

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Respuesta Fotoeléctrica del Sistema Híbrido Fullerenol
Porfirina en Película Delgada**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

LUIS MANUEL CASTAÑEDA LEÓN



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. EDGAR ALVAREZ ZAUCO**

CIUDAD DE MÉXICO 2020



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.

1. Datos del alumno
Castañeda
León
Luis Manuel
53395484
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
309626415
2. Datos del tutor
Dr.
Edgar
Alvarez
Zauco
3. Datos del sinodal 1
Dr.
Juan Carlos
Alonso
Huitrón
4. Datos del sinodal 2
Dr.
César Leonardo
Ordóñez
Romero
5. Datos del sinodal 3
Dra.
Bertha
Molino
Brito
6. Datos del sinodal 4
Dra.
Selene Rubí
Islas
Sánchez
7. Datos del trabajo escrito
Respuesta Fotoeléctrica del Sistema Híbrido Fullerenos Porfirina en Película Delgada
86 p
2020

RESPUESTA FOTOELÉCTRICA DEL SISTEMA HÍBRIDO FULLERENO PORFIRINA EN PELÍCULA DELGADA

Luis Manuel Castañeda León
2020

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Facultad de Ciencias y especialmente al Taller de Ciencia de Materiales, por el apoyo recibido durante mi formación profesional, servicio social y elaboración de tesis; Especialmente, al Dr. Edgar Alvarez Zauco, cuya ayuda, orientación y disposición fueron indispensables para la elaboración de esta investigación.

Agradezco profundamente el apoyo de la UNAM a través de los proyectos PAPIIT IG100918 y PAPIIME PE111719.

A mis sinodales:

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Dr. César Leonardo Ordoñez Romero

Dra. Bertha Molino Brito

Dra. Selene Rubí Islas Sanchez

Gracias por el tiempo dedicado a revisar el presente trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.

A la Fis. Pamela Morales por elaborar las películas delgadas que se utilizaron para esta investigación.

A la MCIM. Topacio Llarena por la ayuda proporcionada para realizar algunas mediciones e interpretaciones de los datos.

Al Dr. Rodrigo Martín por la ayuda en la elaboración del circuito impreso de cobre (PBC).

Al Fis. Héctor Cruz-Manjarrez por la ayuda proporcionada en técnicas de vacío.

Al personal del taller de la Facultad de Ciencias por la elaboración de algunas piezas del dispositivo experimental.

Finalmente agradezco a todas las personas que me han apoyado directa o indirectamente a llevar a cabo esta investigación. De forma especial a mis compañeros del Taller de Ciencia de Materiales.

A toda mi familia, siempre estaré muy agradecido con ustedes por promoverme la honestidad, el trabajo, el respeto y el estudio a base del mejor ejemplo. Son los responsables de la persona que soy hoy. Por ustedes y para ustedes, con todo mi cariño.

Mi hermana Rocio, quien me enseñó que importan más los pequeños gestos de cariño que se dan cada día y sobre todo, a saber donde se tiene que estar.

Mi madre María del Carmen, cuyo cariño incondicional, pláticas y enseñanzas apreciare toda la vida.

Mi hermano Javier, por enseñarme que lo que más importa no es el tiempo, sino los momentos que se comparten.

A mi padre Javier, que siempre ha estado en los momentos importantes dandome su apoyo y cariño, por ser mi modelo a seguir y por dare todo y mas.

A mis amigos, esas personas que comparten la misma locura, cuya presencia ha sido una constante en todo momento.

A todos ustedes, siempre les estaré agradecido.

Resumen

En el presente trabajo se reportan algunas propiedades electrónicas de los sistemas monocapa y multicapa de películas delgadas de Fullerenos y Porfirinas utilizando el método de dos y cuatro puntas, con la intención de conocer la influencia de los efectos de interfase en propiedades como la conductividad eléctrica del sistema y sus características. Para estudiar dichas propiedades, se analizaron películas delgadas multicapa de fullereno C_{60} intercaladas con tetrafenilporfirina (TPP) sobre un substrato 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 utilizando testigos de vidrio mediante reflectancia espectroscópica con el equipo "MProbe 40 Spectrometer". El espesor total de las películas obtenidas varía de acuerdo con el número de capas depositadas.

