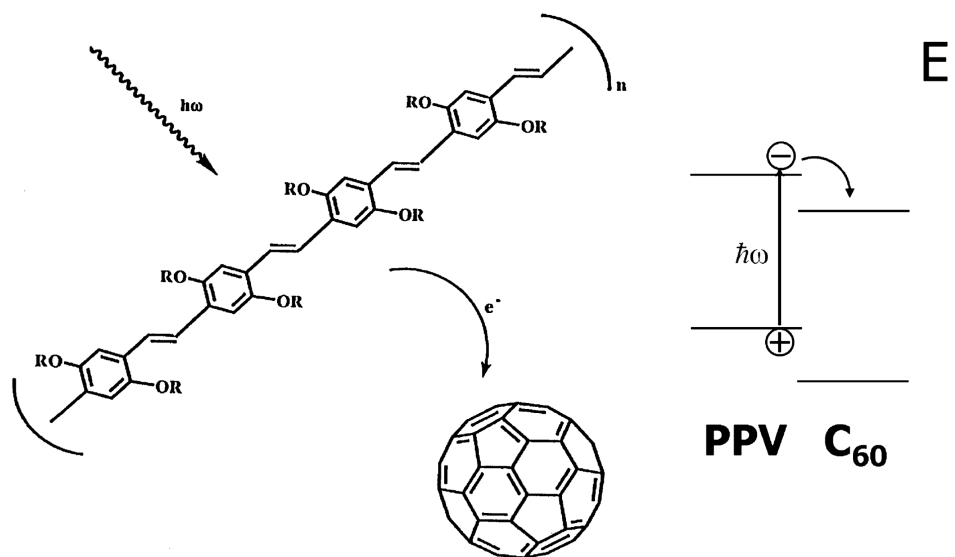


Figura 1.14 – Ilustración del proceso de transferencia de carga fotoinducida (izquierda) con un diagrama de los niveles de energía (derecha). Luego de la excitación en la capa de polifenilvinileno (PPV) polimérico (o en su caso porfirina), el electrón es transferido al C_{60} debido a su mayor afinidad electrónica. (Tomado de Hoppe *et al.* 2004 [69])

1.4.2 Complejos porfirina-fullereno

Los complejos porfirina-fullereno resultan de interés por sus propiedades electrónicas. Las variaciones en su estructura electrónica permiten que estos complejos formen co-cristales esencialmente neutros, con interacciones moleculares débiles, además de agregados moleculares responsables de fenómenos de transferencia de carga. En particular, existe evidencia de la formación de estados de separación de carga de duración relativamente larga (≈ 290 ps) en procesos de transferencia electrónica fotoinducida entre algunas porfirinas y fullerenos [70, 71]. Por esta razón, los complejos porfirina-fullereno resultan muy atractivos como capas activas en dispositivos de fotoconversión. Estos complejos son también de gran interés en el desarrollo de materiales magnéticos, en función de las propiedades del sustituyente central.

Los complejos porfirina-fullereno suelen estudiarse en términos de dos orientaciones principales: el alineamiento paralelo *cara-cara* y la orientación perpendicular *borde-cara*. Los efectos de dichas orientaciones son importantes en términos de las propiedades de transferencia electrónica en dichos compuestos. El estudio de las configuraciones cara-cara de estos complejos ha sido prolífico, con un gran número de trabajos desarrollados alrededor de esta configuración. Se han preparado diferentes nanoestructuras basadas en la orientación cara-cara de estos complejos, entre otras destacan nanobarras [72, 73], nanoracimos tridimensionales de agregados porfirina-fullereno con oro [74, 75], microsferas [76]. Además de esto, se han producido otras estructuras bidimensionales autoensambladas con orientaciones borde-cara altamente ordenadas; diseñadas con objeto

1. ANTECEDENTES

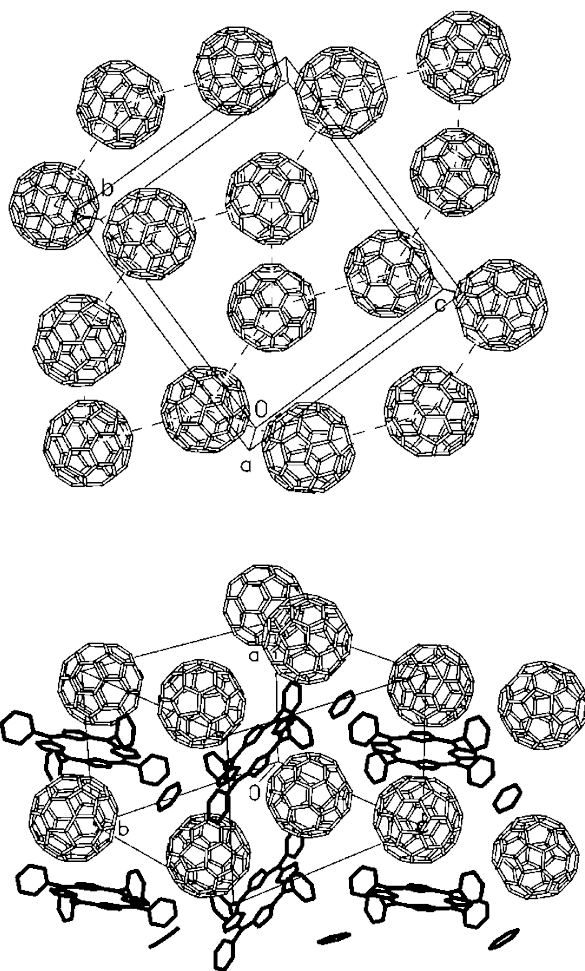


Figura 1.15 – Estructura del sólido cristalino $H_2TPP \cdot 2C_{60} \cdot 4C_6H_6$. Arriba: una capa de moléculas de C_{60} sobre el plano (100). Abajo: una vista sobre esta capa. (Tomado de Konarev *et al.* [77])

de mejorar la absorción óptica y la disociación electrónica en dispositivos fotovoltaicos [77–79].

Se han reportado ejemplos de sólidos cristalinos (obtenidos por métodos de soluciones) porfirina-fullereno [77] con conductividades alrededor de $10^{-7} S cm^{-1}$. En dichos sólidos se reporta que las interacciones de van der Waals no generan bandas de absorción UV-visibles adicionales y no presentan transferencia de carga en el estado base. Sin embargo, existe evidencia de transferencia de carga para el estado fotoexcitado [77, 80].

Estudios recientes sugieren que las mesoporfirinas, particularmente la NiTPP y CoTPP (con sustituyentes centrales Ni y Co, respectivamente), forman estructuras superficiales ordenadas sobre grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), nanotubos de carbono (CNT) y películas delgadas de fullereno C_{60} [81–83]. No obstante, los efectos de estas interacciones de apilamiento π y van der Waals en estas estructuras no se han estudiado en

términos de sus propiedades ópticas y electrónicas en películas delgadas multicapa. Este enfoque es de gran importancia en dispositivos como sensores, transistores de efecto de campo y otras aplicaciones de fotoconversión.

1.5 Integración en películas delgadas

La construcción de dispositivos electrónicos a partir de fullerenos y porfirinas –así como la optimización de sus propiedades particulares–, está íntimamente ligada a la dimensión de las estructuras formadas por los materiales en estos dispositivos. Por ello, el enfoque inmediato es el empleo de películas delgadas fabricadas a partir de dichos materiales.

Aún cuando es frecuente denominar a una película como “delgada” cuando su espesor es del orden de nanómetros, no existen reglas de clasificación rígidas. Sin embargo, un común denominador en ellas es que al menos una de sus dimensiones es pequeña, de forma que su proporción superficie-volumen aumenta. Además de ello, por lo menos algunas de sus propiedades dejan de depender del volumen, por lo que los efectos de interfase toman un papel relevante.

Debido a la pronunciada asimetría del material en la interfase, consecuencia de la ausencia de átomos vecinos, las fuerzas que actúan sobre los átomos en la superficie, son diferentes a aquellas experimentadas por el bulto. En este sentido, es conveniente considerar que una película es delgada cuando predominan propiedades superficiales que son distintas de las propiedades de bulto de un material.

Entre otros aspectos, es de interés para aplicaciones fotovoltaicas, la interacción de la luz con el material. Este fenómeno se caracteriza comúnmente mediante la ley de Beer-Lambert ,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (1.1)$$

en donde I es la intensidad de la luz en función de la penetración en el material (z), I_0 es la intensidad de la luz justo en la interfase del material y α es el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción está relacionado con el coeficiente de extinción k [84] de acuerdo con

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad (1.2)$$

en donde λ es la longitud de onda. Cuando el valor αz es igual a 1.0, la intensidad decrece en un factor de $e^{-1} \approx 37\%$. Este parámetro es conocido como la *profundidad de penetración* (D_p) [84] y de acuerdo con (1.2), está dado por

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi k}. \quad (1.3)$$

1. ANTECEDENTES

El coeficiente de extinción, por su parte, está determinado en función de la longitud de onda. En el caso particular de una gran variedad de semiconductores, k adquiere un valor máximo en la región del espectro electromagnético correspondiente al ultravioleta (UV) y disminuye exponencialmente hacia longitudes de onda más grandes. El valor del coeficiente de extinción para estos materiales es pequeño pero, no despreciable en la región UV-visible. Por ejemplo, en el caso del silicio, Palik [85] reporta un valor de 0.073 para k con $\lambda = 500$ nm. La profundidad de penetración para esta longitud de onda corresponde entonces a $D_p \approx 545$ nm, es decir **del orden de una longitud de onda**. A medida que consideramos regiones del espectro más cercanas al UV, el coeficiente de extinción aumenta y con ello, la profundidad de penetración disminuye proporcionalmente. En una aproximación burda, se suele considerar que la interacción de la luz, ocurre hasta una profundidad de alrededor de media longitud de onda.

Es importante considerar que la movilidad electrónica de los semiconductores orgánicos es considerablemente menor a la de los semiconductores inorgánicos empleados comúnmente. Esto se ve compensado por la alta absorción característica de los semiconductores orgánicos (con coeficientes de absorción $\geq 10^5$ cm⁻¹), de manera que ocurre una absorción considerable aún en dispositivos sumamente delgados. Por otra parte, se ha reportado que la longitud de difusión de las fotoexcitaciones primarias en estos materiales es relativamente pequeña [86]. Esta característica es consecuencia de que las energías de amarre excitónicas suelen exceder a aquellas que ocurren en los semiconductores inorgánicos. Por todo ello, el enfoque de películas delgadas resulta especialmente conveniente para aplicaciones de fotoconversión.

MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Crecimiento de películas mediante Depósito Físico de Vapor (PVD)

La elección de las técnicas empleadas en la preparación de las películas delgadas para dispositivos electrónicos obedece, sobre todo, a los requerimientos de cada material y a las características que se pretenden alcanzar en determinada aplicación. En el caso de los materiales poliméricos, la estrategia común es la adición de grupos funcionales que incrementen su solubilidad. Por esta razón, es común el empleo de técnicas como *spin-coating*, en las que el polímero es depositado a partir de una disolución.

Aún cuando es posible solubilizar las porfirinas para su posterior procesamiento, una de las principales objeciones a los métodos de soluciones es que las películas obtenidas suelen contener residuos del solvente empleado. Alternativamente, el procesamiento por métodos físicos en alto vacío es una excelente opción para el depósito de películas con un elevado grado de pureza. Además, el empleo de estos métodos resulta particularmente adecuado para el crecimiento de películas delgadas de Fullerenos C_{60} , puesto que no requiere ser solubilizado.

2.1.1 Evaporación térmica

El crecimiento de películas por evaporación térmica ocurre en condiciones de vacío dinámico de aproximadamente 10^{-6} Torr. Bajo estas condiciones, el camino libre medio de las moléculas evaporadas es mucho mayor a la distancia entre la fuente de evaporación y el sustrato donde se depositan. Este método es particularmente adecuado para el depósito de películas de materiales orgánicos ya que, a diferencia de otros métodos físicos como el *sputtering*, la energía necesaria para evaporar el material no es lo suficientemente grande como para ocasionar cambios estructurales en las moléculas.

El control de la calidad del depósito de las muestras obtenidas por evaporación depende en gran medida de las propiedades del sustrato sobre el cual se crecen las películas, así como de las condiciones en las cuales ocurre la formación de la fase de vapor.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

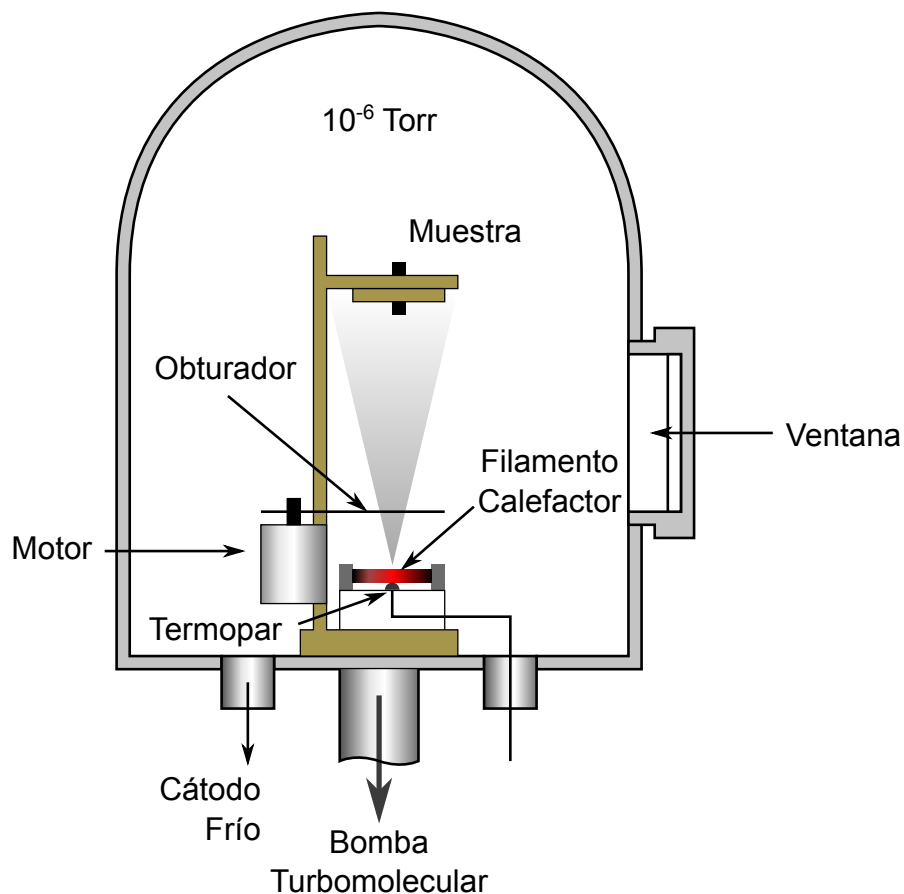


Figura 2.1 – Esquema del equipo de evaporación empleado para depositar las películas.

2.1.2 Equipo de evaporación

Para este trabajo se empleó una cámara de evaporación térmica de 20 dm^3 evacuada mediante una bomba turbomolecular Alcatel de 80 l. La presión fue monitoreada mediante un sensor capacitivo para presiones de vacío mayores a 10^{-3} Torr y mediante un medidor tipo cátodo frío para presiones más bajas.

El sistema de evaporación se ilustra en la Figura 2.1. La muestra fue colocada a aproximadamente 15 cm del filamento; la distancia puede ser ajustada mediante un tornillo. Para controlar la cantidad de depósito se empleó un obturador. La temperatura fue monitoreada mediante un termopar colocado justo debajo del filamento. El filamento fue alimentado mediante una fuente controlada por voltaje cuya corriente máxima es de 12 A. En la Figura 2.2 se muestra en detalle los elementos de la pieza de evaporación, en particular el filamento y el mecanismo obturador.

Se realizaron pruebas para conocer de manera aproximada el espesor de la muestra en función del tiempo de depósito, bajo condiciones controladas de presión de vacío,

2.1. Crecimiento de películas mediante Depósito Físico de Vapor (PVD)

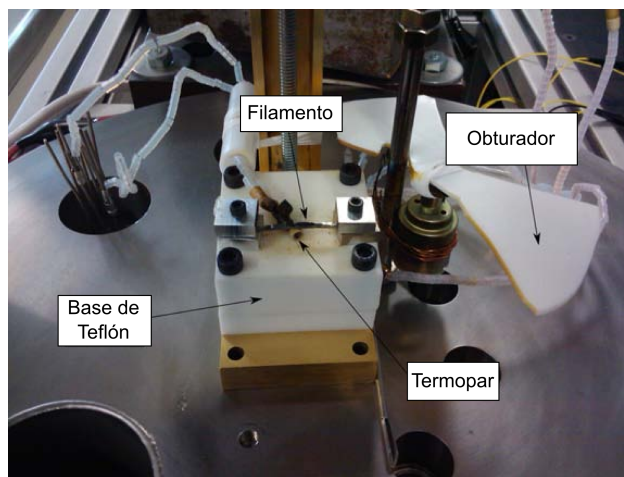


Figura 2.2 – Detalle de la pieza de evaporación en donde se muestran los elementos de calefacción y el mecanismo obturador.

voltaje en el filamento y temperatura. Sin embargo, el empleo de un dispositivo para el monitoreo del espesor de la película in-situ, mejoraría considerablemente el control sobre el depósito y la calidad de las muestras.

2.1.3 Depósito de películas multicapa

Para lograr el espesor necesario se requiere controlar la tasa de depósito. La tasa de depósito está determinada por factores como la temperatura de evaporación, el tiempo y el ángulo sólido del sustrato [87–89]. La evaporación se lleva a cabo generalmente por debajo del punto de sublimación del material, a manera de lograr una evaporación controlada. El depósito se controla mediante un obturador que restringe el período de depósito únicamente cuando la presión permanece constante. Con ello se garantiza una tasa de depósito aproximadamente uniforme.

Otro de los factores importantes a considerar en el crecimiento de las películas delgadas es la naturaleza del sustrato. En especial, la cristalinidad del sustrato influye en gran medida las propiedades de la película, debido a mecanismos epitaxiales de crecimiento. Para efectos de este trabajo, se empleó un sustrato de silicio (100). Se seleccionó este tipo de sustrato debido a que existe evidencia de que el fullereno C_{60} forma dominios cristalinos nanoscópicos aleatorios en las películas [90]. La fuerte interacción con este sustrato limita la migración del C_{60} , inhibiendo el crecimiento ordenado de la monocapa. Ello permite el crecimiento de películas con una rugosidad considerable. Esta característica produce películas con una mayor área superficial, con lo que se logra una mayor interacción entre superficies.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

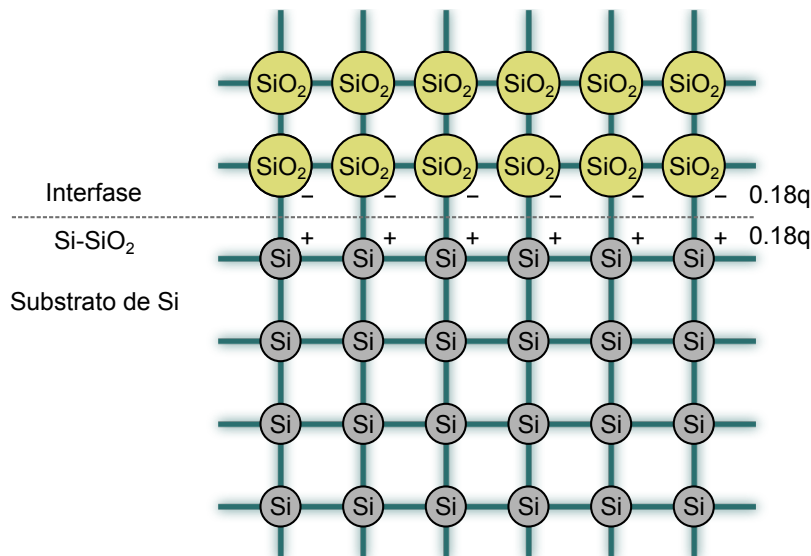


Figura 2.3 – Polaridad del dipolo en la interfase Si–SiO₂ en una representación bi-dimensional hipotética (Tomado de Massoud 1988 [91]).

El proceso empleado para la obtención de las muestras se describe a continuación:

Preparación del sustrato: Se limpia el sustrato de silicio en isopropanol y baño ultrasónico. Posteriormente se remueven las impurezas superficiales con isopropanol y agua destilada. No se aplicó ningún tratamiento de ataque químico ni pasivación al sustrato de silicio.

Evaporación: Se emplea un filamento de tungsteno para calentar gradualmente el material a evaporar, incrementando el voltaje en el filamento, a manera de elevar su temperatura a razón de $\approx 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Se observan incrementos iniciales de presión, asociados a la desorción de humedad del material. Después de esto, las variaciones en presión dentro de la cámara tienden a estabilizarse. Finalmente, cuando se llega a la temperatura de evaporación (alrededor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$), se abre el obturador para permitir que el material se deposite en el sustrato.

Debido a que el sustrato de silicio no se sometió a ningún tratamiento de ataque químico ni pasivación, la formación de SiO₂ y la presencia de enlaces no saturados en la superficie son factores importantes en la formación de un dipolo eléctrico superficial. Al respecto, Massoud (1988) [91] reporta un modelo para la formación de dipolos superficiales en la interfase Si–SiO₂, mientras que Kin *et al.* (2009) [92] reportan un potencial de -0.2 V , inducido naturalmente en la superficie del silicio (100). En la Figura 2.3 se ilustra el modelo usado para explicar el dipolo interfacial inducido en una representación bi-dimensional.

El crecimiento de películas multicapa fue llevado a cabo mediante depósitos sucesivos de material. Con objeto de minimizar la contaminación de las películas, se emplearon dos filamentos independientes de tungsteno, uno para cada material. Entre cada evaporación fue necesario abrir la cámara para colocar substratos de vidrio (portaobjetos cortados y tratados de forma análoga a los substratos de silicio) que se emplearon como testigos, a manera de conocer el espesor aproximado de cada una de las capas. Dichos testigos también fueron empleados para medir el band gap óptico de las muestras mediante espectroscopía UV-visible en modo de absorción.

El espesor y la rugosidad de las muestras fueron estimados mediante un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Nanosurf EasyScan operado en modo de contacto. Para ello se llevó a cabo un barrido de $2.8 \times 2.8 \mu\text{m}$ en las cercanías de una zona sin depósito de material.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Espectroscopía Raman

Debido a la simetría del C_{60} (grupo puntual I_h), sus 176 modos vibracionales pueden ser reducidos a 46 modos distintos de acuerdo con las simetrías

$$\Gamma = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u, \quad (2.1)$$

de los cuales sólo 10 modos son activos en Raman: $2A_g$ y $8H_g$ y cuatro son activos en Infrarrojo F_{1u} . Los restantes 32 modos son ópticamente silenciosos. En la Tabla 2.1 se ilustran las frecuencias ópticamente activas de la moléculas de C_{60} , así como sus respectivas simetrías.

Uno de los modos de mayor contribución en los espectros Raman de las moléculas de C_{60} es el denominado *pentagonal pinch mode* o modo de compresión pentagonal, ubicado alrededor de 1470.0 cm^{-1} y asociado a la simetría $A_g(2)$.

Por su parte, los modos vibracionales activos de la molécula de H_2 TPP tienen simetría puntual C_{2v} y han sido estudiados mediante cálculos DFT y comparados con los resultados experimentales con un gran grado de precisión. Un esquema de la simetría de la molécula de H_2 TPP y la nomenclatura usada para describir sus modos vibracionales se muestra en la Figura 2.4.