Para realizar las mediciones de conductividad se utilizó un Picoamperímetro Keithley 6487 y un programa desarrollado en LabView que permite controlar la diferencia de potencial. Adicionalmente se creó una placa con un esquema eléctrico para medir la conductividad de las películas.

El análisis de densidad de corriente-campo eléctrico (J-E) muestra un comportamiento que sugiere la ocurrencia de fenómenos de acumulación de carga en las interfases, especialmente con los electrodos. En el caso de las muestras multicapa, estos fenómenos se presentan en los primeros instantes de medición dando 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 cobre y 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 varía ligeramente respecto a los valores estimados para las películas monocapa de C_{60} ya que las magnitudes reportadas son del mismo orden de magnitud pero mayores numéricamente, mientras que para la otra serie de muestras son valores superiores ($\approx 3 * 10^{-2} \frac{S}{cm}$). En el caso de las películas prístinas de TPP la conductividad reportada ($\approx 3 * 10^{-1} \frac{S}{cm}$) coincidió perfectamente con las muestras de la primera serie, mientras que los valores encontrados para la segunda serie de muestras fueron ligeramente mayores a los valores reportados.

Por su parte, los valores de conductividad medida en las películas delgadas multicapa de la primera serie de muestras se encuentran dentro del orden de magnitud reportados en la literatura. Para las películas de dos capas elaboradas de fullereno-porfirina (FP), los resultados son ligeramente menores (0.187 y $0.160 \frac{S}{cm}$), mientras que la película de tres capas (FPF) presenta un número ligeramente mayor a lo reportado ($0.162 \frac{S}{cm}$). La película de cuatro capas FFPF presenta una conductividad de ($0.207 \frac{S}{cm}$) lo cual concide con lo comunicado en la literatura [1]. Toda esta información sugiere que el efecto de la interfase electrodo-muestra, en la última capa, tiene una contribución dominante sobre la conductividad del arreglo.

Los valores de conductividad obtenidos de la segunda serie de muestras analizadas de las películas multicapa, en general son mayores a los reportados en la literatura, esto puede suceder ya que los valores obtenidos de las películas monocapa de los elementos que están formadas también se encuentran por arriba de los valores reportados en la literatura. Para el caso de dos capas (FP) se obtiene un valor de $0.2723 \frac{S}{cm}$, de tres capas (FPF) $0.3335 \frac{S}{cm}$, cuatro capas (FPFP) $0.2011 \frac{S}{cm}$ y finalmente para cinco capas (FPFPF) $0.4112 \frac{S}{cm}$. Estos resultados aunque están dentro del mismo orden de magnitud, ninguno se encuentra en un margen cercano a lo reportado, por lo que se vuelve a inferir que la interfase electrodo-muestra tiene una contribución dominante sobre la conductividad del arreglo.

Adicionalmente se realizaron pruebas de fotoconductividad en la primera serie de muestras, ya que estas no cuentan con electrodos de aluminio depositados sobre ellas y además coinciden con los valores de conductividad reportados en la literatura. Las fuentes de iluminación fueron un laser morado de 405 nm, un laser verde de 532 nm y un led azul que emite en un rango entre 410-510 nm cuyo máximo se encuentra en 460 nm. Se usaron estas fuentes debido a que son las más cercanas a los picos de absorción de la molécula TPP.

Para realizar las mediciones se utilizó un espectrofotómetro "Ocean Optics USB4000-XR1-ES" conectado a una fibra óptica para caracterizar las fuentes de luz, mientras que para medir la potencia de la iluminación se empleó el equipo "LabMaster Ultima coherente versión 2.35" conectado a un sensor óptico.

A partir del análisis realizado a los datos, se observó que para aumentar la densidad de corriente y por tanto la conductividad de las muestras, resulta importante iluminar en la longitud de onda donde se encuentran los picos de absorción de las moléculas, ya que cuando se hizo eso, se obtuvieron valores de hasta cuatro veces mayores a los medidos en oscuridad para la porfirina y el fullereno. Cuando se iluminó con fuentes de luz muy potentes que emiten en un gran espectro, no se obtienen resultados tan favorables debido a que las moléculas tienen picos de absorción muy característicos.