Los espectros Raman fueron colectados usando un espectrofotómetro Almega XR Dispersive Raman, equipado con un microscopio BX52 y un láser (Nd:YVO4, 532 nm) como fuente de excitación. El haz es enfocado sobre la muestra con un objetivo Olympus $\times 10$ (área efectiva $3 \mu\text{m}$). Este equipo fue facilitado por el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).

2. MATERIAL Y MÉTODOS

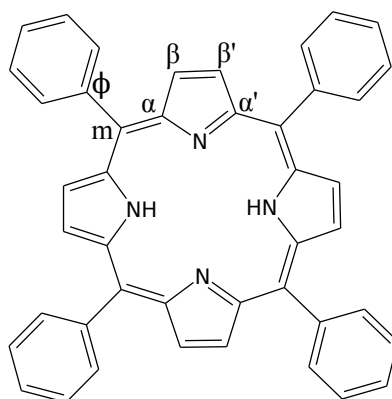


Figura 2.4 – Esquema del grupo puntual C_{2v} empleado para describir las vibraciones involucradas en los modos Raman activos de la molécula de H_2tp

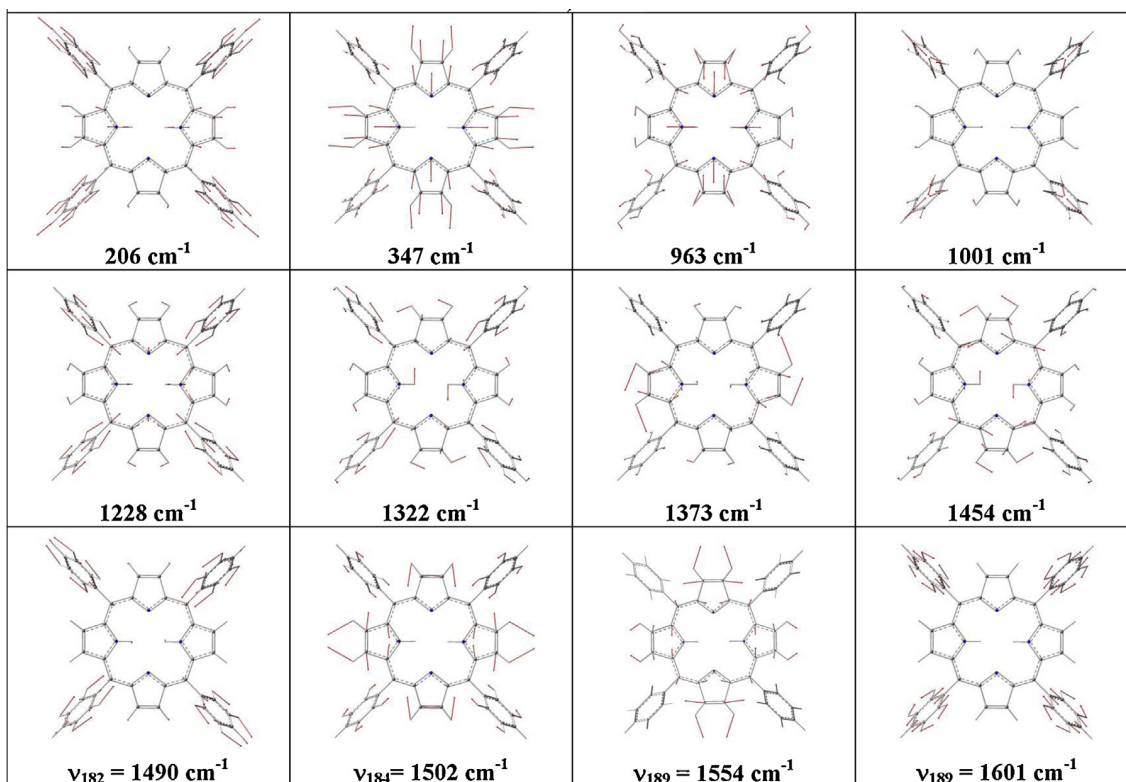


Figura 2.5 – Algunas vibraciones calculadas para la molécula de H_2TPP (M. Adyn 2013 [94]).

Tabla 2.1 – Modos vibracionales activos de la molécula de C_{60} ^a

Paridad par		Paridad impar	
Simetría	Frecuencia (cm ⁻¹)	Simetría	Frecuencia (cm ⁻¹)
$A_g(1)$	497.5	-	-
$A_g(2)$	1470.0	-	-
-	-	$F_{1u}(1)$	526.5
-	-	$F_{1u}(2)$	575.8
-	-	$F_{1u}(3)$	1182.9
-	-	$F_{1u}(4)$	1429.2
$H_g(1)$	273.0	-	-
$H_g(2)$	432.5	-	-
$H_g(3)$	711.0	-	-
$H_g(4)$	775.0	-	-
$H_g(5)$	1101.0	-	-
$H_g(6)$	1251.0	-	-
$H_g(7)$	1426.5	-	-
$H_g(8)$	1577.5	-	-

^a Valores experimentales reportados en [36].

2.2.2 Espectroscopía UV-visible

Entre los modelos más destacados usados para explicar las características de los espectros de absorción de las porfirinas está el propuesto por Martin Gouterman en 1961 [26, 30–32]. De acuerdo a este modelo, las bandas de absorción en los sistemas de porfirinas ocurren debido a transiciones entre dos orbitales tipo HOMO (último orbital molecular ocupado) y dos orbitales tipo LUMO (primer orbital molecular desocupado). La naturaleza de los sustituyentes metálicos centrales y de los elementos del anillo contribuyen a modificar las energías relativas de estas transiciones que de otra forma son aproximadas usando el grupo de simetría puntual D_{4h} (cuadrada).

Específicamente, el modelo de Gouterman considera los estados excitados originados por las transiciones entre los orbitales π HOMO y HOMO-1 centrados en el núcleo de la porfirina y los orbitales π^* LUMO y LUMO+1 (Figura 2.6). En el caso de las porfirinas con sustituyentes metálicos, con simetría cuadrada D_{4h} , los orbitales LUMO y LUMO+1 están degenerados por la simetría (denominados e_{gx} y e_{gy}), mientras que los orbitales HOMO y HOMO-1 son casi-degenerados. Los estados excitados producto de transiciones $a_{1u} \rightarrow e_{gy}$ y $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$ tienen polarización x , mientras que aquellos debidos a transiciones $a_{1u} \rightarrow e_{gx}$ y $a_{2u} \rightarrow e_{gy}$ tienen polarización y . Ambos estados excitados se mezclan y se separan en energía por interacción de configuraciones en dos pares de transiciones degeneradas 1E_u de baja energía, baja intensidad (Q_x y Q_y) y de alta energía, alta intensidad (B_x y B_y),

Tabla 2.2 – Principales modos Raman (en cm^{-1}) de películas delgadas de H_2TPP según la referencia [94].

Sim	ν	Asignación
A_1	201	Traslación coplanar de toda la molécula en el macrociclo, excepto por los grupos $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{N}-\text{C}_{\alpha'}-\text{C}_{\beta'}$
B_1	334	Agitación de los grupos $\text{C}_m-\text{C}_\alpha-\text{NH}-\text{C}_{\alpha'}-\text{C}_m$, en el macrociclo, pasando por la dirección $\text{N}(\text{H})\cdots\text{N}(\text{H})$
A_2	408	Torsión de los anillos fenilo debido a la deformación no coplanar de los grupos fenilo
B_2	636	Expansión de los grupos fenilo incluyendo el balanceo relativo de los hidrógenos del macrociclo
A_1	829	Agitación de los hidrógenos en los grupos fenilos
A_1	883	Flexión coplanar del macrociclo y sus grupos fenilol
A_1	962	Debido principalmente a la expansión de los grupos de pirrolina a lo largo de las direcciones $\text{N}\cdots\text{N}$ y $\text{NH}\cdots\text{NH}$ incluyendo la flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{C}_m-\text{C}_\alpha$, acompañada de una deformación débil del esqueleto de los grupos fenilos.
A_2	1002	Flexión coplanar de los anillos fenilo.
A_1	1080	Balanceo de los hidrógenos en los átomos de C del macrociclo.
A_2	1137	Estiramiento simétrico de los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{C}_m-\text{C}_\beta$ y balanceo de los hidrógenos en los átomos C y N.
A_1	1234	Debido primordialmente al estiramiento de los enlaces $\text{C}_m-\text{C}_\beta$, el balanceo de los hidrógenos en los grupos fenilo y la flexión de los anillos fenilo, acompañada de una débil flexión de los anillos de pirrolina.
A_1	1295	Estiramiento simétrico de los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{N}-\text{C}_{\alpha'}$ y $\text{C}_\alpha-\text{N}(\text{H})-\text{C}_{\alpha'}$, acompañado de un estiramiento simétrico débil de los enlaces $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ en los anillos fenilos.
A_2	1327	Balanceo de los hidrógenos en el macrociclo y en los anillos fenilos y un estiramiento simétrico débil de los enlaces $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}_m$.
A_2	1378	Estiramiento asimétrico de los enlaces $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{NH}$ y balanceo de los Hs en el macrociclo
A_2	1438	Balanceo de los Hs únicamente en los anillos fenilo y un débil estiramiento simétrico del enlace $\text{C}-\text{C}-\text{C}$
A_2	1461	Estiramiento del enlace $\text{C}_\alpha-\text{C}_m$, incluyendo el balanceo débil de los hidrógenos.
A_1	1491	Balanceo de los hidrógenos en los anillos fenilos únicamente y un estiramiento débil de los enlaces $\text{C}-\text{C}-\text{C}$. No tiene contribución del macrociclo.
A_1	1502	Estiramiento del enlace $\text{C}_\beta-\text{C}_{\beta'}$ y flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{N}(\text{H})-\text{C}_{\alpha'}$. Sin ninguna contribución del macrociclo
A_1	1553	Estiramiento asimétrico y flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{C}_m-\text{C}_\beta$ y $\text{C}_\alpha-\text{N}(\text{H})-\text{C}_{\alpha'}/\text{C}_\alpha-\text{N}-\text{C}_{\alpha'}$, estiramiento del enlace $\text{C}_\beta-\text{C}_{\beta'}$. Estiramiento simétrico del enlace $\text{C}_\alpha-\text{C}_m-\text{C}_{\alpha'}$ y flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{N}(\text{H})-\text{C}_{\alpha'}/\text{C}_\alpha-\text{N}-\text{C}_{\alpha'}$, incluyendo el balanceo de los hidrógenos en los átomos $\text{C}_{\beta'}$.
A_1	1595	Estiramiento del enlace ζ con los anillos fenilo y balanceo de sus hidrógenos. Sin contribución del macrociclo

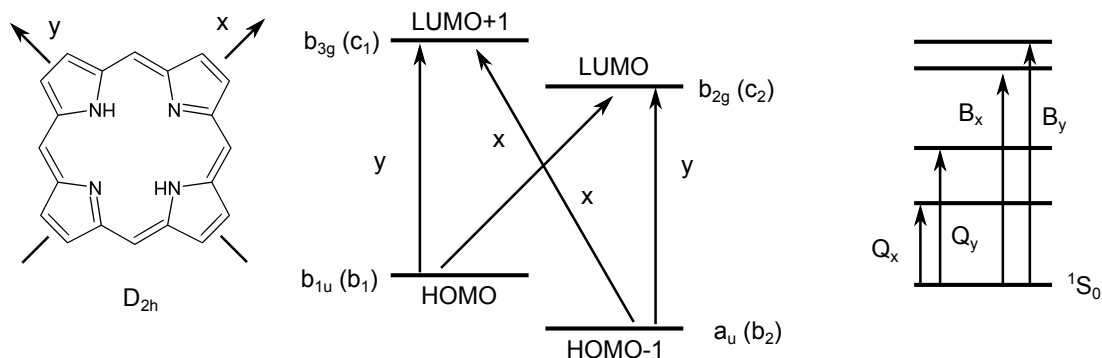


Figura 2.6 – Modelo simplificado de los cuatro orbitales de Gouterman para explicar las transiciones de las porfirinas con grupo de simetría D_{2h} sin sustituyente metálico (Nemykin y Hadt 2010 [95]).

también conocidas como banda Soret). La disminución efectiva en la simetría a D_{2h} en las porfirinas sin sustituyente metálico, rompe la degeneración de los orbitales moleculares LUMO y LUMO+1, ocasionando con ello una mayor separación en las transiciones Q_x y Q_y , así como de las transiciones B_x y B_y [95]. La notación empleada para la simetría D_{2h} es b_{1u} , a_u para designar los orbitales moleculares HOMO, HOMO-1 y b_{3g} , b_{2g} para los orbitales excitados.

En el caso de la molécula de C_{60} , la región de absorción débil entre 640 nm (1.9 eV) a 440 nm (2.8 eV), está asociada a transiciones $\pi - \pi^*$ referentes a orbitales ocupados y desocupados p , mediadas por procesos vibrónicos. Las características de absorción a longitudes de onda menores a 440 nm han sido estudiadas en términos de modelos más complejos. Algunas de las transiciones interbanda comúnmente identificadas para películas delgadas se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 – Energías (en eV) de las transiciones electrónicas ocurrientes en películas delgadas de C_{60} ^a

Identificación	Transición	E_t (eV)	λ (nm)
$h_u \rightarrow t_{1g}$	HOMO \rightarrow LUMO+1	2.7	460
$h_g + g_g \rightarrow t_{1u}$	HOMO-2 + HOMO-1 \rightarrow LUMO	3.6	344
$t_{1u} \rightarrow h_g$	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3	2.7	460
$h_u \rightarrow h_g$	HOMO \rightarrow LUMO+3	4.5	275
$h_g + g_g \rightarrow t_{2u}$	HOMO-2 + HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	5.5	225

^aReferencias [96–98]

Los espectros UV-visible de absorción y reflexión fueron colectados mediante un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU UV-2600 equipado con una esfera de integración ISR-2600Plus.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

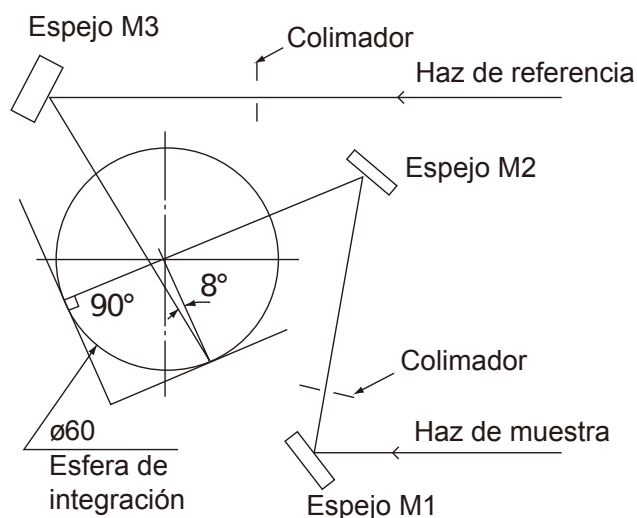


Figura 2.7 – Esquema de la esfera de integración usada en el espectrofotómetro SHIMADZU UV2600-

La colección de espectros de reflexión se llevó a cabo en modo de reflectancia total. En este modo el haz incide con un ángulo de 8° sobre la superficie de la muestra. En la Figura 2.7 se muestra un esquema de dicho aditamento.

Los espectros de densidad óptica fueron transformados a coeficiente de absorción α usando la relación entre la densidad óptica o absorbancia A con el coeficiente de absorción en la ley de Beer-Lambert (1.1),

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.2)$$

de manera que

$$\alpha = \frac{A}{z}, \quad (2.3)$$

donde z es en este caso, el espesor de la película.

Se empleó el método de Tauc para calcular el bandgap óptico de las películas usando para ello los espectros de absorción. El procedimiento estándar es graficar la dependencia de $(h\nu\alpha)^2$ con respecto a $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck y ν la frecuencia asociada a la longitud de onda (ver Figura 2.8). A partir de esta gráfica se ajusta una recta a la tangente de la curva en el punto de inflexión en el límite de absorción óptica. La intersección de esta recta con el eje de energía corresponde al bandgap óptico E_g . La expresión general propuesta por Tauc, Davis y Mott [99, 100] es

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \xi(h\nu - E_g), \quad (2.4)$$

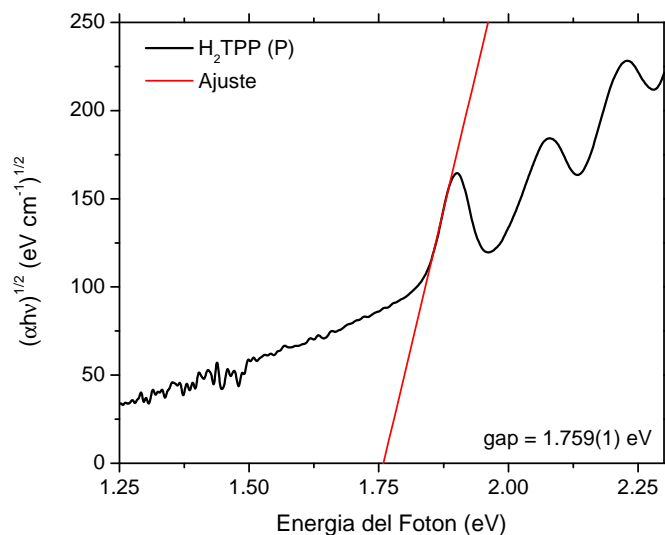


Figura 2.8 – Gráfico de Tauc empleado para estimar el band gap óptico de una película delgada de H_2TPP

donde ξ es una constante de proporcionalidad y $n = 2$ (para estos semiconductores).

En el caso de los espectros de reflexión existen contribuciones de diversos fenómenos como dispersión, interferencia, absorción. Por tanto las características de los espectros depende de factores como el espesor y la rugosidad de la película, así como el ángulo de incidencia del haz. En una primera aproximación suele usarse el modelo de Kubelka-Munk [101, 102] para estimar la forma de los espectros de absorción en función de la reflexión en películas del orden de micrómetros de espesor.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}, \quad (2.5)$$

donde R_∞ es la reflectancia difusa

$$R_\infty = \left[\frac{I}{I_0} \right] = \frac{1 - \sqrt{\frac{k}{k+2s}}}{1 + \sqrt{\frac{k}{k+2s}}}, \quad (2.6)$$

definido con respecto a un material de referencia no absorbente. Usualmente, la contribución de la dispersión en películas delgadas se considera casi independiente de la longitud de onda, de forma que la dispersión contribuye de forma constante en todo el espectro. De esta forma $F(R_\infty)$ es, en esencia, el espectro de absorción del material salvo por una constante de proporcionalidad.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.2.3 Curvas de Corriente-Voltaje

La caracterización de semiconductores orgánicos mediante curvas de corriente-voltaje (I - V) es de uso frecuente y el enfoque lógico ha sido emplear el andamiaje de la teoría de semiconductores inorgánicos para modelar la movilidad y cantidad de los portadores en semiconductores orgánicos, así como los fenómenos de inyección de carga en los contactos.

Así pues, este análisis resulta de gran importancia para comprender los fenómenos de transferencia de carga en celdas fotovoltaicas orgánicas. Particularmente, las celdas tipo Schottky, en las cuales, una película delgada es colocada entre dos electrodos metálicos disimilares han sido ampliamente estudiadas. Uno de los métodos frecuentemente socorridos es el análisis de capacitancia a bajas frecuencias. En este modelo, el dispositivo puede ser caracterizado como una resistencia en paralelo con un capacitor. La resistencia representa los fenómenos de conducción: óhmicos, tipo Schottky, limitados por carga espacial, etc. Mientras que la capacitancia representa toda la carga intercambiada entre la fuente de voltaje y la muestra: electrostática, estados superficiales, carga inyectada, etc. La conductancia G de la resistencia y la capacitancia C suelen mostrar un comportamiento no-lineal. La corriente que pasa por el dispositivo está dada por

$$i(t) = G(V)V(t) + \frac{dQ}{dt} = G(V)V(t) + \frac{dQ}{dV} \frac{dV}{dt}. \quad (2.7)$$

Para una señal de voltaje triangular, la derivada temporal dV/dt es positiva cuando el voltaje sube y negativa cuando decrece, sin embargo su magnitud es fija y está dada por

$$\left| \frac{dV}{dt} \right| = 4V_0f, \quad (2.8)$$

donde V_0 es el voltaje máximo y f la frecuencia. Substituyendo (2.8) en (2.7) y separando la corriente en dos partes: la primera (denominada la parte positiva) corresponde a la parte ascendente en la señal de voltaje, y la segunda (la parte negativa) corresponde al voltaje descendente de la señal,

$$i^+ = G(V)V(t) + \frac{dQ}{dV}4V_0f \quad (2.9a)$$

$$i^- = G(V)V(t) - \frac{dQ}{dV}4V_0f. \quad (2.9b)$$

Sumando y restando (2.9), se obtiene

$$G(V) = \frac{i^+(V) + i^-(V)}{2V} \quad (2.10a)$$

$$\frac{dQ}{dV} = \frac{i^+(V) - i^-(V)}{8V_0f} = \frac{\Delta i(V)}{8V_0f}, \quad (2.10b)$$

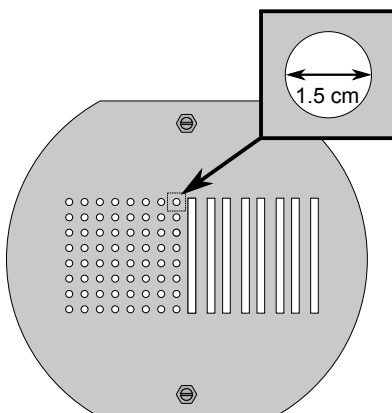


Figura 2.9 – Máscara de acero inoxidable empleada para producir el patrón de electrodos circulares sobre las películas obtenidas.

de manera que el promedio de ambas corrientes es proporcional al mecanismo de conducción mientras que la diferencia entre ellas está relacionada con los mecanismos de carga.

El valor en 2.10b, suele interpretarse como la capacitancia efectiva C_{eff} del sistema:

$$C_{eff} = \frac{\Delta i(V)}{8V_0 f}. \quad (2.11)$$

La cual, en un caso particular es constante e igual a la capacitancia geométrica (para un capacitor de placas paralelas, éste es $C_0 = \epsilon_0 \epsilon_r A/L$).

Este mismo análisis ha sido empleado para caracterizar películas delgadas de H_2 TPP colocadas entre los electrodos disimilares de Óxido de Indio-Estaño (ITO) y aluminio. Los autores reportan un comportamiento tipo carga espacial con altas movilidades ($\mu = 2 \times 10^{-5} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y concentración de portadores del orden esperado para estos semiconductores: $n_0 = 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [103].

Como electrodo inferior, se depositó aluminio (Lesker pureza > 99.9 %) mediante evaporación térmica a una presión de vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr sobre el sustrato de silicio. Para ello, el silicio fue preparado de la misma forma que en el caso de los depósitos de C_{60} y H_2 TPP. Los electrodos superiores se depositaron bajo las mismas condiciones, usando aluminio de la misma calidad y empleando una máscara para obtener un patrón de electrodos circulares de 1.5 cm de diámetro (ver Figura 2.9). El espesor de ambos electrodos, estimado por microscopía de fuerza atómica, es de ≈ 200 nm.

En la Figura 2.10 se muestra el esquema empleado para realizar el análisis I-V. Se empleó un generador de funciones GWINSTEK SFG-2110 Synthesized Function Generator para generar una señal triangular. La corriente se monitoreó mediante la caída de potencial en un resistor metalizado de 56Ω con una tolerancia del 5 %. Las mediciones de

2. MATERIAL Y MÉTODOS

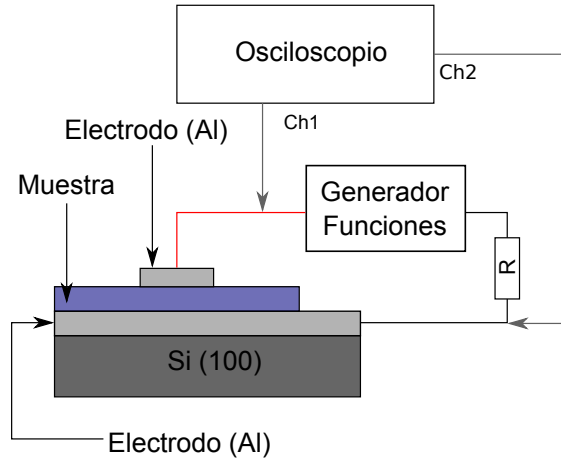


Figura 2.10 – Sistema empleado para la caracterización I-V de las muestras. La corriente fue inferida a partir de la caída de potencial en el resistor R. Se empleó una resistencia nominal 56Ω .

voltaje se colectaron en un Osciloscopio Tektronix TDS 210 y fueron digitalizadas con el software distribuido por el fabricante. Ambos equipos fueron facilitados por el Laboratorio de Electromagnetismo de la Facultad de Ciencias. Las mediciones de corriente en oscuridad se llevaron a cabo en una cámara de vacío a una presión de 10^{-3} Torr. Sin embargo las muestras fueron expuestas a condiciones ambiente durante el proceso de manejo. Se consideró positivo el voltaje cuando el electrodo superior se encontraba a un potencial mayor que el inferior y viceversa.

Por otro lado, el alineamiento energético tanto de la H_2 TPP, como del fullereno C_{60} con respecto a diferentes metales ha sido previamente estudiado. En particular, Seo *et al.* [104] reportan que a energía del HOMO relativa al nivel de Fermi E_F del aluminio es de 1.59 eV. Estos mismos autores reportan que la altura de la barrera de inyección de electrones desde el Al al C_{60} es de 0.11 eV, más pequeña que la altura de la barrera para la inyección de huecos (1.59 eV).

Respecto a las porfirinas, Ishii y Seki [105] reportan una dependencia lineal de esta barrera de inyección de huecos (ϵ_{V}^F), así como del nivel del vacío de la porfirina, respecto a la función de trabajo del metal ϕ_m :

$$\epsilon_{Vac}^F = 0.44\phi_m + 1.79 \text{ eV} \quad (2.12a)$$

$$\epsilon_V^F = 0.53\phi_m - 3.95 \text{ eV}. \quad (2.12b)$$

En la Figura 2.11 se esquematizan los niveles de energía correspondientes a las interfases Al/ C_{60} y H_2 TPP/Al. En el primer caso se reproducen los resultados de Seo *et al.* [104], mientras que en el segundo, se estimaron dichos niveles mediante las relaciones

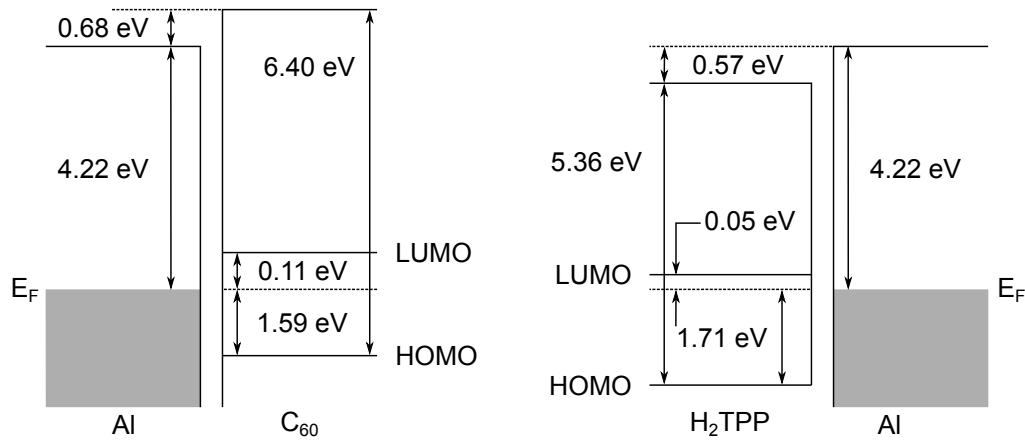


Figura 2.11 – Diagrama de niveles de energía de las interfaces Al/C₆₀ y H₂TPP/Al (En donde se ha tomado $\phi_m = 4.22$ eV, para el aluminio y el band gap óptico de la H₂TPP, $E_g = 1.76$ eV.)

(2.12), reportadas por Ishii y Seki [105]. En dicho diagrama no se toman en cuenta los efectos de proximidad responsables del doblamiento de las bandas. Tampoco es fácil discernir el alineamiento energético en las interfaces porfirina/fullereno. En principio el diagrama sugiere que la altura de la barrera de inyección de electrones desde el fullereno hacia la porfirina es ligeramente menor que en el caso de inyección de electrones desde la porfirina hacia el fullereno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} con TPP sobre un sustrato de silicio (100). El espesor de cada capa fue medido mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), empleando testigos depositados sobre un portaobjetos de vidrio¹. Estos testigos se emplearon también para caracterizar los espectros de absorción UV-vis de las muestras. En la Tabla 3.1 se enlistan las películas delgadas obtenidas y sus espesores aproximados.

Tabla 3.1 – Listado de muestras de películas delgadas obtenidas y sus espesores aproximados determinados mediante microscopía de fuerza atómica.

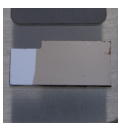
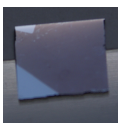



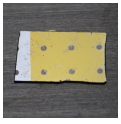

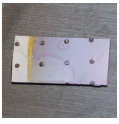

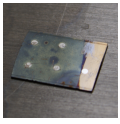
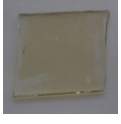
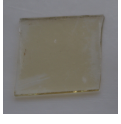

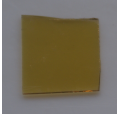
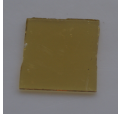
Muestra	Espesor (nm)	Observaciones
1	F	55 Película delgada de fullereno C_{60} . En lo sucesivo se designa con “F” a una capa delgada de fullereno.
2	P	43 Película delgada de H_2 TPP. En lo sucesivo se designa con “P” a una capa delgada de porfirina
3	FP	97 Película delgada multicapa fullereno/Porfirina compuesta de dos capas (los depositos de cada capa ocurrieron en orden sucesivo)
4	FPF	168 Película delgada multicapa fullereno/Porfirina/fullereno
5	FPFP	276 Película delgada multicapa fullereno/Porfirina/fullereno/-Porfirina

En la Tabla 3.2 se muestran los depósitos obtenidos sobre distintos sustratos. En el primer renglón se muestran las películas depositadas sobre silicio. En el segundo renglón, los depósitos sobre el electrodo inferior de aluminio evaporado sobre silicio –con sus respectivos electrodos superiores–. Finalmente se muestran los depósitos realizados sobre los sustratos de vidrio. En este último caso, se evidencia un aumento en la opacidad de las muestras, a medida que aumenta el número de capas depositadas.

¹La rugosidad RMS de algunos portaobjetos de vidrio ha sido estimada mediante AFM por algunos autores entre 6.2 y 11.9 Å con una altura promedio de 15–20 Å [106, 107]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.2 – Películas delgadas multicapa en distintos sustratos

Muestra \ Substrato	F	P	FP	FPF	FPFP
Si					
Si/Al					
Vidrio					

3.1 Espectroscopía Raman

En la Figura 3.1 se observan los modos Raman activos del sustrato de silicio en 520 cm^{-1} y alrededor de 965 cm^{-1} atribuido a una dispersión de segundo orden [108].

En la Figura 3.2 se reconocen algunos de los principales modos Raman activos del C_{60} . El más prominente está ubicado en 1460 cm^{-1} y está asociado al modo $A_g(2)$, también conocido como “*pentagonal pinch mode*”. También se ubicaron los modos $H_g(3)$, $H_g(7)$ y $H_g(8)$ en 713 , 1422 y 1565 cm^{-1} respectivamente. Se reconoce una contribución considerable del silicio alrededor de 965 nm . En la Tabla 3.3 se enlistan los modos identificados para estas muestras.

Por su parte, en la Figura 3.3 se observan los principales modos activos Raman de la tetrafenilporfirina. Se reconoce, de igual forma, una contribución considerable en la intensidad Raman correspondiente al Silicio en 965 cm^{-1} . Esto es un comportamiento esperado, debido a que las películas son lo suficientemente delgadas para que la interacción de la fuente de excitación con el sustrato sea considerable. En este mismo sentido cabe mencionar que el sustrato posee un reflectancia de alrededor del 40 % en la longitud de excitación Raman ($\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$). En la Tabla 3.4 se muestran los modos identificados, así como la vibración que se les ha asignado en la literatura.

En la Figura 3.4 se muestran los espectros de todas las muestras y se señala la posición de los modos Raman identificados para cada una de ellas. Se observa una menor contribución del silicio en las muestras multicapa. Este comportamiento es esperado ya que, a medida que aumenta el espesor de la película, la interacción del haz con el sustrato disminuye –además, como se verá a continuación las películas de H_2TPP son altamente absorbentes alrededor de la región del espectro electromagnético correspondiente a la

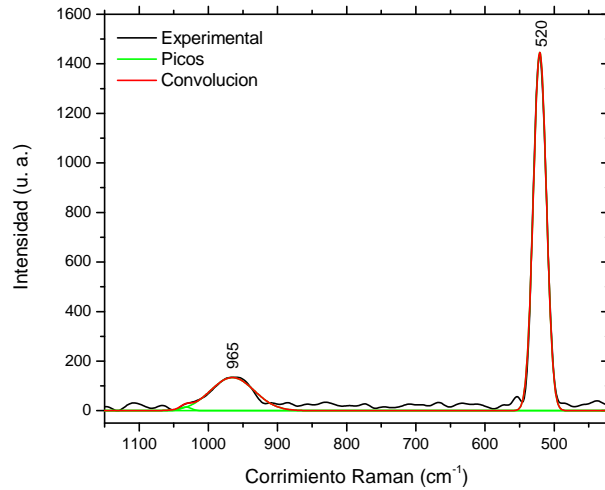


Figura 3.1 – Espectro Raman del sustrato de silicio sobre el que se depositaron las muestras. La línea roja representa la convolución de las curvas gaussianas (en verde) que ajustan los principales modos del espectro.

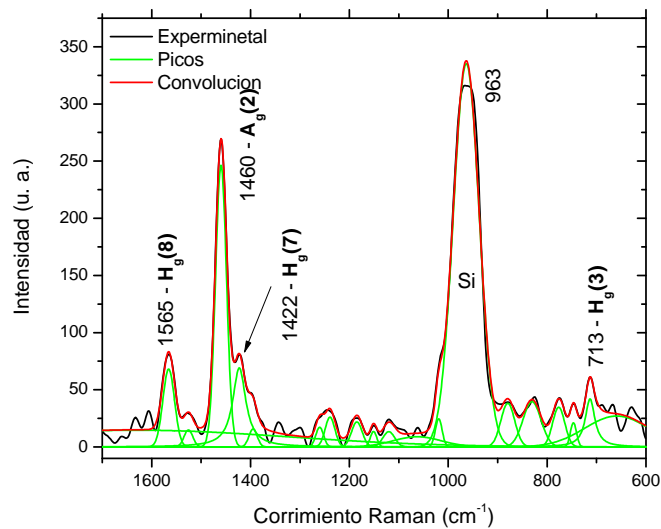


Figura 3.2 – Espectro Raman de películas delgadas de fullereno C_{60} depositadas sobre silicio (100).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

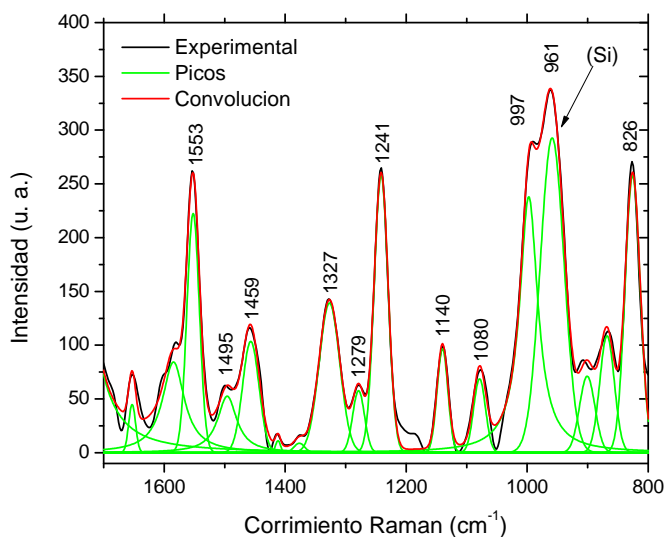


Figura 3.3 – Espectro Raman de películas delgadas de H_2TPP (b) depositadas sobre silicio (100).

Tabla 3.3 – Principales modos Raman identificados (en cm^{-1}) de las películas delgadas de fullereno C_{60}

Obs.	Rep. ^a	Asignación
713	711.0	$H_g(3)$
1422	1426.5	$H_g(7)$, asociado a la deformación de cizalla en el pentágono ^b
1460	1470.0	$A_g(2)$, también conocido como <i>pentagonal pinch mode</i> . Involucra desplazamientos tangenciales, con una contracción de los anillos pentagonales y una expansión de los anillos hexagonales.
1565	1577.5	$H_g(8)$, asociado a la deformación de cizalla del hexágono ^b

^a Valores de referencia reportados en [93]

^b Referencia [109]

Tabla 3.4 – Principales modos Raman identificados (en cm^{-1}) de las películas delgadas de H_2TPP

Obs.	Rep. ^a	Asignación
826	829	Agitación de los hidrógenos en los grupos feníles
961	962	Debido principalmente a la expansión de los grupos de pirrolina a lo largo de las direcciones $\text{N}\cdots\text{N}$ y $\text{NH}\cdots\text{NH}$ incluyendo la flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha\text{-C}_m\text{-C}_\alpha$, acompañada de una deformación débil del esqueleto de los grupos fenilos. ^b
997	1002	Flexión coplanar de los anillos fenilo.
1080	1080	Balanceo de los hidrógenos en los átomos de C del macrociclo.
1140	1137	Estiramiento simétrico de los enlaces $\text{C}_\alpha\text{-C}_m\text{-C}_\phi$ y balanceo de los hidrógenos en los átomos C y N.
1241	1234	Debido primordialmente al estiramiento de los enlaces $\text{C}_m\text{-C}_\phi$, el balanceo de los hidrógenos en los grupos fenilo y la flexión de los anillos fenilo, acompañada de una débil flexión de los anillos de pirrolina.
1279	1295	Estiramiento simétrico de los enlaces $\text{C}_\alpha\text{-N-C}_{\alpha'}$ y $\text{C}_\alpha\text{-N(H)-C}_{\alpha'}$, acompañado de un estiramiento simétrico débil de los enlaces C-C-C en los anillos fenilos.
1327	1327	Balanceo de los hidrógenos en el macrociclo y en los anillos fenilos y un estiramiento simétrico débil de los enlaces $\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha\text{-C}_m$.
1459	1461	Estiramiento del enlace $\text{C}_\alpha\text{-C}_m$, incluyendo el balanceo débil de los hidrógenos.
1495	1491	Balanceo de los hidrógenos en los anillos fenilos únicamente y un estiramiento débil de los enlaces C-C-C . No tiene contribución del macrociclo.
1553	1553	Estiramiento asimétrico y flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha\text{-C}_m\text{-C}_\phi$ y $\text{C}_\alpha\text{-N(H)-C}_{\alpha'}/\text{C}_\alpha\text{-N-C}_{\alpha'}$, estiramiento del enlace $\text{C}_\beta\text{-C}_{\beta'}$. Estiramiento simétrico del enlace $\text{C}_\alpha\text{-C}_m\text{-C}_{\alpha'}$ y flexión de los enlaces $\text{C}_\alpha\text{-N(H)-C}_{\alpha'}/\text{C}_\alpha\text{-N-C}_{\alpha'}$, incluyendo el balanceo de los hidrógenos en los átomos C_β .

^a Valores de referencia reportados en [94].

^b En la Figura 2.4 se ilustra la notación empleada para el grupo puntual de la molécula.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

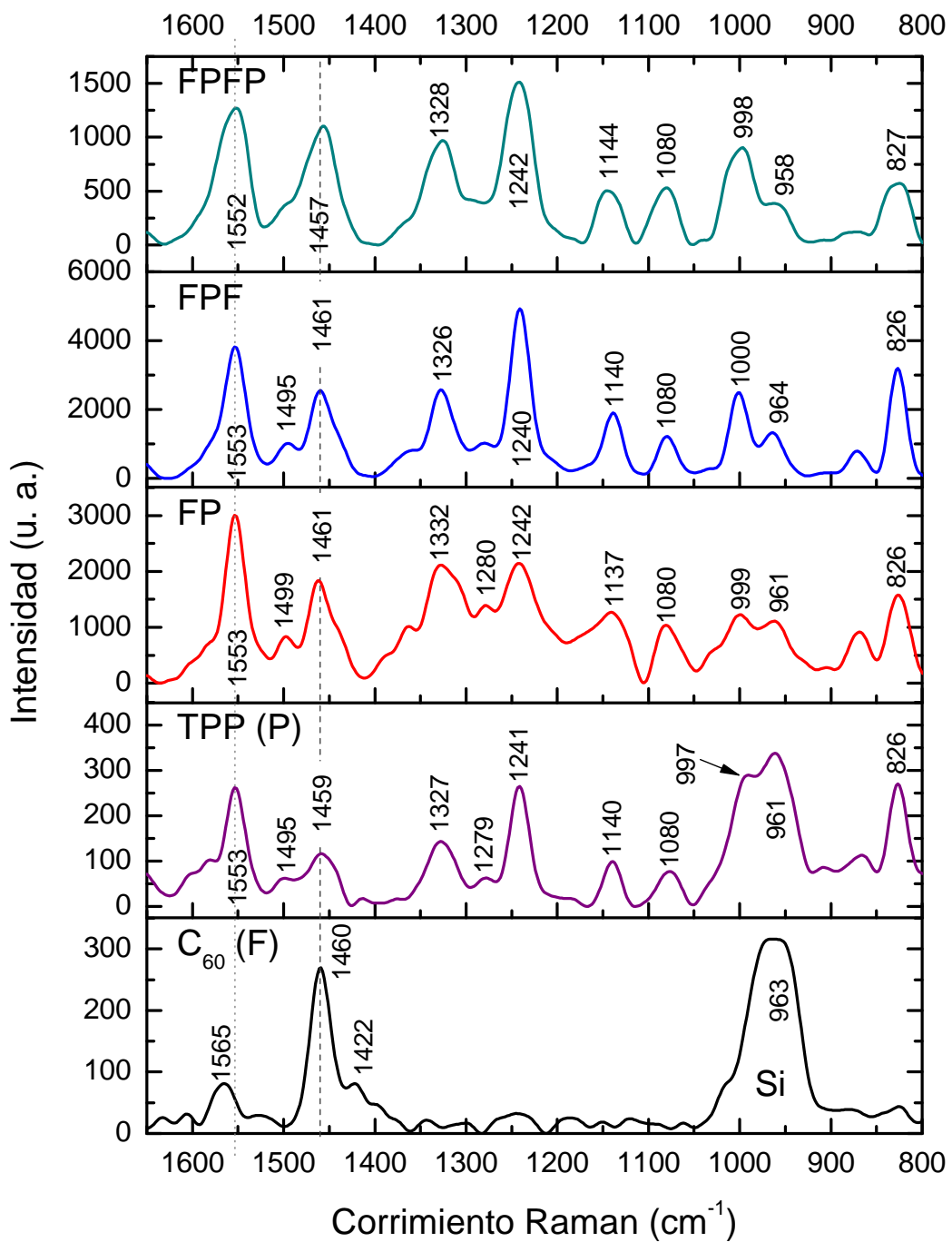


Figura 3.4 – Espectros Raman de todas las muestras

Proporciones relativas de las áreas bajo las bandas características Raman
Respecto al modo 1553

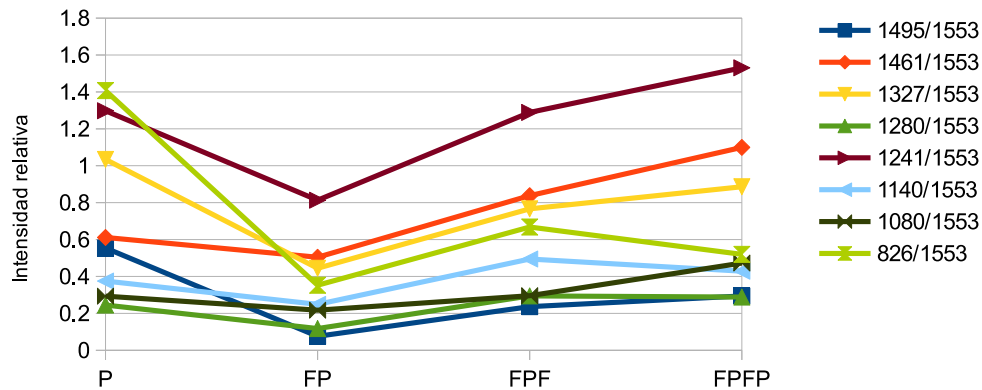


Figura 3.5 – Gráfica de las intensidades relativas de las áreas bajo las bandas características (aproximadas por gaussianas) de todas las muestras tomadas respecto al modo característico 1553 cm^{-1}

fuentes de excitación Raman (532 nm)-. A partir de esta información es posible corroborar que las películas contienen efectivamente ambos compuestos.

Es también evidente la ocurrencia de ensanchamientos y adelgazamientos en algunas de las bandas características del espectro Raman de las diferentes muestras. En particular, el modo ubicado alrededor 1241 cm^{-1} que aparece muy bien definido en las películas de porfirina prístina se ensancha considerablemente en las películas FP para volver a definirse en las películas FPF y finalmente, en las películas multicapa FPPF aparece ligeramente ensanchado respecto a las películas prístinas.

Teniendo en cuenta que el modo alrededor de 1553 cm^{-1} –asociado a la vibración ilustrada en la Figura 2.5– no sufre corrimientos considerables ni cambios substanciales de forma, es posible hacer comparaciones entre las intensidades de esta banda y otros modos Raman activos de las porfirinas. Comparando las áreas bajo las bandas características Raman en las muestras (Figura 3.5), los modos característicos de la porfirina son más evidentes en las películas de mayor espesor. Esto se manifiesta por una mayor proporción en las áreas de las bandas respecto a los modos en 1553 cm^{-1} . Ello confirma una menor contribución del dipolo inducido en la interfase del silicio y a un comportamiento sinérgico de los modos vibracionales activos para espesores mayores.