Abstract

In the present work, some electronic properties of the monolayer and multilayer systems of thin films of Fullerene and Porphyrin are reported using the two and four pointed method, with the intention of knowing the influence of the interface effects on properties such as the electrical conductivity of the system and their characteristics. To study these properties, the thin multilayer films of fullerene C_{60} intercalated with tetraphenylporphyrin (TPP) on a silicon substrate (100), by thermal evaporation, under dynamic vacuum conditions of $\sim 10^{-6}$ Torr were analyzed. The films were deposited layer by layer and the thickness of each layer was estimated using glass controls samples by spectroscopic reflectance with the "MProbe 40 Spectrometer". The total thickness of the films obtained varies according to the number of layers deposited.

To conduct the conductivity measurements, a "Keithley 6487" Pico-ammeter was used and a program developed in "LabView" that allows controlling the potential difference. In addition, an electrical circuit board was created to measure the conductivity of the films.

The current density-electric field (J-E) analysis shows a behavior that suggests the occurrence of charge accumulation phenomena at the interfaces, especially with the electrodes. In the case of the multilayer samples, these phenomena appear in the first moments of measurement giving rise to capacitance profiles similar to those observed in metal-oxide-semiconductor devices, which seems to show the presence of copper oxides and aluminum oxides in the electrode-sample interfaces. As a consequence of the formation of accumulation, depletion and/or inversion layers in these interfaces, the conductivity varies slightly with respect to the estimated values for the monolayer films of C_{60} , since the magnitudes reported are same order of magnitude but numerically larger, while the other samples are higher ($\approx 3 * 10^2 \frac{S}{cm}$). In the case of pristine TPP films the reported conductivity ($\approx 3 * 10^1 \frac{S}{cm}$) coincided perfectly with the first serie samples while the values found for the second serie samples was slightly higher than the reported value.

On the other hand, the measured conductivity values in thin multilayer films are within the order of magnitude reported in the literature. For thin films of two elaborated fullerene-porphyrin (FP) layers, the results are slightly lower (0.187 and $0.160 \frac{S}{cm}$) while the thin three-layer film (FPF) has a number slightly higher than reported ($0.162 \frac{S}{cm}$). The four-layer thin film FFPF has a conductivity of ($0.207 \frac{S}{cm}$) which is consistent with what is reported in the literature [1]. All this information suggests that the effect of the electrode-sample interface, in the last layer, has a dominant contribution on the conductivity of the array.

The conductivity values obtained from the multilayer films in general are higher than those reported in the literature, this can happen since the values obtained from the monolayer films of the elements that are formed are also above the values reported in the literature. In the case of

two layers (FP) a value of $0.2723 \frac{S}{cm}$, three layers (FPF) $0.3335 \frac{S}{cm}$, four layers (FPFP) 0.2011 is obtained and finally for four layers (FPFPF) $0.4112 \frac{S}{cm}$. Although these results are within the same order of magnitude, none is found in a margin close to that reported, so it is inferred again that the electrode-sample interface has a dominant contribution to the conductivity of the array.

Additionally, photoconductivity tests were performed in the samples do not have aluminum electrodes deposited on them since these are those that meet the values reported in the literature. The sources of illumination were a purple laser of 532 nm, a green laser of 410 nm and a blue LED that emits in a range between 410-510 nm whose maximum is found at 460 nm. We decided to use these sources because they are the ones that are closest to the absorption peaks of the TPP molecule.

To perform the measurements, a spectrophotometer "Ocean Optics USB4000-XR1-ES" connected to an optical fiber was used to characterize the light sources while to measure the power of the lighting, the consistent "LabMaster Ultima, coherent version 2.35" equipment connected to an optical sensor.

Based on the analysis performed on the data, it was observed that to increase the current density and therefore the conductivity of the samples, it is important to illuminate at the wavelength where the absorption peaks of the molecules meet, since when did this, values up to four times higher than those measured in the dark were obtained for porphyrin and fullerene. When illuminated with very powerful light sources that emitted in a large spectrum, such favorable results are not obtained because the molecules have very characteristic absorption peaks.