En general, no se observan corrimientos significativos en las películas multicapa, salvo por una débil tendencia en el modo ubicado en 1327 cm^{-1} , correspondiente al balanceo de los hidrógenos en el macrociclo. Este modo parece ligeramente desplazado en las

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

películas multicapa hacia números de onda más energéticos, sugiriendo un ligero endurecimiento en estos enlaces –posiblemente debido a interacciones tipo van der Waals–. Sin embargo, no existe evidencia substancial de enlazamiento entre ambas moléculas, por lo cuál, la mayor parte de las interacciones dominantes son de naturaleza electrostática y apilamiento π . En el caso particular del C_{60} , Alvarez-Zauco *et al.* [110] sugieren que el enlazamiento covalente via ciclo-adición [2 + 2] está acompañado de un aumento en la intensidad de la banda D correspondiente al diamante, alrededor de 1350 cm^{-1} . Esto está asociado a un cambio de hibridación en los carbonos enlazantes de sp^2 a sp^3 . Dicho cambio de hibridación también tendría lugar en el caso de enlazamiento entre C_{60} y H_2TPP .

3.2 Espectroscopía UV-vis

Se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras depositadas sobre vidrio y la reflectancia total (componente difusa + componente colimada) de las muestras depositadas sobre silicio. En el primer caso el rango de los espectros estuvo limitado por la alta absorbancia del vidrio en la región UV, por lo que el análisis de los espectros se limitó a longitudes de onda mayores 300 nm.

Se calculó la absorbancia de los espectros de las muestras depositadas sobre silicio a partir de los valores de reflectancia total, empleando la siguiente ecuación [111]

$$A = R_{max} - R, \quad (3.1)$$

donde A representa la absorbancia y R_{max} el valor máximo de la reflectancia R . Esto fija el valor mínimo de la absorbancia en cero. Este método es frecuentemente utilizado para estimar el valor del bandgap a partir de valores de reflectancia.

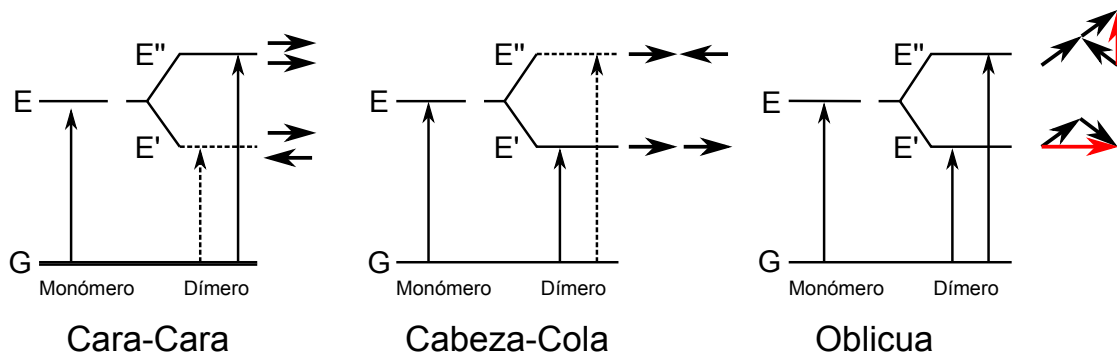


Figura 3.6 – Separación de las bandas en las configuraciones cara a cara, cabo a rabo y oblicua de los dímeros.

3.2.1 Espectros de absorción

Se identificaron las bandas de absorción características del fullereno C_{60} y de la porfirina, con algunas diferencias en la localización de los máximos, tal y como puede observarse en la Figura 3.7. Se observa que el coeficiente de absorción alrededor del pico Soret es del orden de 10^5 cm^{-1} , conforme a los valores reportados en la literatura. Además se observa que, a medida que incrementa el número de capas, predomina el comportamiento mixto de ambas moléculas, con dos máximos prominentes: en 344 nm, asociado a la absorción del fullereno y otro en 436 nm, asociado al pico Soret de la porfirina. Los ligeros corrimientos a longitudes de onda más corta observados en los espectros de absorción de las películas FPPF están asociados a fenómenos de acoplamiento excitónico. Esto ocurre cuando un grupo de cromóforos con transiciones dipolares permitidas interactúan a través del espacio (ver Figura 3.6). Cuando dos o más cromóforos se encuentran en un arreglo cara-a-cara, su espectro de absorción se recorre hacia longitudes de onda más cortas –agregado H. Otra orientación típica es la configuración de cabo a rabo que ocasiona corrimientos en el espectro hacia longitudes de onda mayores –agregado J. En el caso más general, los cromóforos se encuentran orientados de manera oblicua. En estas condiciones, teóricamente es posible observar los dos picos correspondientes a longitudes de onda menores y mayores (en comparación con los espectros monoméricos). Sin embargo, en observaciones experimentales la presencia de ambos picos no suele identificarse para las configuraciones oblicuas [112].

Se determinó el valor del bandgap para cada una de las muestras a partir de los espectros de absorción, empleando el método de Tauc. En la Figura 3.8 se muestra el gráfico de Tauc empleado para calcular el bandgap óptico de las películas delgadas de C_{60} . Como se puede ver, la intersección de la recta tangente al punto de inflexión con el eje de energía determina el valor del bandgap en $E_g(F) = (1.739 \pm 0.002) \text{ eV}$. Este valor es congruente con el reportado para el límite de absorción óptica [57].

Para el caso de las películas delgadas de H_2TPP , la Figura 3.9 muestra que el valor del bandgap óptico es de $E_g(P) = (1.759 \pm 0.001) \text{ eV}$, en concordancia con el valor de 1.764 eV reportado por El-Nahass *et al.* para películas delgadas de H_2TPP de 735 nm de espesor [113].

Los espectros de las películas multicapa arrojan valores ligeramente más bajos para el bandgap óptico, con $E_g(FP) = (1.731 \pm 0.002) \text{ eV}$ para las películas FP y $E_g(FPF) = (1.553 \pm 0.002) \text{ eV}$, $E_g(FPPF) = (1.613 \pm 0.004) \text{ eV}$ para las películas FPPF (Figuras 3.10-3.12). El bandgap óptico está asociado a una transición molecular, por lo tanto, los efectos de interfase y proximidad podrían contribuir a cambiar ligeramente este valor. La disminución del band gap óptico para películas con un mayor número de interfases sugiere que las interfases podrían aumentar la disponibilidad de estados menos energéticos. Sin embargo, como se discutió con anterioridad, existe una tendencia general a que las bandas se recorran hacia longitudes de onda más energéticas indicando una mayor separación

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

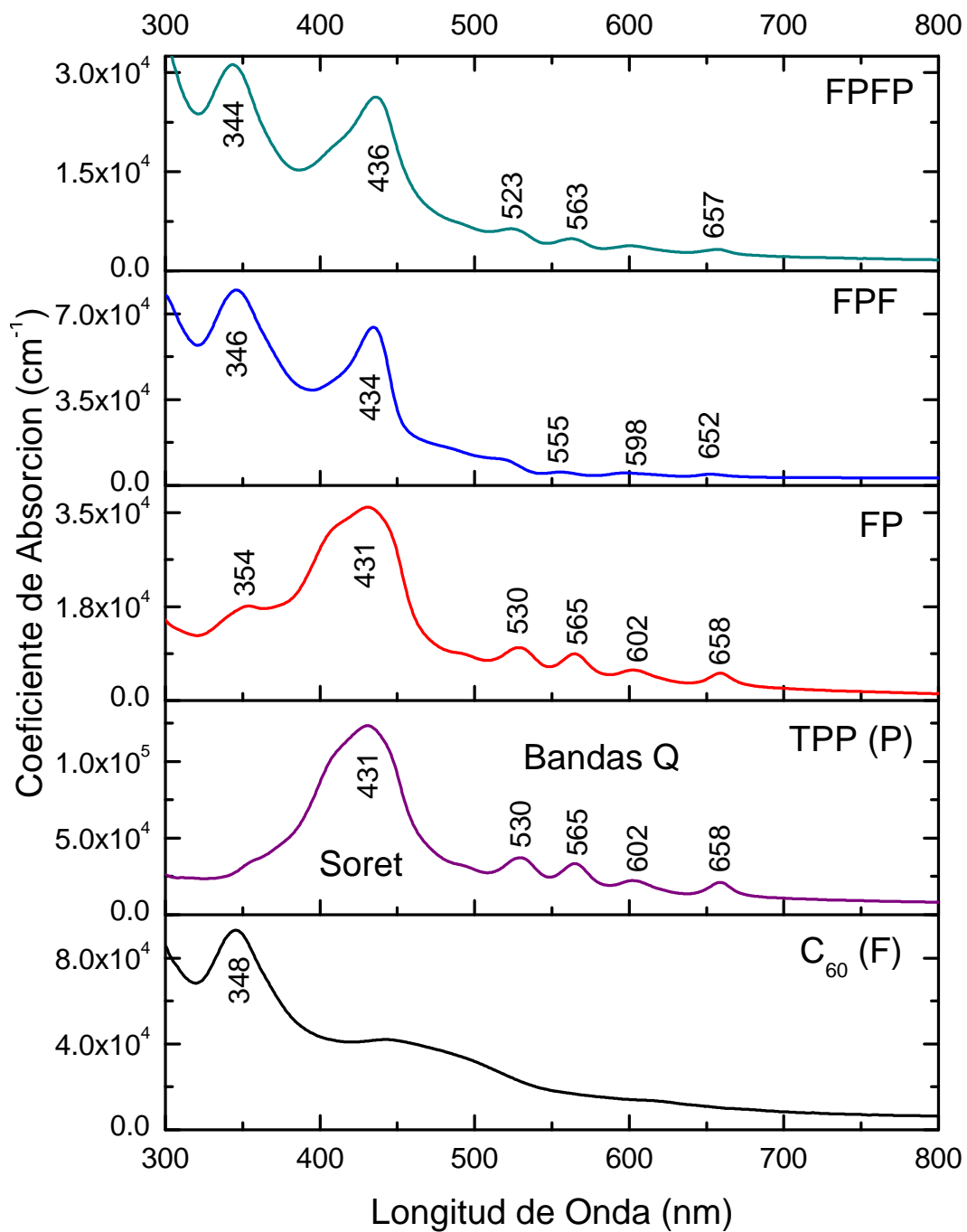


Figura 3.7 – Espectros de absorción UV-vis de películas multicapa de fullereno C₆₀ con H₂TPP depositadas sobre vidrio.

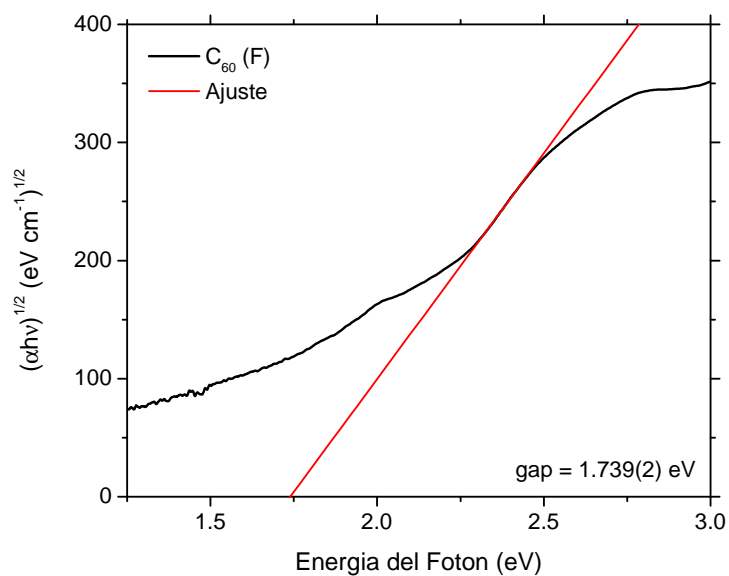


Figura 3.8 – Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas de C_{60} , a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.

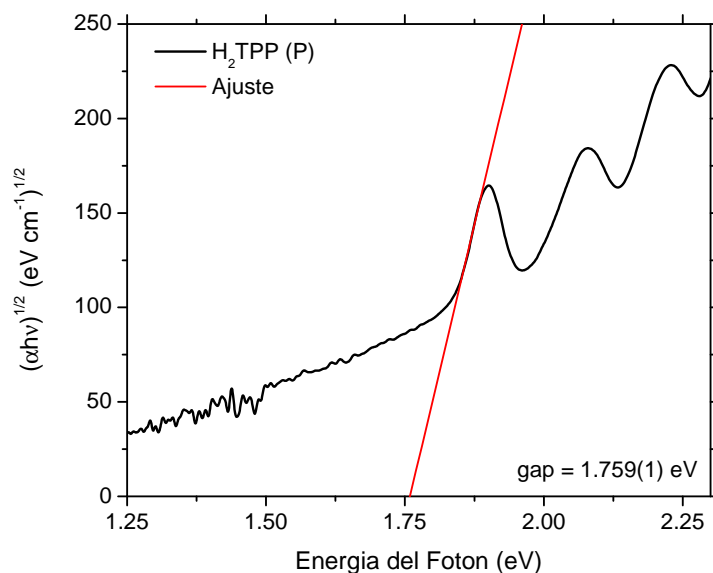


Figura 3.9 – Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas de H_2TPP , a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

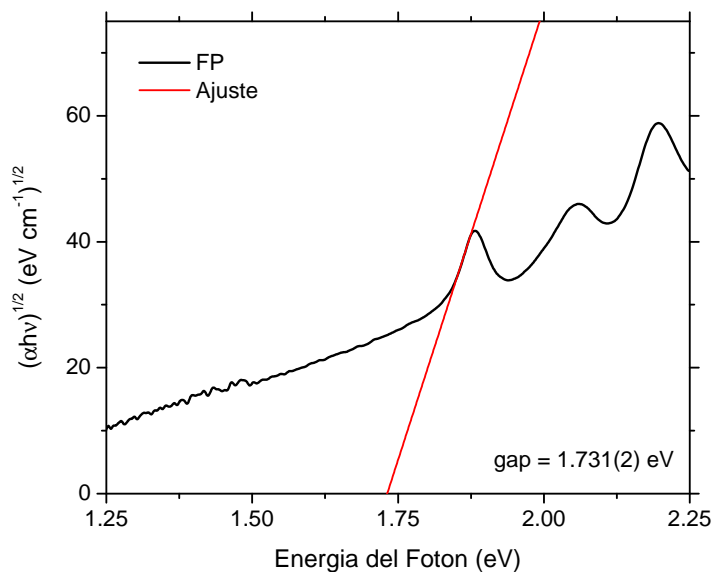


Figura 3.10 – Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas multicapa FP, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.

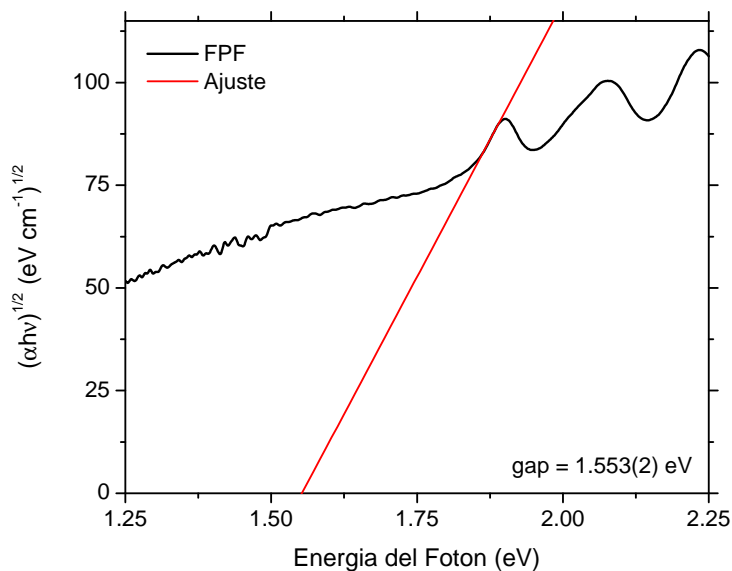


Figura 3.11 – Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas multicapa FPF, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.

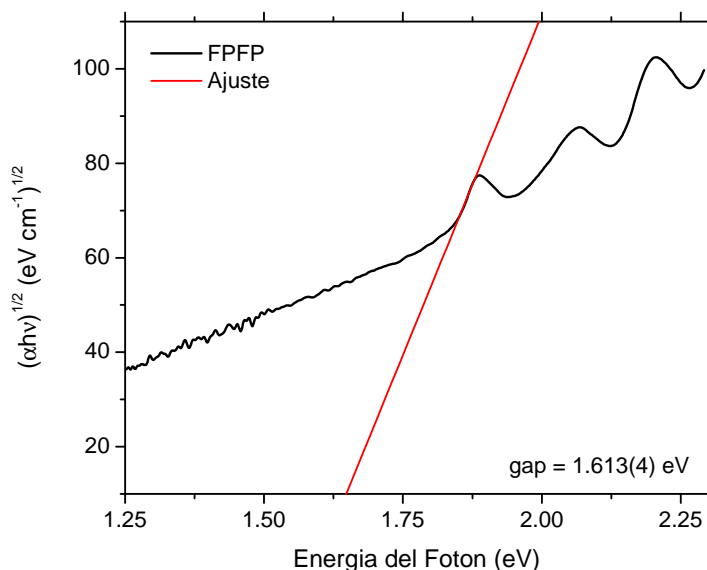


Figura 3.12 – Gráfico de Tauc empleado para el cálculo del bandgap óptico para películas delgadas multicapa FPPF, a partir de los espectros de absorción tomados sobre sustratos de vidrio.

de los estados energéticos B_x , B_y y Q_x , Q_y , producto la interacción de acoplamiento excitónico. Por lo tanto, esta disminución parece obedecer a un gran número de transiciones alrededor de el límite de absorción óptico, aumentando la amplitud de la banda sobre la cual se hizo la estimación y con ello la pendiente y la intersección con el eje.

3.2.2 Espectros de reflexión

Por otro lado, los espectros de absorción, obtenidos a partir de la reflectancia total de las películas depositadas sobre silicio (Figura 3.13) difieren considerablemente de los espectros de absorción obtenidos sobre vidrio. La característica más evidente es que el pico Soret asociado a la porfirina y ubicada en 431 nm para las películas prístinas no es tan evidente en estos espectros. Su contribución parece aparecer para películas compuestas de tres o más capas (FPF y FPPF) y se encuentra recorrida hacia longitudes de onda más energéticas. Asimismo, el resto de las bandas de la porfirina y las bandas características del C_{60} se encuentran recorridas hacia longitudes de onda más energéticas, en comparación con los espectros de absorción obtenidos para películas delgadas depositadas en vidrio. Este efecto podría deberse a una fuerte interacción con el dipolo inducido en la superficie del silicio [92] modificando la energía de las transiciones $\pi-\pi^*$ características en estos compuestos. En este sentido, la constante dieléctrica de la porfirina cristalina

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

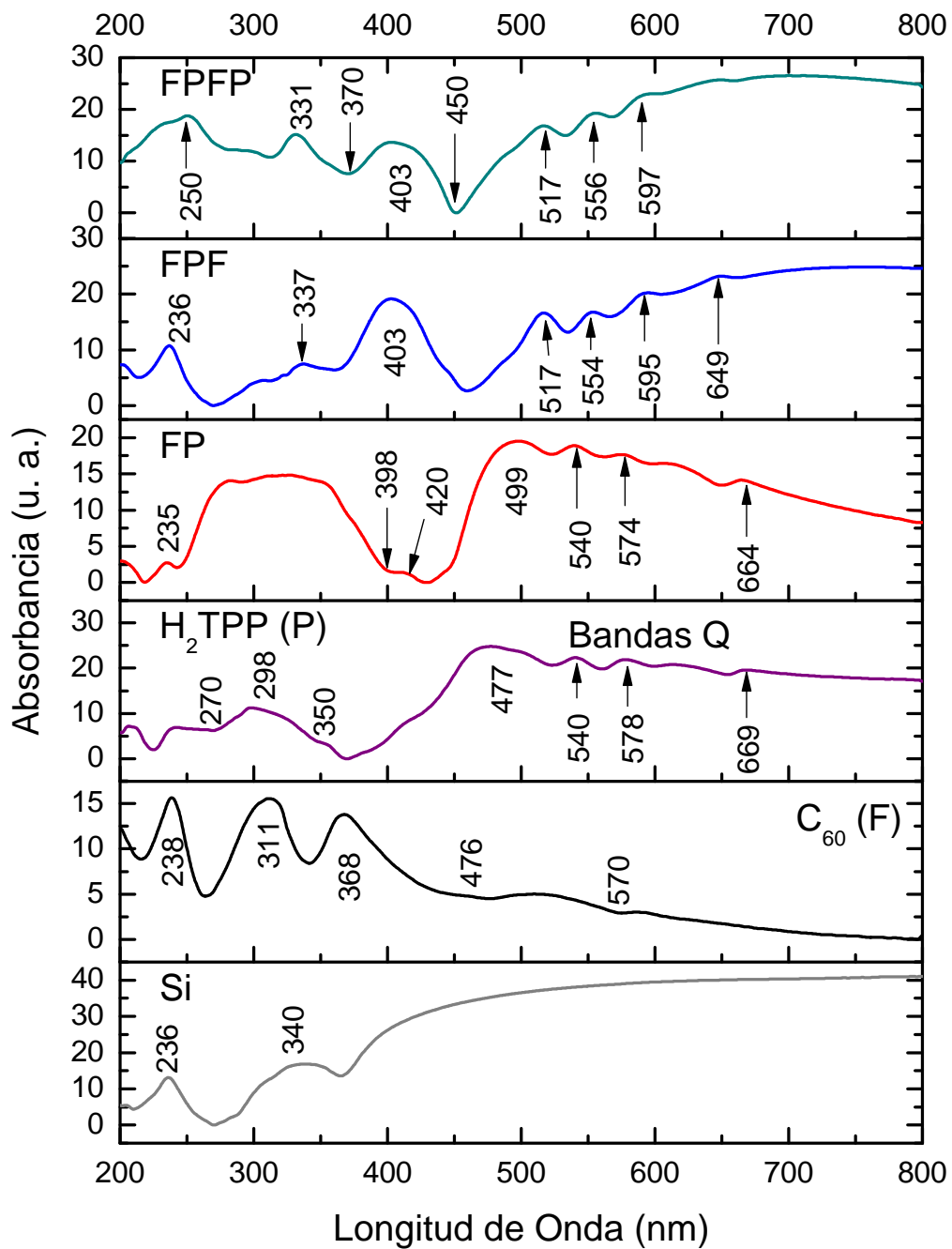


Figura 3.13 – Espectros de absorción de películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} con H_2TPP , depositadas sobre silicio (100). En la parte inferior se identifica el espectro de absorción característico del silicio.

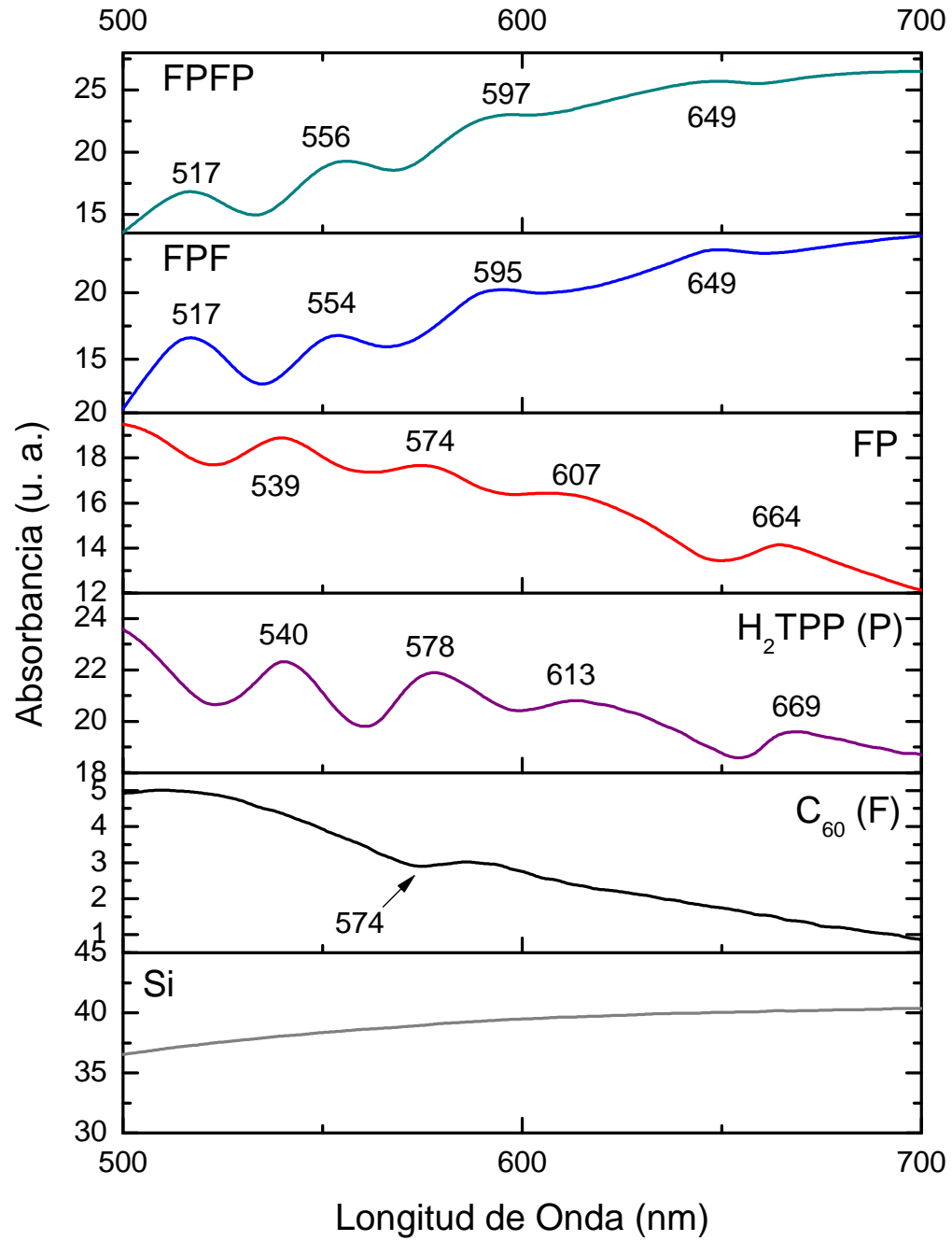


Figura 3.14 – Detalle de las bandas Q correspondientes a los espectros de absorción de películas delgadas multicapa de fullereno C₆₀ con H₂TPP, depositadas sobre silicio (100).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.5 – Bandas identificadas para las películas delgadas de H₂TPP y sus asociaciones en el modelo de Gouterman

Absorción		Reflexión ^a		Valor de referencia ^b	
(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	(nm)	Transición
658	1.89	669	1.85	658	Q _x (0, 0)
602	2.06	613	2.02	600	Q _x (1, 0)
565	2.20	578	2.14	552.5	Q _y (0, 0)
530	2.34	540	2.30	517	Q _y (1, 0)
431	2.88	403	3.08	419	B

^b Valores experimentales y asociaciones definidos en la referencia [115]

^a Tomando en cuenta las posiciones de las bandas para las películas FPF, donde la contribución de la porfirina es más evidente.

está reportada en alrededor de 2.96 [114], por lo que su baja polarizabilidad permitiría una interacción con el campo eléctrico interfacial del silicio en el rango de decenas de nanómetros. Esto explicaría, también que, a medida que se incrementa el espesor, el efecto del silicio sobre estas transiciones disminuye –pero podría contribuir al desplazamiento del pico Soret a 403 nm–. También se sabe que los efectos en la rugosidad de las interfases y el tamaño de grano en la película podrían generar efectos de dispersión capaces de modificar la forma del espectro de reflexión. No obstante, la rugosidad típica de los aglomerados formados en la superficie de las películas delgadas crecidas bajo estas condiciones suelen ser de aproximadamente 100 nm de diámetro y rugosidad RMS de 2.95 nm [89], por lo que la contribución de la rugosidad de las muestras no explicaría por sí misma la anomalía de la banda Soret.

Las características de absorción de las películas de porfirina (Figura 3.7) se muestran en la Tabla 3.5. También es notable que en términos de electronvolts, las diferencias entre las bandas Q de los espectros de absorción y reflexión son mínimas. En contraste, existe una marcada diferencia entre los valores de absorción y reflexión para el pico Soret (banda B), cuyo valor se encuentra más próximo al reportado por Edwards y Dolphin [115] para los espectros tomados por absorción.

Por su parte, las bandas de absorción así como sus asociaciones correspondientes se encuentran enlistados en la Tabla 3.6. La característica identificada entre 570 y 476 nm (2.17 y 2.60 eV) en los espectros de reflexión, está asociada a la transición $\pi-\pi^*$ correspondiente a $h_u \rightarrow t_{1g}$, reportada generalmente alrededor de 2.7 eV [96–98].

Usando el modelo de Kubelka-Munk y el método de Tauc, se hicieron estimaciones sobre el bandgap asociado a los espectros de reflexión. El bandgap de las películas del-

Tabla 3.6 – Bandas identificadas para las películas delgadas de C_{60} y sus asociaciones

Absorción		Reflexión		Valor de referencia ^a	
(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	(eV)	Transición
348	3.57	368	3.37	3.6	$h_g + g_g \rightarrow t_{1u}$
-	-	311	3.99	4.5	$h_u \rightarrow h_g$
-	-	238	5.21	5.5	$h_g + g_g \rightarrow t_{2u}$

^a Valores experimentales y asociaciones definidos en las referencias [96–98]

gadas de C_{60} depositadas sobre silicio (Figura 3.15) fue estimado en (1.73 ± 0.01) eV, en concordancia con el valor obtenido para las películas depositadas sobre vidrio.

Sin embargo, la estimación resultó más complicada en el caso de las películas de porfirina cuyo límite de absorción óptica es más difícil de identificar en las muestras depositadas sobre silicio. En la Figura 3.16 se muestran los ajustes de las curvas tangentes y los valores asociados, según el método de Tauc para diferentes transiciones tipo Q.

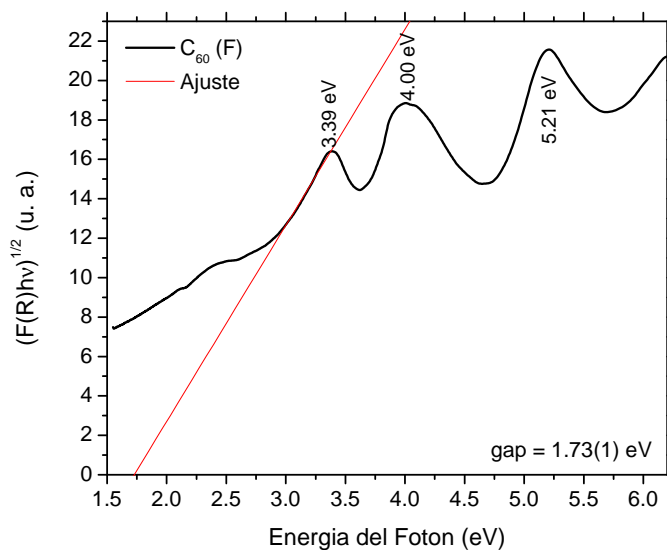


Figura 3.15 – Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas de C_{60} .

Estas características identificadas en las curvas de Tauc para la función de Kubelka-Munk de las películas prístinas de H_2 TPP son evidentes también en las películas multicapa. Como puede observarse en las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19, las estimaciones del bandgap

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

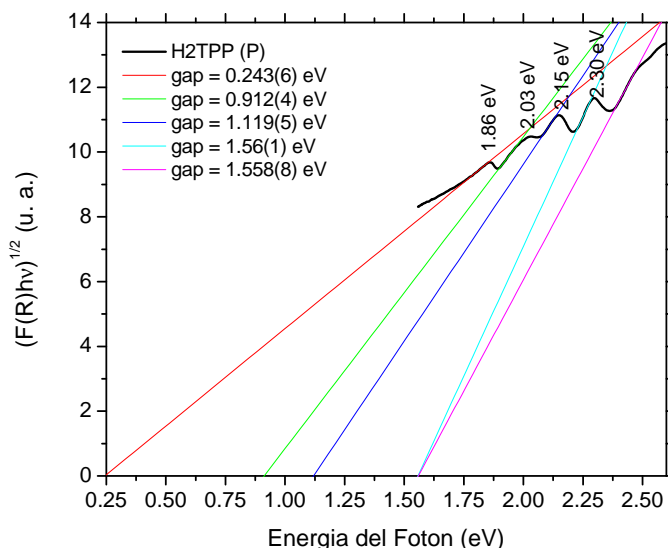


Figura 3.16 – Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas de H₂TPP.

a partir de la banda Q menos energética no son comparables con los valores reportados para las películas prístinas, ni con los valores encontrados en el análisis de las películas multicapa depositadas sobre vidrio. Más aún, la forma de la función de Kubelka-Munk difiere considerablemente para las películas FPF y FPF, respecto de las otras muestras. Es sin embargo, posible hacer comparaciones entre las estimaciones del bandgap de las distintas bandas, en particular de las calculadas a partir de las bandas Q más energéticas. Al respecto, se observa un corrimiento de las bandas Q con máximos alrededor de 2.15 eV y 2.30 eV observadas en el espectro de reflexión de las películas de porfirina prístina a mayores energías para las películas FPF y FPF ubicadas alrededor de 2.24 eV y 2.40 eV respectivamente.

El valor del bandgap óptico calculado a partir de la banda alrededor a 2.15 eV es de (1.119 ± 0.005) eV para las películas de porfirina prístinas (en modo de reflexión), (1.25 ± 0.01) eV para las películas multicapa FP, (1.22 ± 0.02) eV para las películas multicapa FPF y (1.226 ± 0.008) eV para las películas multicapa FPF. Al igual que en el caso los espectros de absorción de las películas depositadas sobre vidrio, el bandgap óptico parece disminuir para las películas multicapa depositadas sobre silicio, teniendo en consideración la banda alrededor de 2.15 eV. Sin embargo este análisis no es concluyente debido a la ambigüedad en la identificación del límite de absorción óptica en estos espectros. Los valores estimados del bandgap óptico mediante ambos tipos de espectros, para las distintas películas se muestran resumidos en la Tabla 3.7.

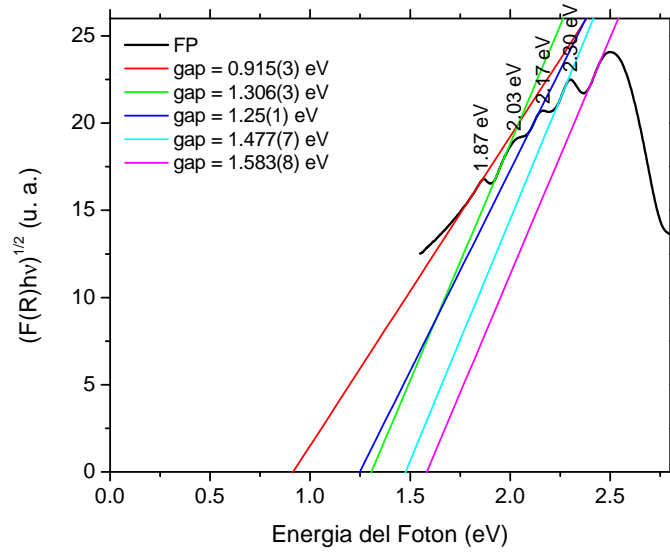


Figura 3.17 – Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas multicapa FP.

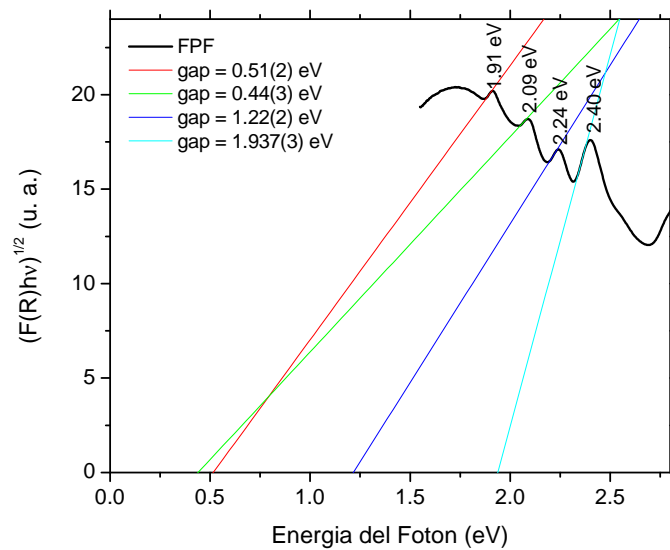


Figura 3.18 – Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas multicapa FPF.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

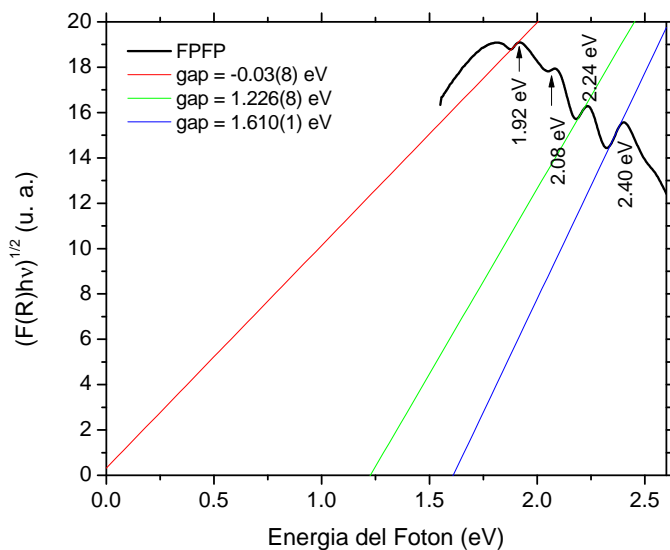


Figura 3.19 – Gráfico de Tauc para la función de Kubelka-Munk asociada a los espectros de reflexión de las películas delgadas multicapa FPPF.

Tabla 3.7 – Bandgap óptico de las películas delgadas obtenidas, calculado a partir de los espectros de absorción y reflexión UV-visible

Muestra	Bandgap (eV)	
	Absorción	Reflexión
F	1.739 ± 0.002	1.73 ± 0.01
P	1.759 ± 0.001	1.119 ± 0.005^a
FP	1.731 ± 0.002	1.25 ± 0.01^a
FPF	1.553 ± 0.002	1.22 ± 0.02^a
FPPF	1.613 ± 0.004	1.226 ± 0.008^a

^a Calculado a partir de la banda $Q_y(0,0)$ con máximo alrededor de 2.24 eV.

3.3 Caracterización I-V

Las curvas de corriente-voltaje a baja frecuencia evidencian un comportamiento sumamente inestable en el sistema Electrodo/Muestra/Electrodo. Existe una tendencia a que la asimetría observada en las mediciones desaparezca en mediciones tomadas a frecuencias mayores.

En la Figura 3.20 se presenta la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y la capacitancia en función del voltaje aplicado entre los electrodos para una película delgada de C_{60} utilizando una señal triangular de 0.2 Hz. La asimetría entre las regiones positivas y negativas del campo está relacionada con fenómenos de interfase (Schottky, Carga Espacial, etc). La conductividad σ^+ fue calculada según la ecuación (A.1) mediante un ajuste en la región lineal de la curva de densidad de corriente definida como positiva, como se muestra en la Figura 3.20a y el resultado para estas condiciones fue $\sigma_F^+ = (3.30 \pm 0.06) \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. El resultado concuerda en orden de magnitud con el valor reportado en [60].

Por su parte, en la Figura 3.20b, se observa un comportamiento no-lineal en la capacitancia que podría deberse a efectos de campo en las interfases. Estos efectos serían responsables también de la modulación de la conductividad en la muestra. En general, se observa que C_{eff} es considerablemente mayor al valor estimado de la capacitancia geométrica $C_0 \approx 128 \text{ nF}$ (tomando $\epsilon_r = 4.5$).

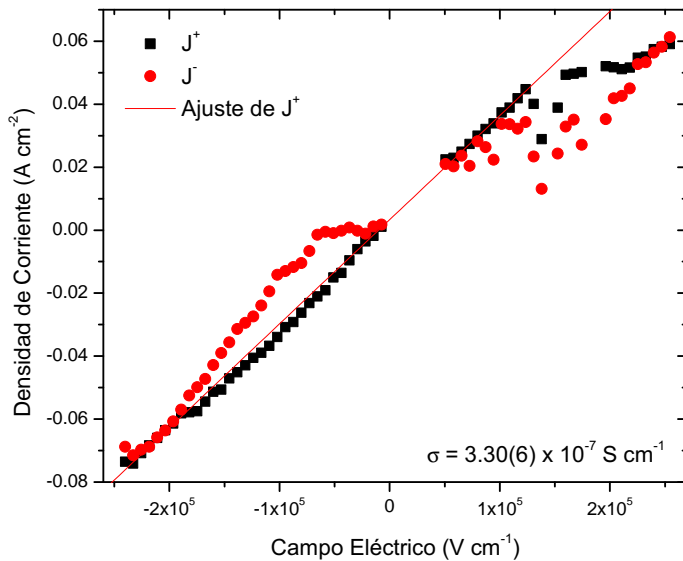
El comportamiento capacitivo no-lineal, también se observa para las películas de H_2 TPP como puede observarse en la Figura 3.21b. Esto sugiere que el efecto es independiente de las propiedades del material y está más relacionado con la naturaleza de la interfase electrodo/muestra. La conductividad fue estimada en la región lineal de la curva como se muestra en la Figura 3.21a y el valor obtenido fue $\sigma_p^+ = (1.57 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Este valor es un orden de magnitud más alto al valor de la conductividad AC reportado por Zeyada *et al.* ($\approx 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) para una película de 700 nm [116]. Nuevamente, se observa que C_{eff} es considerablemente mayor al valor estimado de la capacitancia geométrica $C_0 \approx 108 \text{ nF}$ (tomando $\epsilon_r = 2.96$).

En el caso de las películas FP, como se observa en la Figura 3.23a, no se identifica un comportamiento rectificante, característico en heterouniones $p-n$ en las curvas de densidad de corriente. Por otro lado, la capacitancia en la unión suele estar asociada al espesor de la *capa de agotamiento* (ver Apéndice A.2.1):

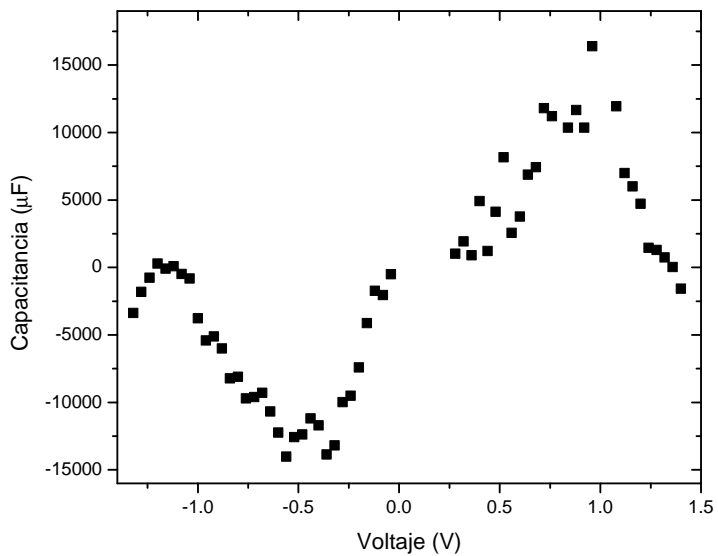
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_r e N}{2(V_0 + V)} \right]^{1/2}, \quad (3.2)$$

en donde V_0 es la barrera de potencial formada en la unión, V el voltaje aplicado y N es la concentración de portadores. Sin embargo, este comportamiento no es evidente en la curva $C-V$ correspondiente, mostrada en la Figura 3.23b, en donde se observa un

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

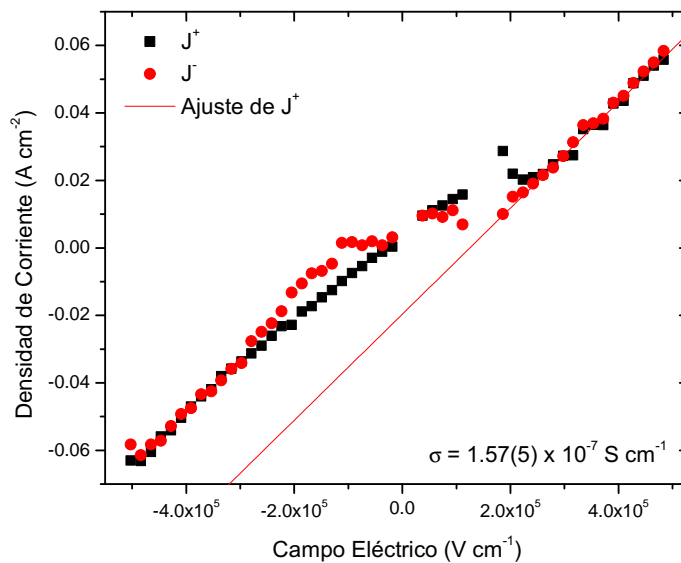


(a) Densidad de corriente

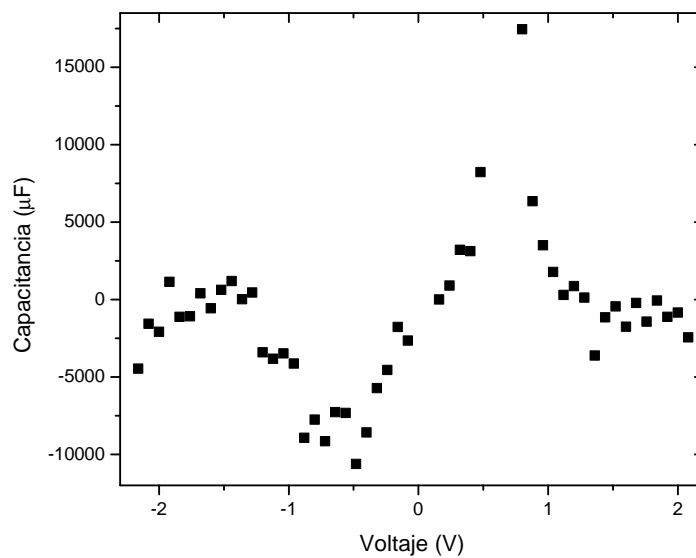


(b) Capacitancia

Figura 3.20 – (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y (b) dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.2 \text{ Hz}$ aplicado sobre la muestra de fullereno C_{60} .