Índice general

Agradecimientos	IV
Resumen	VI
Abstract	VIII
Abreviaturas	XII
1. Antecedentes	1
1.1. Semiconductores y la teoría de bandas	2
1.1.1. Bandas de energía y conducción eléctrica	3
1.2. Conductividad	4
1.3. Fotoconductividad	6
1.3.1. Propiedades de conducción	6
1.3.2. Eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE)	7
1.3.3. Tiempo de vida de los portadores de carga	7
1.3.4. Movilidad de los portadores de carga	7
1.4. Semiconductores Orgánicos	8
1.4.1. Fullerenos	8
1.4.2. Propiedades del Fullerenos	9
1.5. Porfirinas	11
1.5.1. Tetrafenilporfirina	12
1.6. Complejos Porfirina-Fullerenos	14
1.7. Integración en películas delgadas	15
1.8. Orbital molecular (OM)	15
1.8.1. Tipos de orbitales	15
1.8.2. Etiquetas sigma y pi para OMs	16
1.9. Técnicas de caracterización	17
1.9.1. Espectroscopía UV-Visible	17
1.9.2. Métodos de medición para conductividad	17
1.9.3. Método de las dos puntas	18
1.9.4. Método de las cuatro puntas	18
1.9.5. Transformación de fuentes	21
1.10. Placas de circuito impreso	22
1.11. Barrera Schottky	22

2. Material y Metodología	24
2.1. Crecimiento de películas mediante Depósito Físico de Vapor (PVD)	24
2.1.1. Evaporación térmica	24
2.1.2. Depósito de películas multicapa	24
2.1.3. Curvas de Corriente-Voltaje	25
2.2. Espectrofotometría y potencia luminosa	27
2.3. Espectroscopía UV-vis	29
2.3.1. Espectros de reflexión	29
3. Resultados y Discusión	31
3.1. Películas delgadas S1	32
3.1.1. Conductividad comparativa de películas medidas con la mascarilla de electrodos de cobre.	38
3.2. Películas delgadas S2	42
3.2.1. Conductividad comparativa de películas medidas sin la mascarilla de electrodos de cobre.	44
3.2.2. Fenómenos presentes en la interacción Fullerenos-Porfirina	47
3.3. Caracterización de la luz y barrera Schottky	49
3.4. Fotoconductividad de la serie S1	50
4. Conclusiones	59
Apéndices	61
A. Código de funcionamiento para medir resistencia en el equipo Keithley 6487	61
B. Pruebas de funcionamiento de equipo de conductividad	63
B.1. Pruebas de dos y cuatro puntas para las resistencias	63
B.2. Pruebas al Si (100)	63
C. Trazado de circuito eléctrico	66
D. Interacción Radiación-Materia	68
D.1. Niveles de Energía y Transiciones en Átomos	68
D.2. Niveles de Energía y Transiciones en Moléculas	69
Bibliografía	70

Abreviaturas

Transistores de Películas Delgadas (TFTs)
Electrones (\bar{e})
Semiconductor (SC)
Densidad de corriente en corto circuito (J_{SC})
Eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE)
Tiempo de vida de los portadores de carga(τ)
Aceptor de electrones (A)
Donadores (D)
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)
Orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO)
Orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO)
Porfirina base libre (FBP)
Tetrafenilporfirina (TPP)
Crecimiento de películas mediante Depósito Físico de Vapor (PVD)
Película Multicapa (PM)
Película delgada monocapa (PDM)
Orbital molecular (OM)

Capítulo 1

Antecedentes

Las grandes revoluciones tecnológicas en la historia de la humanidad han demostrado como pueden cambiar de manera drástica la vida del ser humano en todos sus aspectos y han dejado como enseñanza que las rápidas transformaciones científicas y tecnológicas requieren de nuevos paradigmas, un ejemplo actual de esto es la tecnología basada en el transistor de estado sólido y los semiconductores del siglo *XX*. Desde los últimos 30 años la tecnología ha avanzado a pasos gigantescos debido al estudio de las propiedades de los semiconductores, el mejor ejemplo de eso se ve reflejado en la capacidad de almacenamiento portátil al cual tenemos acceso, hace 30 años la mejor manera de almacenar información digital era con el uso de discos de $3\frac{1}{2}$, los cuales tenían un almacenamiento máximo de 720 Kb, hace 10 años contar con una memoria USB de 256 Mb era un hecho asombroso debido a la capacidad de almacenamiento y el tamaño del dispositivo, actualmente es muy normal contar con una memoria de al menos 8 Gb a un costo muy accesible y pensar que en realidad no es mucho espacio de almacenamiento. [2]