(a) Densidad de corriente



(b) Capacitancia

Figura 3.21 – (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y (b) dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.1 \text{ Hz}$ aplicado sobre la muestra de H_2TPP .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

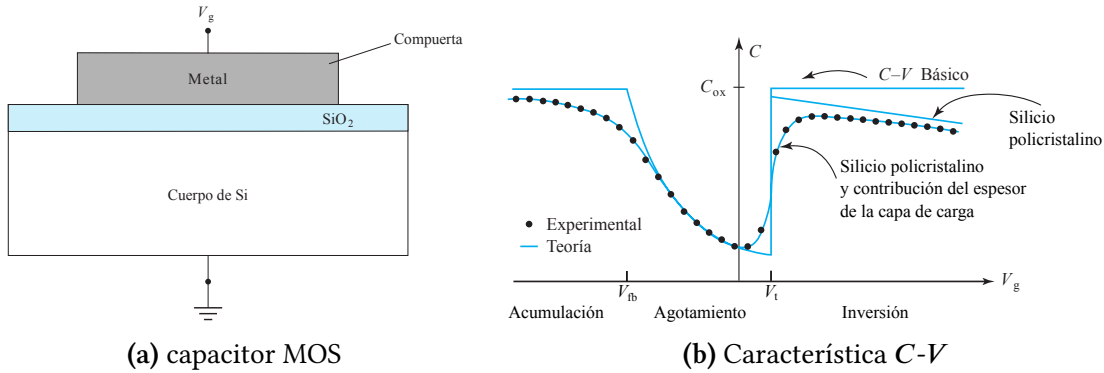


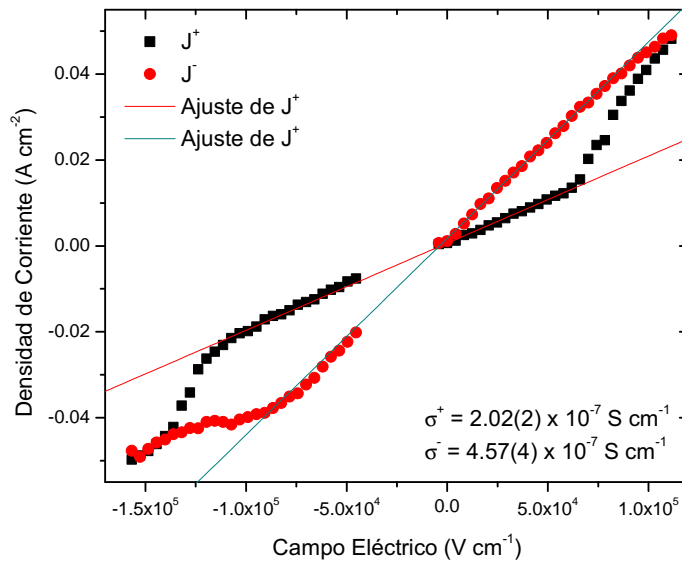
Figura 3.22 – (a) Esquema de un capacitor MOS y (b) Perfil C-V característico de un capacitor MOS ideal (sobre un sustrato tipo p) y uno que toma en cuenta los efectos del silicio policristalino y del espesor de la capa de carga. Por debajo del voltaje de banda plana V_{fb} , el dispositivo opera en la región de acumulación. Entre V_{fb} y el voltaje umbral de inversión V_t , el dispositivo opera en la región de agotamiento. Para voltajes mayores a V_t el dispositivo opera en la región de inversión (formación de una capa tipo n en el sustrato tipo p). Tomado de Hu 2010 [117].

comportamiento más similar al asociado a dispositivos capacitivos tipo Metal-Óxido-Semiconductor (MOS), en los cuales se identifican regiones de inversión, agotamiento y acumulación (ver Figura 3.22b). Sin embargo, la estructura multicapa revelaría un comportamiento más intrincado, debido a la contribución de un mayor número de interfaces, así como otros fenómenos de conducción como el caso del tunelaje. Dicho análisis no se abordará en este trabajo.

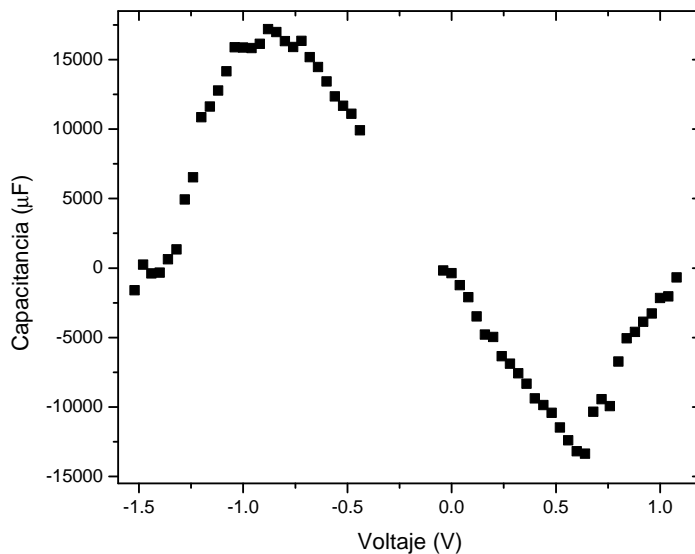
La Figura 3.23a revela, además, la presencia de mecanismos que modifican la conductividad de las películas FP. En efecto, las pendientes de dicha gráfica arrojan resultados de conductividad distintos, para los voltajes normal e inverso; en el primer caso la conductividad calculada tiene un valor de $\sigma_{FP}^+ = (2.02 \pm 0.02) \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, menor que la conductividad de las películas de fullereno pero mayor que las películas de porfirina. Para el voltaje inverso, la conductividad asociada a la región recta es de $\sigma_{FP}^- = (4.57 \pm 0.04) \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, mayor a la conductividad asociada a ambas películas juntas.

En el caso de las películas FPF, la Figura 3.24a exhibe un comportamiento más simétrico y la conductividad se ve mejorada considerablemente. El ajuste revela un valor de $\sigma_{FPF}^+ = (1.028 \pm 0.005) \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, considerablemente más alto que el valor de la conductividad en las películas prístinas. Como se verá más adelante este valor es también máximo en el análisis a frecuencias más altas. Sin embargo, en este último caso, la diferencia no es tan significativa; lo que confirma que existe un mecanismo capacitivo dominando la conducción a bajas frecuencias.

Por su parte, la relación de la capacitancia con el voltaje en las películas FPF, mostrada en la Figura 3.24b tiene un comportamiento parecido a aquel que ocurre en los capacitores



(a) Densidad de corriente



(b) Capacitancia

Figura 3.23 – (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y (b) dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.2 \text{ Hz}$ aplicado sobre la película delgada multicapa FP.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

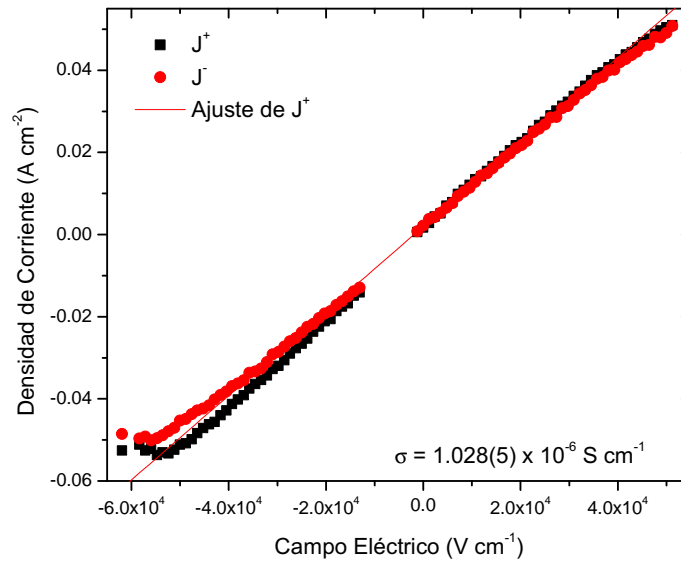
tipo MOS y la forma de este guarda una semejanza con las regiones de agotamiento e inversión características en los capacitores MOS.

En cambio, en las películas de FPPF la forma de las curvas de densidad de corriente mostradas en la Figura 3.25a, evidencia un comportamiento menos simétrico. La conductividad de estas películas en la región lineal es $\sigma_{\text{FPPF}}^+ = (3.77 \pm 0.06) \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ más de dos veces más alta que la de las películas de porfirina y sólo un poco más alta que la de las películas de fullereno.

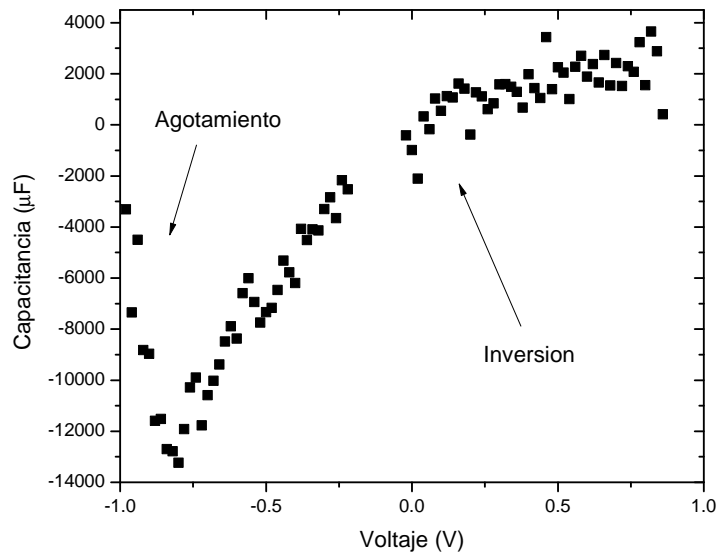
En cuanto a la dependencia de la capacitancia respecto al voltaje en las películas FPPF, la Figura 3.25b muestra un comportamiento muy similar a aquel de las películas FPF. De forma similar al caso anterior, se identifican lo que podrían ser regiones de agotamiento e inversión asociadas a capacitores MOS.

La presencia de óxidos en los electrodos de aluminio influencia considerablemente los mecanismos de conducción en las interfases con los semiconductores orgánicos. Se ha reportado por ejemplo que los óxidos de aluminio, colocados intencional o no intencionalmente, induce efectos como *resistive switching* [118]. Este efecto es responsable de cambios en la conductividad de un semiconductor orgánico en función de variaciones en el campo eléctrico aplicado. Por otro lado, la formación de estos óxidos en las interfases con los electrodos ocurre inevitablemente bajo condiciones ambientales [119] e incluso durante el depósito por técnicas de evaporación física como sputtering [120]. Es posible que este sea el caso de los electrodos de aluminio depositados para este trabajo, lo cual podría influenciar los mecanismos de conducción de manera dominante. Al respecto se ha documentado que el tunelaje es un mecanismo de importancia en la conducción para películas delgadas de fullereno/ Al_2O_3 [121].

Además, es bien sabido que los dispositivos fotoactivos basados en materiales orgánicos están sujetos a procesos de degradación, los cuales involucran la incorporación de oxígeno y su difusión durante la operación [122–124]. Los materiales orgánicos son especialmente susceptibles a procesos de fotodegradación inducidos al contacto con el oxígeno y la humedad [122]. En este sentido, se ha reportado que el uso de electrodos de Al influencia considerablemente los procesos de degradación en estos dispositivos. Particularmente, se ha demostrado que el oxígeno atmosférico puede difundirse a través del electrodo de aluminio en presencia de luz y reaccionar con los constituyentes de las capas activas, dando lugar a una mayor concentración de oxígeno cerca de la interfase aluminio/orgánico [125]. Por otra parte, el aluminio se difunde hacia la capa orgánica y reacciona con el oxígeno molecular. Más aún, se sabe que el depósito de átomos de Al sobre materiales conjugados da lugar a la formación de enlaces covalentes entre el metal y los átomos de carbono [126]. Ello da lugar a un cambio de hibridación sp^2 a sp^3 y con ello, a la pérdida de la conjugación π en dichos sitios. Con frecuencia, los átomos metálicos quedan cargados positivamente y la densidad electrónica es transferida a la parte orgánica; consecuentemente se forman dipolos eléctricos en la interfase metal/orgánico.



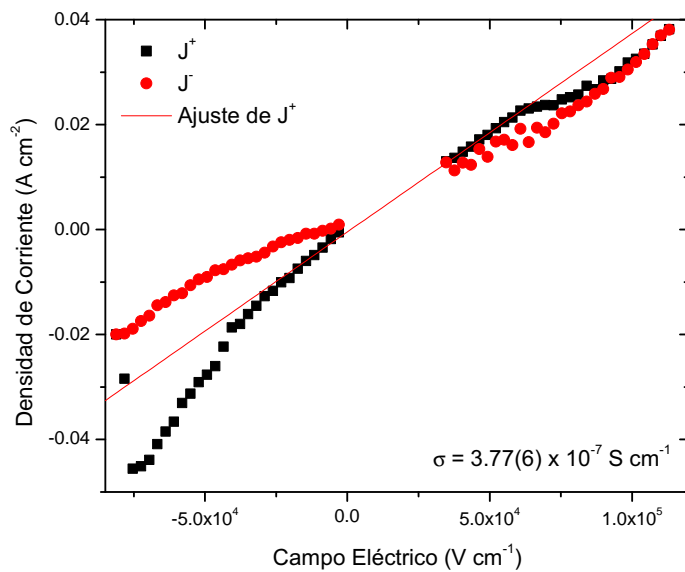
(a) Densidad de corriente



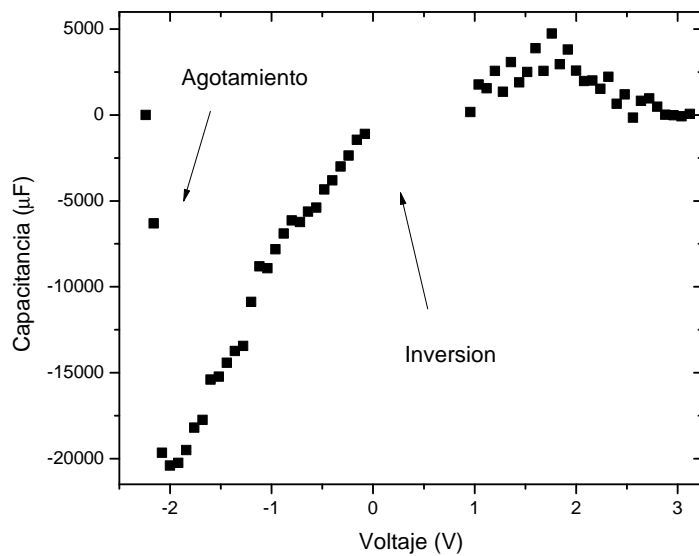
(b) Capacitancia

Figura 3.24 – (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y dependencia de la capacitancia en función del voltaje y (b) Dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.1$ Hz aplicado sobre la película delgada multicapa FPF.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



(a) Densidad de corriente



(b) Capacitancia

Figura 3.25 – (a) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado y dependencia de la capacitancia en función del voltaje y (b) Dependencia de la capacitancia en función del voltaje, para un voltaje triangular con frecuencia $f = 0.1 \text{ Hz}$ aplicado sobre la película delgada multicapa FPPF.

Dichos fenómenos controlan en gran medida la inyección de carga en los dispositivos basados en materiales orgánicos.

Si bien, se guardó especial cuidado en mantener las muestras bajo condiciones de vacío y obscuridad, durante diferentes etapas de manejo y caracterización, estos requerimientos no se lograron. Sin embargo, consideramos que la degradación sobre las muestras no es tan significativa, dado que el tiempo durante el cual estuvieron expuestas a condiciones ambientales fue el mínimo posible, teniendo en cuenta que muchas caracterizaciones no podían llevarse a cabo bajo estos controles.

No obstante la importancia de los efectos en la interfase electrodo/muestra, existen diferencias substanciales entre los comportamientos ocurrientes entre diferentes muestras. Estos efectos están evidenciados sobre todo en la forma de la dependencia de la capacitancia con el voltaje. Por lo tanto, ello indica que, en efecto, el arreglo multicapa de estas películas, es responsable de algunos fenómenos de interfase que contribuyen a las variaciones de la conductividad. En particular, resulta evidente la contribución de la última capa, en la que podrían ocurrir fenómenos de acumulación, agotamiento y/o inversión que determinarían la eficiencia del mecanismo de conducción.

En la Figura 3.26 se ilustra la dependencia de las curvas de densidad de corriente a diferentes frecuencias. La pendiente de ellas parece estabilizarse para frecuencias mayores o iguales a 1 kHz. Los fenómenos capacitivos inducidos por estados superficiales tienen muy poca contribución a estas frecuencias; la dependencia observada en las Figuras 3.20b. a 3.25b desaparece.

Otra característica importante que se observa en la Figura 3.26, es la presencia de una región de pendiente negativa entre 1 y $1.5 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. Esta característica podría deberse a que, a bajas frecuencias el llenado de estados degenerados de los compuestos del bulto ocurre de manera más lenta disminuyendo con ello la cantidad de electrones colectados en el cátodo. Las regiones de pendiente negativa son también características de los fenómenos de tunelaje, por lo que se sugiere, que a bajas frecuencias este mecanismo tiene una aportación importante en el flujo de corriente eléctrica de las películas delgadas de C_{60} .

Se observa también que la conductividad de las películas delgadas de porfirina aumenta ligeramente en función de la frecuencia, como puede inferirse de las pendientes de las curvas de densidad de corriente contra campo eléctrico mostradas en la Figura 3.27. El comportamiento parece tender a estabilizarse para frecuencias mayores o iguales a 100 Hz. La dependencia de la conductividad con la frecuencia fue también reportada por Zeyada *et al.* para películas delgadas de 700 nm [116].

En la región de campo eléctrico ubicada entre 1.5 y $2.5 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$, la Figura 3.27 parece indicar que la conductividad tiene pendiente negativa. Por esta razón se sugiere que, al igual que en las películas delgadas de C_{60} , existe una contribución apreciable de

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

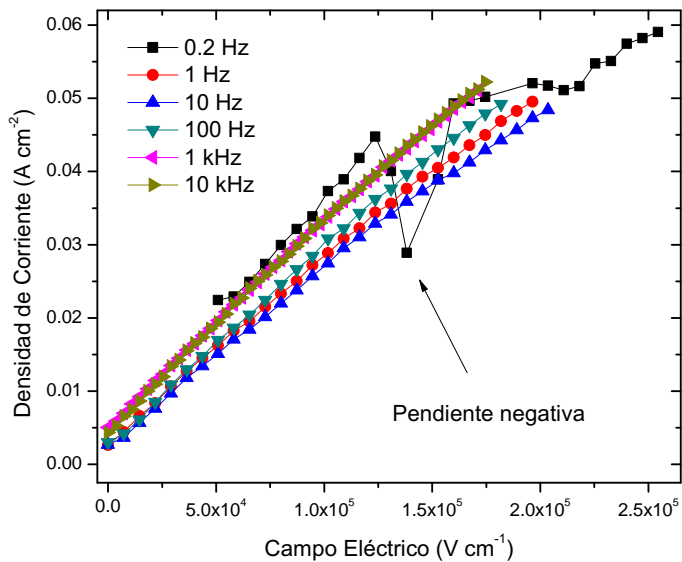


Figura 3.26 – Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas de fullereno C₆₀ a diferentes frecuencias.

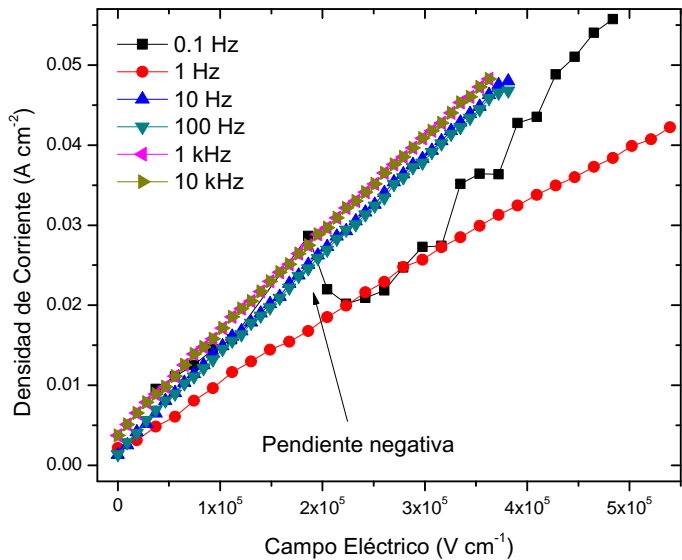


Figura 3.27 – Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas de H₂TPP a diferentes frecuencias.

llenado de orbitales degenerados o de fenómenos de tunelaje a bajas frecuencias en las películas delgadas de H_2TPP .

En el caso de las películas multicapa FP ilustrado en la Figura 3.28, la conductividad parece estabilizarse para frecuencias mayores a 1 Hz. Por otro lado, el comportamiento a 0.2 Hz difiere notablemente de las demás curvas, con una transición alrededor de $7 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$. Esto podría ser un indicio de que se trata de una región limitada por la carga espacial, sin embargo la forma de la curva después de la región de transición no parece obedecer el modelo propuesto en A.6.

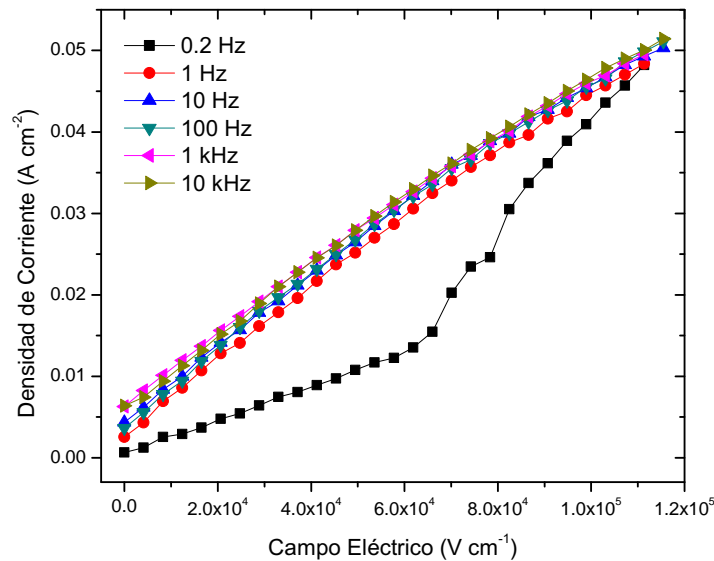


Figura 3.28 – Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas multicapa FP a diferentes frecuencias.

Las películas FPF, por su parte, muestran notables desviaciones en sus valores de conductividad a diferentes frecuencias, como puede verse en la Figura 3.29. Sin embargo, no parece existir una tendencia clara entre las diferentes curvas.

En contraste, la Figura 3.30 muestra que las películas delgadas FPPF tienen un conductividad más o menos independiente de la frecuencia y la tendencia, según parece, es que la conductividad se estabilice a frecuencias mayores o iguales a 1 kHz.

Se comparó la conductividad de todas las muestras, para un análisis hecho a 10 kHz, mediante un ajuste lineal a la región recta de las curvas anteriores. En la Figura 3.31 se encuentran graficadas la dependencia de la densidad de corriente con el campo eléctrico, para todas las muestras a una frecuencia de 10 kHz, así como sus valores ajustados de conductividad. Como puede observarse, en la Tabla 3.8, las muestras más conductoras

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

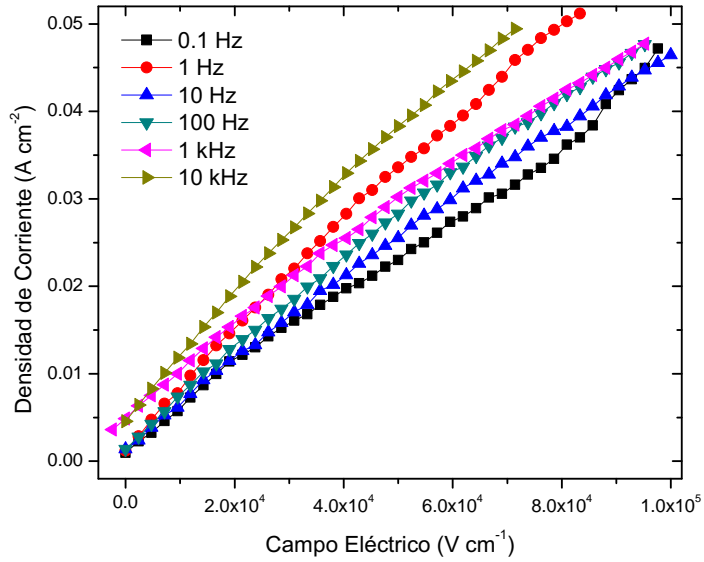


Figura 3.29 – Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas multicapa FPF a diferentes frecuencias.

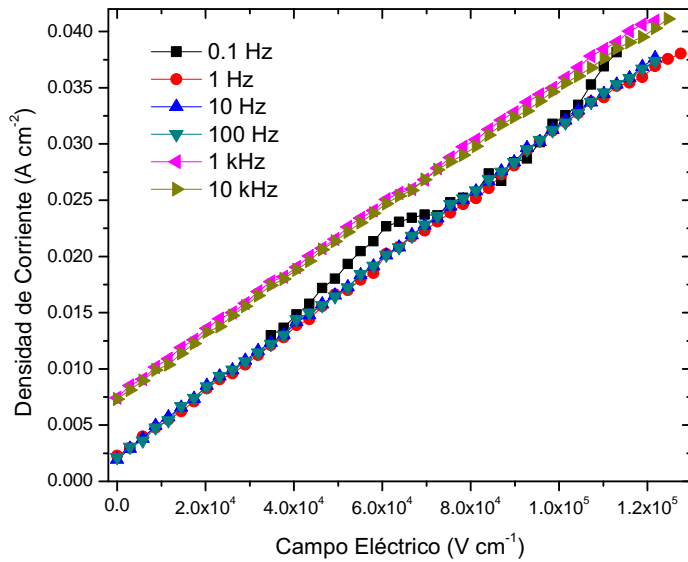


Figura 3.30 – Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para películas delgadas multicapa FPF a diferentes frecuencias.

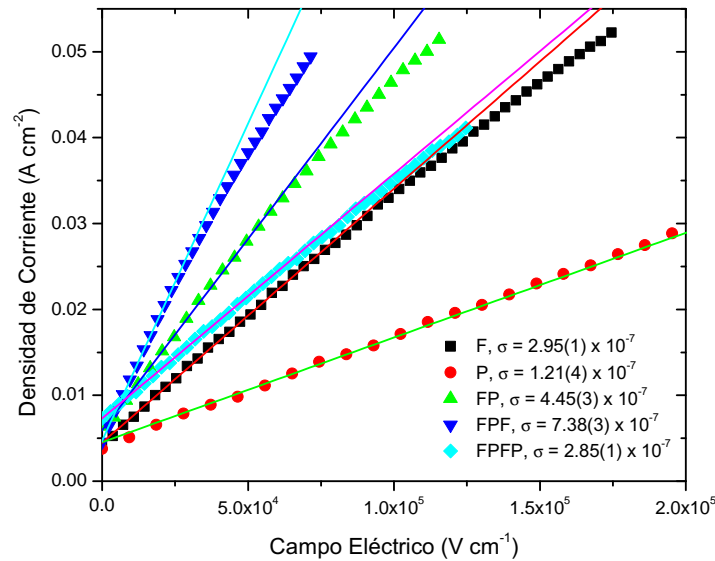


Figura 3.31 – Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico tomadas a 10 kHz para todas las muestras preparadas.

corresponden a películas delgadas FPF, independientemente del régimen de frecuencia analizado. En este sentido, se ha reportado que el C_{60} tiene un efecto favorable en el alineamiento energético en interfases con materiales orgánicos [127], por lo que este resultado es congruente con el uso de capas de C_{60} para mejorar la inyección en materiales conjugados.

En el caso de las películas delgadas FP, la conductividad parece aumentar con la frecuencia. Sin embargo, esto depende de la polaridad de la medición; si se compara el valor de $\sigma_{FP}^- = (4.57 \pm 0.04) \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ a 0.2 Hz en la Figura 3.23a, la conductividad disminuye con la frecuencia ($\sigma_{FP}^+ \approx \sigma_{FP}^-$ a $f = 10 \text{ kHz}$).

Tabla 3.8 – Conductividad de películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} con H_2 TPP

Muestra	σ^+ (S cm^{-1})	
	10 ⁻¹ Hz	10 kHz
F	$(3.30 \pm 0.06) \times 10^{-7}$	$(2.95 \pm 0.01) \times 10^{-7}$
P	$(1.57 \pm 0.05) \times 10^{-7}$	$(1.21 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
FP	$(2.02 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	$(4.45 \pm 0.03) \times 10^{-7}$
FPF	$(1.028 \pm 0.005) \times 10^{-6}$	$(7.38 \pm 0.03) \times 10^{-7}$
FPPF	$(3.77 \pm 0.06) \times 10^{-7}$	$(2.85 \pm 0.01) \times 10^{-7}$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la baja resolución del osciloscopio TDS 210 (resolución efectiva es de 20 mV) en los rangos de medición, la dispersión de la señal es considerable. Esto ocasiona que la dependencia de la corriente con el voltaje aplicado no sea una función uno a uno. Por otro lado, la amplitud de la onda triangular está limitada por los parámetros del generador de señales y el valor de la resistencia en serie utilizada (ver Figura 2.10), por lo que no fue posible compensar esta limitante mediante un ajuste en el voltaje aplicado. Se promedió sobre todos los valores repetidos del voltaje aplicado de la siguiente forma

$$I(V_k) = \frac{1}{n} \sum_j^n I_j(V_k),$$

donde $I(V_k)$ es el promedio de los valores registrados de la corriente (I_j) al voltaje V_k . Esta consideración “aplana” ligeramente la forma de las curvas respecto a otros criterios como la maximización, sin embargo se consideró más apropiado este enfoque, debido a que se aplica sin inconvenientes en cualquier polaridad.

CONCLUSIONES

Se prepararon películas delgadas de multicapa fullereno C_{60} con tetrafenilporfirina (TPP), con espesores del orden de cientos de nanómetros.

A partir del análisis de espectroscopía Raman se determinó que dominan las interacciones de apilamiento π y van der Waals. Por otro lado, las películas multicapa pueden expresar más libremente los modos característicos de la porfirina para películas de mayor espesor. Esto indica que existe una interacción con el dipolo eléctrico inducido en la interfase del silicio con el material, limitando y ensanchando los modos Raman de la porfirina.

El efecto del dipolo superficial del silicio en la absorción óptica es más evidente en los espectros de reflexión UV-visible, donde se observa que la banda Soret desaparece en las películas depositadas sobre silicio de espesor menor a 100 nm y reaparece para espesores mayores. Además, los espectros de absorción y reflexión dan evidencia de fenómenos de acoplamiento excitónico responsables de corrimientos en las bandas de absorción, lo cual es congruente con la predominancia de interacciones de apilamiento π que inferidas a partir de los espectros Raman.

En términos de aplicaciones, las películas de espesor menor a 100 nm disminuyen sus características de absorción óptica, cuando están depositadas en silicio. Esta característica no es deseable en aplicaciones de conversión fotovoltaica, sin embargo podría ser aprovechada para filtrar longitudes de onda particulares. Las películas de espesor mayor a 100 nm “heredan” las características de absorción del C_{60} y de las H_2TPP , por lo que su rango de absorción ampliado las hace más adecuadas para fines fotovoltaicos.

A partir de las curvas $I-V$ se infiere una contribución considerable de las interfases con los electrodos. En particular, en las muestras FPF y FPPF, la forma de los perfiles de capacitancia sugiere un comportamiento capacitivo similar a los capacitores MOS. A bajas frecuencias, la formación de capas de acumulación, agotamiento e inversión son responsables de la modulación de la conductividad. Para frecuencias bajas, también se observan fenómenos atribuidos al llenado de orbitales degenerados y/o tunelaje en la interfase electrodo/muestra. Estos efectos pierden importancia a frecuencias mayores, a las cuales no contribuyen de manera observable los estados superficiales.

4. CONCLUSIONES

La conductividad de las muestras se mantuvo, en general, dentro de los rangos reportados y mejora notablemente para las películas FPF, especialmente a bajas frecuencias. Dicho resultado podría deberse a la simetría del arreglo FPF facilitando la inyección de portadores y formando regiones de acumulación de carga más eficientes que contribuyen a una mayor conducción electrónica. Las propiedades de esta preparación la hacen un buen candidato para aplicaciones como sensores, en los que la conductividad puede correlacionarse con un cambio en alguna otra propiedad a caracterizar, por ejemplo la absorción óptica en determinada longitud de onda.

GENERALIDADES DE DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES

A.1 Conducción por electrones y huecos

Cualquiera de los electrones que ocupan los estados en la banda de conducción son libres de responder a un campo eléctrico aplicado. La energía que ganan en la dirección del campo produce un movimiento que constituye una corriente eléctrica. La conductividad eléctrica σ del material está definida por la *Ley de Ohm* como el cociente de la densidad de corriente J respecto al campo eléctrico aplicado E , de manera que

$$\sigma = \frac{J}{E}. \quad (\text{A.1})$$

La densidad de corriente debida a n electrones por metro cúbico moviéndose a una velocidad promedio \bar{v} es simplemente $J = ne\bar{v}$. De manera que la conductividad debida a los electrones en la banda de conducción está dada por

$$\sigma = ne\mu, \quad (\text{A.2})$$

donde $\mu = \bar{v}/E$ es la velocidad promedio de un electrón por unidad de campo eléctrico aplicado y es conocida como la *movilidad* del electrón. Debe enfatizarse que la velocidad promedio de los electrones debido a un campo eléctrico aplicado es diferente de la velocidad térmica de los electrones, que es en todo caso aleatoria y promedia cero.

A.2 Estados superficiales

En la superficie de un cristal, el potencial periódico tridimensional termina abruptamente. Con ello se introducen desviaciones del esquema de bandas de energía apropiado para describir el comportamiento dentro del cristal. Además, la adsorción de átomos y óxidos en la capa superficial da lugar a niveles energéticos que influyen las propiedades del sólido en la región cercana a la superficie. Esto ocasiona una gran densidad de estados localizados en la superficie, cuyos niveles energéticos están distribuidos en la banda prohibida o band gap.

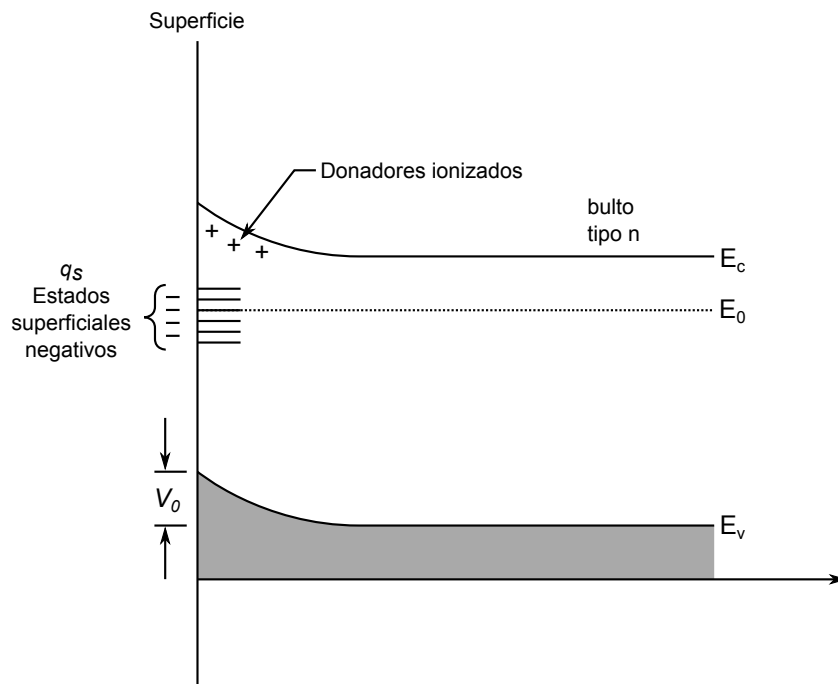


Figura A.1 – Diagrama de niveles de energía para los estados superficiales cargados los cuales inducen una región des poblada de electrones de conducción inmediatamente bajo la superficie. (Tomado de Azároff y Brophy [128])

A.2.1 Capas de Carga-Espacial

La densidad de carga localizada en los estados superficiales está influenciada por el origen de dichos estados. En la Figura A.1 se muestra el caso de estados superficiales cargados negativamente en un cristal tipo n . La carga inmovilizada q_s repele los electrones libres lejos de la superficie, dejando a los donadores ionizados cargados positivamente, a manera de neutralizar el efecto de las cargas superficiales. Este comportamiento ocasiona un doblamiento hacia arriba en las bandas en la cercanía de la superficie debido a que la energía potencial del electrón es ahora más grande en esta región que dentro del cristal. Esto ocasiona que se induzca un campo eléctrico cerca de la superficie y la diferencia en energía potencial en la superficie comparada con aquella del cristal es el voltaje V_0 como se indica en la Figura.

Como la densidad de portadores libres se agota cerca de la superficie, esta región se conoce como **capa de agotamiento**. Una situación similar ocurre para estados superficiales cargados positivamente en un semiconductor tipo p , sin embargo, en este caso, las bandas se doblan hacia abajo.

En el caso ilustrado en la Figura A.1 es posible determinar la forma de la variación del potencial con la profundidad. Esto se obtiene usando la ecuación de Poisson en su

forma unidimensional, la cual relaciona el potencial eléctrico $V(x)$ con la densidad de carga eléctrica $\rho(x)$,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (\text{A.3})$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica del semiconductor. En el presente caso, $\rho(x) = eN_d$, puesto que la densidad de donadores ionizados es uniforme. Si la dirección x positiva es definida hacia adentro del cristal, la ecuación de Poisson para el electrón adicional toma la forma

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (\text{A.4})$$

donde el signo negativo corresponde a la carga del electrón. La solución de (A.4) para $V(x)$ es

$$V(x) = V_0 - \left(\frac{eN_d}{2\epsilon_0\epsilon_r} \right) x^2. \quad (\text{A.5})$$

La profundidad de la capa de carga espacial se determina haciendo $V(x) = 0$ y luego resolviendo para x .

A.2.2 Capa de inversión

Cuando la cantidad de carga negativa en los estados superficiales en un semiconductor tipo- p es grande, las bandas se doblan hacia arriba en gran magnitud, generando con ello una gran densidad de huecos en la banda de valencia (ver Figura A.2). Estos huecos libres, neutralizan la carga de los donadores ionizados en la superficie. La forma del potencial puede ser determinada nuevamente empleando la ecuación de Poisson. Como resultado se produce una superficie tipo- p en un cristal tipo- n . Esta superficie se conoce como *capa de inversión*. De manera análoga, es posible generar una capa de inversión en un semiconductor tipo- p .

A. GENERALIDADES DE DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES

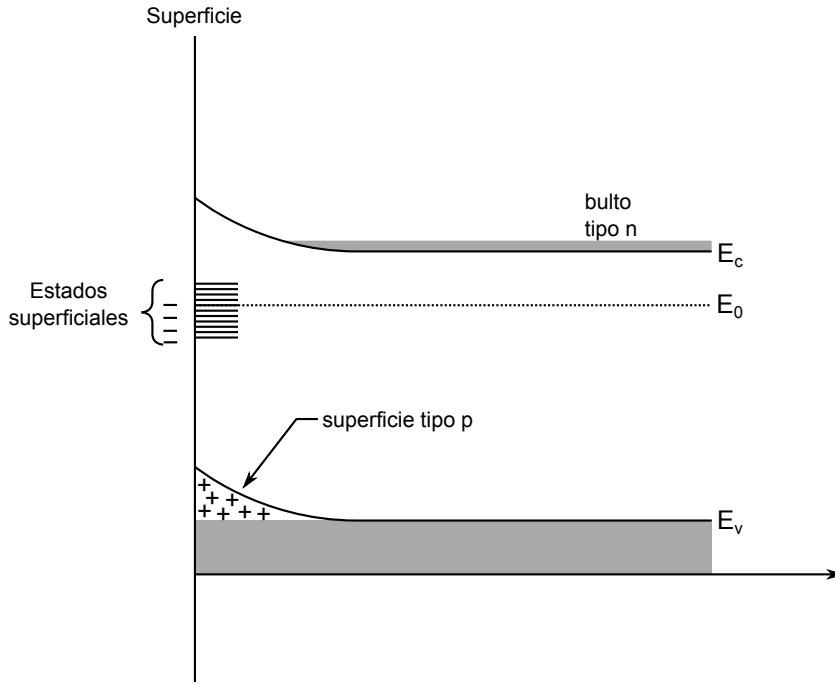


Figura A.2 – Formación de una capa de inversión p en un semiconductor tipo n (Tomado de Azároff y Brophy [128])

A.3 Dispositivos limitados por la carga espacial

En los dispositivos semiconductores, la neutralidad de la carga eléctrica se mantiene en todo momento. Por ejemplo, cuando se inyectan portadores minoritarios en la región base de un transistor, desde una unión tipo $p-n$, sus cargas eléctricas son compensadas por la presencia invariable de portadores mayoritarios del signo opuesto. De igual manera, cuando se absorben fotones en un semiconductor, los huecos y electrones son producidos en igual número y la neutralidad tiene lugar. Por otro lado, en los materiales aislantes, es posible alejarse de la neutralidad bajo ciertas condiciones debido a que no existen portadores libres en estos materiales. Esto produce muchos efectos interesantes que son útiles en diversos dispositivos.

Bajo las condiciones limitadas por la carga espacial, la densidad de corriente J , que fluye debido a un potencial eléctrico aplicado V está dada por

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (\text{A.6})$$

donde L es el espesor del cristal. Esta expresión se conoce como la *Child, Ley de*, y la dependencia del voltaje y el espesor del cristal concuerda con las observaciones experimentales.

INTERACCIÓN RADIACIÓN-MATERIA

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, la naturaleza de las interacciones está determinada por la energía de la radiación incidente. Por ejemplo, los rayos X interactúan generalmente ionizando los átomos, mientras que la radiación UV y visible ocasionan reconfiguraciones en los cascarones electrónicos externos de los átomos o moléculas. A este proceso se le conoce frecuentemente como excitación electrónica. La radiación de menor energía, en cambio, excita estados vibracionales o rotacionales en moléculas y gases. En la Figura B.1 se esquematizan algunas de las interacciones posibles de la radiación con materia.

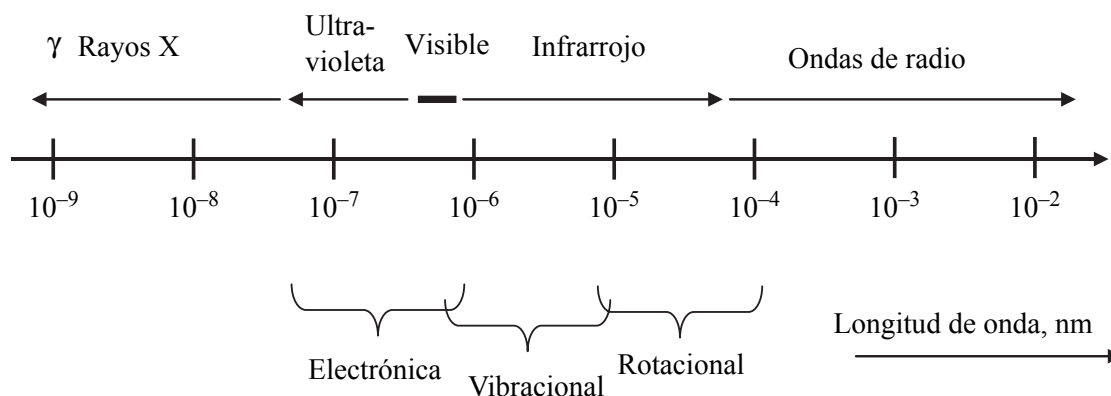


Figura B.1 – Espectro electromagnético (desde ondas de radio hasta rayos X. Se indican los tipos de transiciones posibles que pueden ocurrir en átomos o moléculas, inducidas por radiación de diferentes longitudes de onda.

Los átomos o moléculas excitadas pueden regresar a su estado base como resultado de colisiones con otras moléculas, convirtiendo la energía absorbida en calor o radiando nuevamente un fotón.

B.1 Niveles de Energía y Transiciones en Átomos

Los estados relevantes para la espectroscopía química y óptica están determinados por la configuración de los cascarones externos de los átomos (enlazados más débilmente). Para átomos pequeños, los niveles energéticos pueden ser aproximados mediante la fórmula de Rydberg:

$$E_n = -\frac{R_{Ry}}{n^2}, \quad (\text{B.1})$$

donde n es el número cuántico principal y R_{Ry} se conoce como la constante de Rydberg para un átomo particular. Por convención, las energías enlazantes son consideradas negativas; pueden imaginarse como la energía que fue liberada cuando los electrones libres se agregaron al átomo o molécula.

La energía que intercambia un fotón (absorbido o emitido) con un átomo, corresponde entonces a la diferencia de energía entre dos estados particulares:

$$\Delta E_{el} = E_{n_1} - E_{n_2} = R_{Ry} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h\nu_{1,2}, \quad (\text{B.2})$$

donde n_1 , n_2 denotan los estados inferior y superior del átomo y $\nu_{1,2}$ la frecuencia del fotón, según la relación de Planck (h es la constante de Planck). La cantidad ΔE_{el} significa que se está tratando con una transición *electrónica*, es decir una en la que cambia la configuración de los cascarones electrónicos del átomo.

B.2 Niveles de Energía y Transiciones en Moléculas

Además de los estados electrónicos de diferentes energías, las moléculas cuentan con dos esquemas de excitación que no están presentes en los átomos: en primer lugar, la rotación de la molécula completa y con ello, el momento angular de la molécula completa. La rotación de la molécula no debe ser confundida con el momento angular orbital debido a los electrones (el cual puede estar presente adicionalmente). En segundo lugar, la vibración relativa de los átomos entre ellos mismos en la molécula. Las energías típicas de dichas transiciones son [129]:

- Transiciones electrónicas en el orden de 1 eV: Longitudes de onda correspondientes a transiciones entre estados excitados electrónicos y el estado base que están ubicadas en los rangos visible o UV cercano del espectro electromagnético.

B.2. Niveles de Energía y Transiciones en Moléculas

- Transiciones vibracionales en el orden de 0.1 eV: Longitudes de onda correspondientes para transiciones entre estados excitados vibracionales y el estado base que están ubicadas en el rango infrarrojo (IR) del espectro. .
- Transiciones rotacionales en el orden de 10^{-3} – 10^{-2} eV: Longitudes de onda correspondientes a transiciones entre estados excitados rotacionales y el estado base que están ubicadas en el rango submilimétrico o de microondas.

Bibliografía

- [1] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *Journal of Microelectromechanical Systems* **1**, 60 (1992).
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature* **347**, 539 (1990).
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers," *Nature* **397**, 121 (1999).
- [6] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature* **428**, 911 (2004).
- [7] G. Horowitz, "Organic field-effect transistors," *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [8] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers," *Science* **280**, 1741 (1998).
- [9] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* **48**, 2 (1986).
- [10] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments," *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
- [11] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science* **270**, 1789 (1995).