La nanociencia y la nanotecnología se presentan como un área nueva de investigación en el estudio de los materiales donde convergen diversas ramas del conocimiento que permiten estudiar fenómenos inéditos en la escala donde trabaja la naturaleza, lo cual ocurre a nivel atómico y molecular. La importancia de la nanotecnología radica en que en mundo nanométrico los materiales pueden adquirir o realzar propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica. Las referencias iniciales a la nanotecnología fueron presentadas en 1959 por el físico Richard Feynmann en una conferencia titulada: «There's Plenty of Room at the Bottom», en ella habló de la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular. [3]

La nanotecnología plantea convenientemente la solución al problema de la miniaturización y el procesamiento de datos; tal es el caso, que justifica el gran auge del estudio de los semiconductores orgánicos y las nanoestructuras de carbono. Pensando únicamente en los materiales nanoestructurados de carbono, estos han sido propuestos para un sin número de aplicaciones que van desde agentes de administración de fármacos hasta transistores de efecto de campo. En los últimos años se ha investigado intensivamente sobre las propiedades electrónicas y ópticas en ciertos compuestos orgánicos enfatizando el carácter semiconductor. Con este estímulo se han caracterizado 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.

1.1. Semiconductores y la teoría de bandas

Un Semiconductor (SC) es un elemento que se comporta como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores, por ejemplo: el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. Pensando esto desde el punto de vista de la teoría de bandas, un semiconductor es un elemento en el cual la brecha prohibida no es tan grande como en el caso de los aislantes, por lo cual es posible hacer que los electrones presentes en la banda de valencia al suministrarles energía puedan atravesar la brecha prohibida y llegar a la banda de conducción y por tanto comportarse como conductores.

Las propiedades de conducción pueden ser alteradas al introducir de manera deliberada impurezas controladas (dopaje) en la estructura cristalina. Cuando dos regiones de diferente dopaje existen en el mismo cristal se crea la unión de semiconductores. El comportamiento de las cargas que incluye electrones, iones y huecos es la base teórica y práctica de la creación de un diodo. Los dispositivos creados con semiconductores pueden ofrecer un gran intervalo de propiedades útiles, tales como pasar corriente más fácilmente en una dirección que en otra, mostrar resistencia variable, sensibilidad a la luz o a la temperatura, entre muchas otras más. El entendimiento de las propiedades de un semiconductor recae en la mecánica cuántica para explicar el movimiento de las cargas en una red cristalina. Dopar grandemente incrementa el número de cargas dentro del cristal, un semiconductor dopado que contiene principalmente agujeros se le llama semiconductor tipo p, cuando tiene principalmente cargas libres es conocido como tipo n. Un solo monocristal semiconductor puede contener muchas regiones de tipo p y n; las uniones entre estas dos regiones p-n son las responsables del comportamiento electrónico.