BIBLIOGRAFÍA

- [12] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chemical Reviews* **107**, 1324 (2007), pMID: 17428026.
- [13] A. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," in *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000*, edited by I. Grethe (World Scientific Publishing Company, Singapore, 2003) pp. 380-417.
- [14] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene," *Science* **258**, 1474 (1992).
- [15] S. Morita, A. A. Zakhidov, and K. Yoshino, "Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence," *Solid State Communications* **82**, 249 (1992).
- [16] C. W. Tang and A. C. Albrecht, "Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells," *J. Chem. Phys.* **62**, 2139 (1975).
- [17] T. Hasobe, H. Imahori, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, "Light energy conversion using mixed molecular nanoclusters. porphyrin and C₆₀ cluster films for efficient photocurrent generation," *J. Phys. Chem. B* **107**, 12105 (2003).
- [18] M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, A. Efimov, K. Kaunisto, K. Hosomizu, H. Imahori, and H. Lemmetyinen, "Photoinduced electron transfer in multilayer self-assembled structures of porphyrins and porphyrin-fullerene dyads on ito," *J. Mater. Chem.* **15**, 4546 (2005).
- [19] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science* **270**, 1789 (1995).
- [20] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L. M. Popescu, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and L. J. A. Koster, "Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012107 (2006).
- [21] B. A. Gregg and M. C. Hanna, "Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation," *J. Appl. Phys.* **93**, 3605 (2003).
- [22] B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, "Photovoltaic effect in symmetrical cells of a liquid crystal porphyrin," *J. Phys. Chem.* **94**, 1586 (1990).
- [23] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature* **353**, 737 (1991).

- [24] G. P. Smestad and M. Grätzel, "Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter," *J. Chem. Educ.* **75**, 752 (1998).
- [25] T. Pullerits and V. Sundström, "Photosynthetic light-harvesting pigment-protein complexes: toward understanding how and why," *Acc. Chem. Res.* **29**, 381 (1996).
- [26] M. Gouterman, "Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin," *J. Chem. Phys.* **30**, 1139 (1959).
- [27] J. Waluk and J. Michl, "Perimeter model and magnetic circular dichroism of porphyrin analogs," *J. Org. Chem.* **56**, 2729 (1991).
- [28] P. Rothemund, "A new porphyrin synthesis. the synthesis of porphin1," *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 625 (1936).
- [29] D. F. Marsh, R. E. Falvo, and L. M. Mink, "Microscale synthesis and ^1H NMR analysis of tetraphenylporphyrins," *Journal of Chemical Education* **76**, 237 (1999).
- [30] M. Gouterman, "Spectra of porphyrins," *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).
- [31] M. Gouterman, G. H. Wagnière, and L. C. Snyder, "Spectra of porphyrins: Part ii. four orbital model," *J. Mol. Spectrosc.* **11**, 108 (1963).
- [32] C. Weiss, H. Kobayashi, and M. Gouterman, "Spectra of porphyrins: Part iii. self-consistent molecular orbital calculations of porphyrin and related ring systems," *J. Mol. Spectrosc.* **16**, 415 (1965).
- [33] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, " C_{60} : Buckminsterfullerene," *Nature* **318**, 162 (1985).
- [34] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, "Crystal structure and bonding of ordered C_{60} ," *Nature* **353**, 147 (1991).
- [35] R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni, "Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpourri," *Acc. Chem. Res.* **25**, 169 (1992).
- [36] S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications* (Elsevier Science, 1996).
- [37] S. Saito and A. Oshiyama, "Electronic and geometric structures of C_{70} ," *Phys. Rev. B* **44**, 11532 (1991).
- [38] D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman, and L. D. Lamb, "Valence and core photoelectron spectroscopy of C_{60} , buckminsterfullerene," *Chem. Phys. Lett.* **176**, 203 (1991).

BIBLIOGRAFÍA

- [39] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke, and I. Hertel, "Single-photon ionization of C_{60} - and C_{70} -fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of C_{60} ," *Chem. Phys. Lett.* **188**, 159 (1992).
- [40] H. Steger, J. de Vries, B. Kamke, W. Kamke, and T. Drewello, "Direct double ionization of C_{60} and C_{70} fullerenes using synchrotron radiation," *Chem. Phys. Lett.* **194**, 452 (1992).
- [41] J. Abrefah, D. R. Olander, M. Balooch, and W. J. Siekhaus, "Vapor pressure of buckminsterfullerene," *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1313 (1992).
- [42] R. L. Meng, D. Ramirez, X. Jiang, P. C. Chow, C. Diaz, K. Matsuishi, S. C. Moss, P. H. Hor, and C. W. Chu, "Growth of large, defect-free pure C_{60} single crystals," *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3402 (1991).
- [43] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "Solid C_{60} : a new form of carbon," *Nature* **347**, 354 (1990).
- [44] Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, and R. E. Smalley, "Ordered overlayers of C_{60} on GaAs(110) studied with scanning tunneling microscopy," *Science* **252**, 547 (1991).
- [45] G. Stollhoff, "Anomalous electron-lattice coupling in C_{60} ," *Phys. Rev. B* **44**, 10998 (1991).
- [46] A. Fartash, "Growth and microstructure of interfacially oriented large-crystalline-grain C_{60} sheets," *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1877 (1994).
- [47] G. Gensterblum, Y. Li-Ming, J. Pireaux, P. Thiry, R. Caudano, P. Lambin, A. Lucas, W. Krätschmer, and J. E. Fischer, "High resolution electron energy loss spectroscopy of epitaxial films of C_{60} grown on GaSe," *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1427 (1992).
- [48] M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, and A. Koma, "Van der waals epitaxial growth of C_{60} film on a cleaved face of MoS_2 ," *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1892 (1991).
- [49] J. A. Dura, P. M. Pippenger, N. J. Halas, X. Z. Xiong, P. C. Chow, and S. C. Moss, "Epitaxial integration of single crystal C_{60} ," *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3443 (1993).
- [50] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, and A. R. Kortan, "Deposition and characterization of fullerene films," *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109 (1991).
- [51] G. Gensterblum, L.-M. Yu, J.-J. Pireaux, P. Thiry, R. Caudano, J.-M. Themlin, S. Bouzidi, F. Coletti, and J.-M. Debever, " C_{60} growth on Si(100), GaSe(0001) and GeS(001)," *Appl. Phys. A* **56**, 175 (1993).

- [52] A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, and R. C. Haddon, "Superconductivity at 8.4 k in calcium-doped C_{60} ," *Nature* **355**, 529 (1992).
- [53] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, and K. Holczer, "Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} ," *Nature* **351**, 632 (1991).
- [54] M. B. Jost, N. Troullier, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, and R. E. Smalley, "Band dispersion and empty electronic states in solid C_{60} : Inverse photoemission and theory," *Phys. Rev. B* **44**, 1966 (1991).
- [55] A. Lundin and B. Sundqvist, "Compressibility of C_{60} between 150 and 335 K and up to 1 GPa," *Europhys. Lett.* **27**, 463 (1994).
- [56] A. Lundin, B. Sundqvist, P. Skoglund, A. Fransson, and S. Pettersson, "Compressibility, specific heat capacity, and Grüneisen parameter for C_{60}/C_{70} ," *Solid State Commun.* **84**, 879 (1992).
- [57] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, and I. J. Amster, "Photoinduced polymerization of solid C_{60} films," *Science* **259**, 955 (1993).
- [58] G. Gensterblum, K. Hevesi, B.-Y. Han, L.-M. Yu, J.-J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, A.-A. Lucas, D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, G. Bendele, T. Buslaps, R. L. Johnson, M. Foss, R. Feidenhans'l, and G. Le Lay, "Growth mode and electronic structure of the epitaxial $C_{60}(111)/GeS(001)$ interface," *Phys. Rev. B* **50**, 11981 (1994).
- [59] R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon, D. Lorents, and R. Malhotra, "Thermal conductivity of single crystal C_{60} ," *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
- [60] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama, and K. Yamada, "Electrical conductivity of a pure c_{60} single crystal," *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2162 (1992).
- [61] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, K. Wang, W. Lee, H. F. Ni, J. Selegue, and P. C. Eklund, "Ellipsometric determination of the optical constants of C_{60} (buckminsterfullerene) films," *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2678 (1991).
- [62] Y. Wang, J. M. Holden, A. M. Rao, W.-T. Lee, X. X. Bi, S. L. Ren, G. W. Lehman, G. T. Hager, and P. C. Eklund, "Interband dielectric function of C_{60} and m_6C_{60} ($M=K,Rb,Cs$)," *Phys. Rev. B* **45**, 14396 (1992).
- [63] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, "Carbon-13 NMR study of the C_{60} cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy," *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991).

BIBLIOGRAFÍA

- [64] Q.-M. Zhang, J.-Y. Yi, and J. Bernholc, "Structure and dynamics of solid C₆₀," *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2633 (1991).
- [65] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija, and S. M. Zahurak, "Molecular dynamics and the phase transition in solid C₆₀," *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- [66] R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem, and D. S. Bethune, "C₆₀ rotation in the solid state: Dynamics of a faceted spherical top," *Science* **255**, 1235 (1992).
- [67] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, S. Günes, N. S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer, and S. Bauer, "Enhanced mobility of organic field-effect transistors with epitaxially grown C₆₀ film by in-situ heat treatment of the organic dielectric," *MRS Proceedings* **871** (2005), 10.1557/PROC-871-I4.9.
- [68] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
- [69] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res.* **19**, 1924 (2004).
- [70] J. ichi Fujisawa, Y. Ohba, and S. Yamauchi, "Pulsed and cw-time-resolved EPR studies of photoinduced electron transfer between zinc(ii) porphyrin and fullerene," *Chem. Phys. Lett.* **294**, 248 (1998).
- [71] D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, and P. D. W. Boyd, "Energy and photoinduced electron transfer in porphyrin–fullerene dyads," *J. Phys. Chem.* **100**, 15926 (1996).
- [72] M. Fathalla, S.-C. Li, U. Diebold, A. Alb, and J. Jayawickramarajah, "Water-soluble nanorods self-assembled via pristine C₆₀ and porphyrin moieties," *Chem. Commun.* , 4209 (2009).
- [73] T. Hasobe, A. S. D. Sandanayaka, T. Wada, and Y. Araki, "Fullerene-encapsulated porphyrin hexagonal nanorods. An anisotropic donor-acceptor composite for efficient photoinduced electron transfer and light energy conversion," *Chem. Commun.* , 3372 (2008).
- [74] T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, and S. Fukuzumi, "Photovoltaic cells using composite nanoclusters of porphyrins and fullerenes with gold nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1216 (2005).
- [75] H. Imahori, "Giant multiporphyrin arrays as artificial light-harvesting antennas," *J. Phys. Chem. B* **108**, 6130 (2004).

- [76] X. Zhang and M. Takeuchi, "Controlled fabrication of fullerene C₆₀ into microspheres of nanoplates through porphyrin-polymer-assisted self-assembly," *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 9646 (2009).
- [77] D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanova, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, "New molecular complexes of fullerenes C₆₀ and C₇₀ with tetraphenylporphyrins [M(tpp)], in which M = H₂, Mn, Co, Cu, Zn, and FeCl," *Chem. Eur. J.* **7**, 2605 (2001).
- [78] F. Sedona, M. Di Marino, M. Sambì, T. Carofiglio, E. Lubian, M. Casarin, and E. Tondello, "Fullerene/Porphyrin multicomponent nanostructures on Ag(110): From supramolecular self-assembly to extended copolymers," *ACS Nano* **4**, 5147 (2010).
- [79] M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, A. M. Douvas, A. Soultati, V. Constantoudis, D. Davazoglou, S. Gardelis, L. C. Palilis, M. Fakis, S. Kennou, T. Lazarides, A. G. Coutsolelos, and P. Argitis, "Porphyrin oriented self-assembled nanostructures for efficient exciton dissociation in high-performing organic photovoltaics," *J. Mater. Chem. A* **2**, 182 (2014).
- [80] I. Zakharova, O. Kvyatkovskii, E. Donenko, and Y. Biryulin, "Optical properties, electronic band structure, and vibrational spectrum of thin C₆₀-TPP films," *Phys. Solid State* **51**, 1976 (2009).
- [81] M. Bassiuk, E. Álvarez Zauco, and V. A. Basiuk, "Self-assemblies of meso-tetraphenylporphine ligand on surfaces of highly oriented pyrolytic graphite and single-walled carbon nanotubes: Insights from scanning tunneling microscopy and molecular modeling," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 5457 (2011).
- [82] M. Bassiuk, E. Alvarez-Zauco, and V. A. Basiuk, "Theoretical analysis of the effect of surface defects on porphyrin adsorption and self-assembly on graphite," *J. Comput. Theor. Nanosci.* **9**, 532 (2012).
- [83] M. Bassiuk, E. Alvarez-Zauco, and V. A. Basiuk, "Adsorption of meso-tetraphenylporphines on thin films of C₆₀ fullerene," *Appl. Surf. Sci.* **275**, 374 (2013).
- [84] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [85] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set: Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications*, edited by E. D. Palik, Academic Press handbook series (Academic Press, 1998).
- [86] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ heterojunction photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3120 (1996).

BIBLIOGRAFÍA

- [87] K. Yase, Y. Takahashi, N. Ara-kato, and A. Kawazu, "Evaporation rate and saturated vapor pressure of functional organic materials," *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 636 (1995).
- [88] J.-C. Li, T. Yu, M.-S. Ye, and X.-J. Fan, "The effects of the vacuum sublimation process on the composition of C_{60}/C_{70} films," *Thin Solid Films* **345**, 236 (1999).
- [89] E. Martínez-Lorán, E. Alvarez-Zauco, V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, and M. Bizarro, "Fullerene thin films functionalized by 1,5-diaminonaphthalene: Preparation and properties," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 5569 (2011).
- [90] G. Gensterblum, L.-M. Yu, J.-J. Pireaux, P. Thiry, R. Caudano, J.-M. Themlin, S. Bouzidi, F. Coletti, and J.-M. Debever, " C_{60} growth on Si(100), GaSe(0001) and GeS(001)," *Appl. Phys. A* **56**, 175 (1993).
- [91] H. Z. Massoud, "Charge-transfer dipole moments at the Si-SiO₂ interface," *J. Appl. Phys.* **63**, 2000 (1988).
- [92] N. Kin, Y. Osa, and Y. Cho, "Observation of local dipole moment of Si atoms on Si(100) surfaces using noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy," *J. Appl. Phys.* **106**, 014302 (2009).
- [94] M. Aydin, "DFT and raman spectroscopy of porphyrin derivatives: Tetraphenylporphine (TPP)," *Vibrational Spectroscopy* **68**, 141 (2013).
- [95] V. N. Nemykin and R. G. Hadt, "Interpretation of the UV-vis Spectra of the meso(Ferrocenyl)-Containing Porphyrins using a TDDFT Approach: Is Gouterman's Classic Four-Orbital Model Still in Play?" *J. Phys. Chem. A* **114**, 12062 (2010).
- [96] E. Sohmen and J. Fink, "Electron-energy-loss studies of Rb_xC_{60} and Rb_xC_{70} ($x=0, 3$, and 6)," *Phys. Rev. B* **47**, 14532 (1993).
- [97] S. Modesti, S. Cerasari, and P. Rudolf, "Determination of charge states of C_{60} adsorbed on metal surfaces," *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2469 (1993).
- [98] G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, P. Lambin, A. A. Lucas, and W. Krätschmer, "High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of thin films of C_{60} on Si(100)," *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991).
- [99] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *Physica Status Solidi (b)* **15**, 627 (1966).
- [100] E. A. Davis and N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors," *Philos. Mag.* **22**, 0903 (1970).
- [101] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche," *Z. Tech Phys.* **12**, 593 (1931).

- [102] P. Kubelka, "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. part i," *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948).
- [103] E. Pinotti, A. Sassella, A. Borghesi, and R. Paolesse, "Characterization of organic semiconductors by a large-signal capacitance–voltage method at high and low frequencies," *Synthetic Metals* **138**, 15 (2003), organic Materials for Device Applications. Proceedings of Symposium F, E-MRS Spring Meeting 2002, June 18-21, 2002, Strasbourg, France.
- [104] J. H. Seo, S. J. Kang, C. Y. Kim, S. W. Cho, K. H. Yoo, and C. N. Whang, "Energy level alignment between C_{60} and Al using ultraviolet photoelectron spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8015 (2006).
- [105] H. Ishii and K. Seki, "Energy level alignment at organic/metal interfaces studied by UV photoemission: breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface," *IEEE Trans. Electron Devices* **44**, 1295 (1997).
- [106] B. Sudam and M. F. Nichols, "Surface roughness of plasma polymerized films by AFM," in *Engineering in Medicine and Biology Society, 1994. Engineering Advances: New Opportunities for Biomedical Engineers. Proceedings of the 16th Annual International Conference of the IEEE* (1994) pp. 844–845 vol.2.
- [107] S. Tristram-Nagle, H. I. Petrache, R. M. Suter, and J. F. Nagle, "Effect of substrate roughness on d spacing supports theoretical resolution of vapor pressure paradox," *Biophysical Journal*, *Biophys. J.* **74**, 1421.
- [108] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, "Raman scattering by silicon and germanium," *Phys. Rev.* **155**, 712 (1967).
- [93] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, "Raman scattering in fullerenes," *J. Raman Spectrosc.* **27**, 351 (1996).
- [109] M. Schlüter, M. Lannoo, M. Needels, G. Baraff, and D. Tománek, "Superconductivity in alkali intercalated C_{60} ," *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1473 (1992).
- [110] E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E. Basiuk, J. Saniger-Blesa, and M. Villagrán-Muniz, "Polymerization of C_{60} fullerene thin films by UV pulsed laser irradiation," *Appl. Surf. Sci.* **248**, 243 (2005), 4th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications 4-ICPEPA.
- [111] A. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 1326 (2007).

BIBLIOGRAFÍA

- [112] N. Kobayashi, "Optical active porphyrin systems analyzed by circular dichroism," in *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine (Volumes 6–10)*, Vol. 7 Physiochemical Characterization, edited by K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard (World Scientific Publishing Company, 2010) Chap. 33.
- [113] M. El-Nahass, H. Zeyada, M. Aziz, and M. Makhlof, "Influence of high-energy x-ray irradiation on the optical properties of tetraphenylporphyrin thin films," *Optics & Laser Technology* **39**, 347 (2007).
- [114] K.-i. Murata and H. Tanaka, "Surface-wetting effects on the liquid–liquid transition of a single-component molecular liquid," *Nat. Commun.* **1**, 16 (2010).
- [115] L. Edwards, D. Dolphin, M. Gouterman, and A. Adler, "Porphyrins XVII. Vapor absorption spectra and redox reactions: Tetraphenylporphyrins and porphyrin," *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 16 (1971).
- [116] H. Zeyada, M. El-Nahass, and M. Makhlof, "Electronic transport mechanisms in tetraphenyleprophyrin thin films," *Current Applied Physics* **11**, 1326 (2011).
- [117] C. C. Hu, "MOS capacitor," in *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits* (Prentice Hall, 2010) Chap. 5, pp. 157–193, 1st ed.
- [118] M. Cölle, M. Büchel, and D. M. de Leeuw, "Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories," *Organic Electronics* **7**, 305 (2006).
- [119] A. Kumatani, Y. Li, P. Darmawan, T. Minari, and K. Tsukagoshi, "On practical charge injection at the metal/organic semiconductor interface," *Sci. Rep.* **3**, 1026 (2013).
- [120] C. Bulle-Lieuwma, W. van Gennip, J. van Duren, P. Jonkheijm, R. Janssen, and J. Niemantsverdriet, "Characterization of polymer solar cells by TOF-SIMS depth profiling," *Appl. Surf. Sci.* **203–204**, 547 (2003).
- [121] S. Nolen and S. T. Ruggiero, "Tunneling in multilayer fullerene/ Al_2O_3 fullerene/ge systems," *Phys. Rev. B* **58**, 10942 (1998).
- [122] H. Neugebauer, C. Brabec, J. C. Hummelen, and N. S. Sariciftci, "Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **61**, 35 (2000).
- [123] F. C. Krebs, J. E. Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M. R. Lilliedal, M. A. Hammond, and S. Hvidt, "Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV:PCBM-aluminium devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86**, 499 (2005).

- [124] K. Norrman, N. B. Larsen, and F. C. Krebs, “Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 2793 (2006).
- [125] K. Norrman and F. C. Krebs, “Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and $^{18}\text{O}_2$ isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 213 (2006).
- [126] K. Konstadinidis, F. Papadimitrakopoulos, M. Galvin, and R. L. Opila, “In situ x-ray photoelectron spectroscopy study of aluminum/poly (p-phenylenevinylene) interfaces,” *J. Appl. Phys.* **77**, 5642 (1995).
- [127] Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu, and Z. H. Lu, “Energy-level alignment and charge injection at metal/ C_{60} /organic interfaces,” *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043302 (2009).
- [128] L. V. Azároff and J. J. Brophy, *Electronic Processes in Materials* (McGraw-Hill, 1963).
- [129] U. Platt and J. Stutz, “Differential optical absorption spectroscopy principles and applications,” (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008) Chap. 3, pp. 77–90.

Índice alfabético

- Absorbancia, 32
- Absorción, Coeficiente de, 32
- Acoplamiento excitónico, 47
- Agregado H, 47
- Agregado J, 47
- Alineamiento energético, 36
- Apantallamiento, 7
- Aromaticidad, 12

- B, Banda, 31
- Band gap, *véase* Banda prohibida
- Banda prohibida, 8, 75
 - óptica, 8
- Beer-Lambert, Ley de, 21

- Capa de agotamiento, 59, 76
- Capacitancia, 34
 - Capacitancia Efectiva, 35
- Carga espacial, 76
- Celda solar excitónica, 6
- Celda solar sensibilizada por tinte, 11
- Coeficiente de extinción, 21
- Complejos porfirina-fullereno, 19
 - Alineamiento cara-cara, 19
 - Nanoestructuras, 19
- Conductancia, 34
- Conductividad eléctrica, 75
- Constante dieléctrica, *véase* Permitividad relativa
- Cámara de evaporación, 24

- Dangling bond, *véase* Enlaces no saturados
- Densidad óptica, 32
- Depósito Físico de Vapor (PVD), 23
- Dipolo eléctrico superficial, 26

- Enlaces no saturados, 17
- Epitaxial, Crecimiento, 16

- Espectro electromagnético, 79
- Estados superficiales, 75
- Evaporación Térmica, 23

- Frenkel, excitón de, 8
- Ftalocianina, 11
- Fullereno C₆₀
 - Crecimiento Epitaxial, 16, 25
 - Modos vibracionales, 27
 - Permitividad relativa, 17
 - Transiciones ópticas, 31

- Gouterman, Modelo de orbitales, 29
- Grafito pirolítico altamente ordenado, 20
- Grätzel, celda de, 9

- Hemoproteínas, 12

- Inversión, capa de, 77

- Kubelka-Munk, modelo de, 33

- Ley de Child para sólidos, 78
- Longitud de difusión, 22

- Metino, puentes de, 12
- Movilidad electrónica, 75
- Multicapa, depósito de películas, 27

- Ohm, Ley de, 75
- omplejos porfirina-fullereno
 - Sólidos cristalinos, 20

- PCBM, 4, 18
- Películas delgadas
 - Crecimiento Epitaxial, 16
 - Multicapa, 27
- Pentagonal Pinch Mode, 27, 40
- Permitividad relativa, 77

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Pirrol, 12
- Planck, Relación de, 80
- Poisson, ecuación de, 77
- Porfina, 12
- Porfirina
 - Permitividad relativa, 54
- Porfirinas, 11
- Porfirinas
 - Transiciones ópticas, 29
- Profundidad de penetración, 21

- Q, Bandas, 31

- Regla de Hückel, 12
- Rydberg, Formula de, 80

- Soret, banda, 31

- Tauc, curvas de, 32
- Tetrafenilporfirina, 3
- Transferencia electrónica fotoinducida, 3, 18,
19

- Óxido de Indio-Estaño, 35