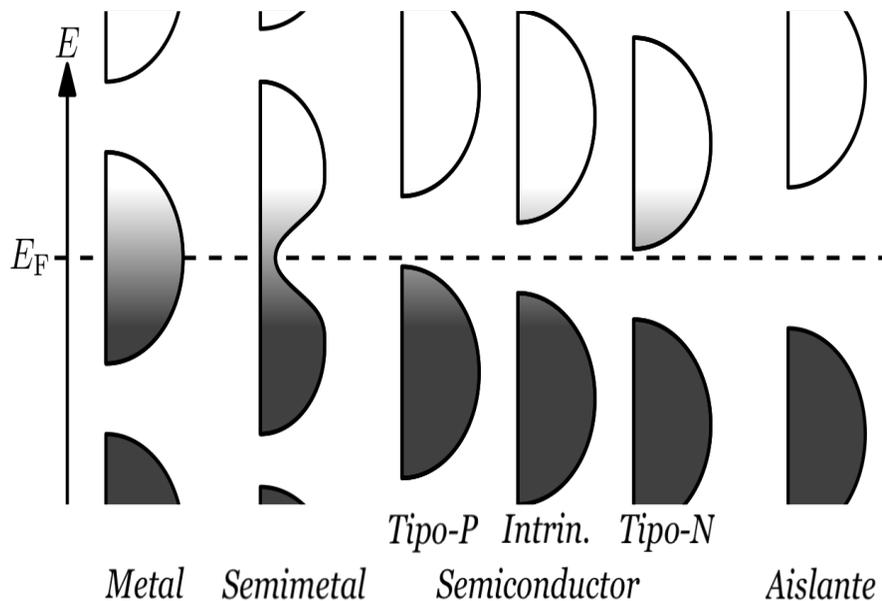


Figura 1.1: Estados electrónicos en equilibrio en varios tipos de materiales. La altura es la energía mientras que el ancho es la densidad de estados disponibles. El color sigue la distribución de Fermi–Dirac (negro= estados llenos, blanco estados no llenos). En metales y semimetales el nivel de Fermi está dentro de la banda. En aislantes y semiconductores el nivel de Fermi está dentro de la brecha prohibida; Sin embargo, en semiconductores las bandas están tan cerca del nivel de Fermi que pueden ser llenados térmicamente con electrones o quedar agujeros. [4]

1.1.1. Bandas de energía y conducción eléctrica

Los semiconductores están definidos por el comportamiento de su conductividad eléctrica única, en algún punto entre un conductor y un aislante. La diferencia con estos materiales se puede entender en término de los estados cuánticos para electrones, donde cada uno puede contener cero o un electrón (debido al principio de exclusión de Pauli). Estos estados están asociados con la estructura de bandas electrónicas de los materiales. La conductividad eléctrica se incrementa en la presencia de electrones en estados que están deslocalizados (extendidos a través del material), sin embargo, para transportar electrones un estado debe estar parcialmente lleno, conteniendo un único electrón una parte del tiempo. Si el estado siempre está ocupado con un electrón, entonces es inerte, bloqueando el paso de otros electrones a través de ese estado. Las energías de estos estados cuánticos son críticas, ya que un estado se llena parcialmente solo si su energía está cerca del nivel de Fermi.

La alta conductividad en un material proviene de que tiene muchos estados parcialmente llenos y mucha deslocalización del estado. Los metales son buenos conductores eléctricos y tienen muchos estados parcialmente llenos con energías cercanas a su nivel de Fermi. Los aislantes, por el contrario, tienen pocos estados parcialmente llenos, sus niveles de Fermi se ubican dentro de los intervalos de banda con pocos estados de energía que ocupar. Es importante destacar que se puede hacer que un aislante conduzca incrementando su temperatura: el calentamiento proporciona energía para promover algunos electrones a través del intervalo de banda, induciendo estados parcialmente llenos tanto en la banda de estados debajo de la banda prohibida (banda de valencia) como en la banda de estados superior, la brecha de banda (banda de conducción). Un semiconductor (intrínseco) tiene un intervalo de banda que es más pequeño que el de un aislante y, a temperatura ambiente, se puede excitar un gran número de electrones para cruzar el intervalo de banda. [5]

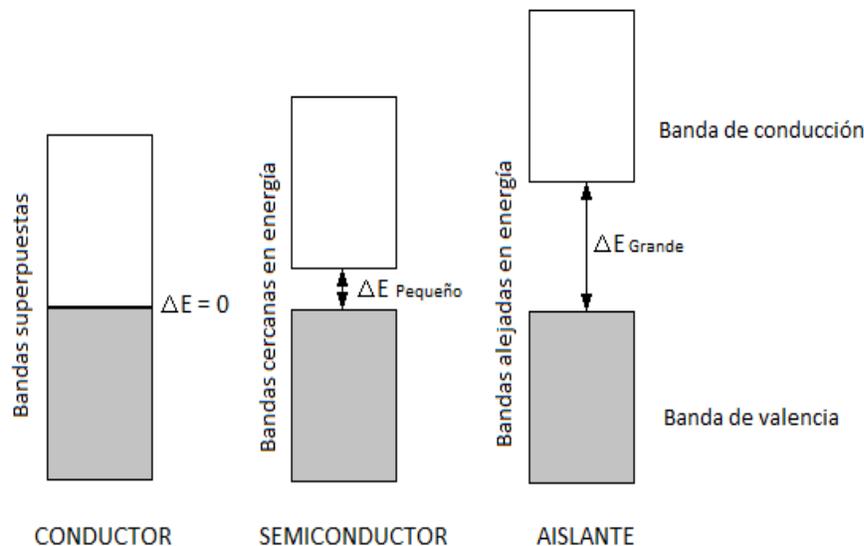


Figura 1.2: Representación gráfica de la diferencia de energías entre la banda de conducción y la banda de valencia en conductores, semiconductores y aislantes. [4]

1.2. Conductividad

Un medio donde se mueven las cargas es un conductor, esta definición parece un tanto seca y burda pero vale la pena desarrollar un poco al respecto. Para definir la conductividad es necesario hacer un pequeño desarrollo partiendo de la ley de Ohm, ésta establece una relación lineal entre el voltaje (V), la corriente eléctrica (I) y la resistencia (R) al paso de corriente de un material conductor, eso escrito de forma matemática puede representarse de la siguiente manera:

$$V = I * R$$

La resistencia (R) es una característica intrínseca en cada material que se ve modificada debido a su geometría. Para obtener la expresión que será utilizada en todo este trabajo es necesario reintroducir un par de conceptos básicos, en el cual destaca la segunda ley de Newton teniendo una relación entre el vector de onda y la fuerza, esto se expresa matemáticamente en la siguiente ecuación:

$$m * v = h * \bar{k}$$

En un campo eléctrico (E) y magnético (B) la fuerza de un electrón con carga (-e) es:

$$\bar{F} = -e [\bar{E} + \bar{v} \times \bar{B}]$$

Por lo que la segunda ley de Newton se ve de la forma:

$$\bar{F} = m \frac{d\bar{v}}{dt} = h \frac{d\bar{k}}{dt} = -e [\bar{E} + \bar{v} \times \bar{B}]$$

En la ausencia de colisiones suponemos una esfera de Fermi en donde se mueven los electrones en el espacio de k a un ritmo uniforme debido a una aplicación de campo eléctrico constante (ver figura 1.3). Así que podemos integrar la ecuación anterior con B=0 para obtener:

$$k(t) - k(0) = \frac{-e * \bar{E} * t}{h}$$

si la fuerza \bar{F} es aplicada al tiempo t=0 a un gas de electrones que llena la esfera de Fermi centrada en el origen de k, después de un tiempo t se desplazará el origen a $\delta k = -\bar{e} E t h$. Es necesario observar que toda la esfera de fermi esta desplazada como un todo porque todos los electrones están desplazados por ese δk . Si el tiempo de colisión es τ , el desplazamiento de la esfera de Fermi está dado por la ecuación anterior solo que ahora t = τ . El incremento de velocidad está expresado como:

$$\bar{v} = \frac{-e * \bar{E} * \tau}{m}$$

si en un campo eléctrico constante hay n electrones con carga $-e = q$ por unidad de volumen, la densidad de corriente se representa de la siguiente forma:

$$J = n * q * v = \frac{n * e^2 * \tau * E}{m} = \sigma * E \quad (1.1)$$

Con esto podemos tener una mejor definición de conductividad eléctrica (σ), la cual se puede extresar matemáticamente de la siguiente manera :

$$\sigma = \frac{n * e^2 * \tau}{m} = \frac{1}{\delta} \quad (1.2)$$

Es fácil entender el resultado anterior para la conductividad de un gas de Fermi. Es de esperarse que la carga de transporte será proporcional a la densidad de carga (ne); el factor $\frac{e}{m}$ se toma debido a la aceleración, consecuencia de que el campo eléctrico es proporcional a e e inversamente proporcional a la masa m . El tiempo τ describe el tiempo durante el cual el campo actúa sobre el portador. Este resultado puede ser utilizado para una baja concentración de portadores en semiconductores. [4]

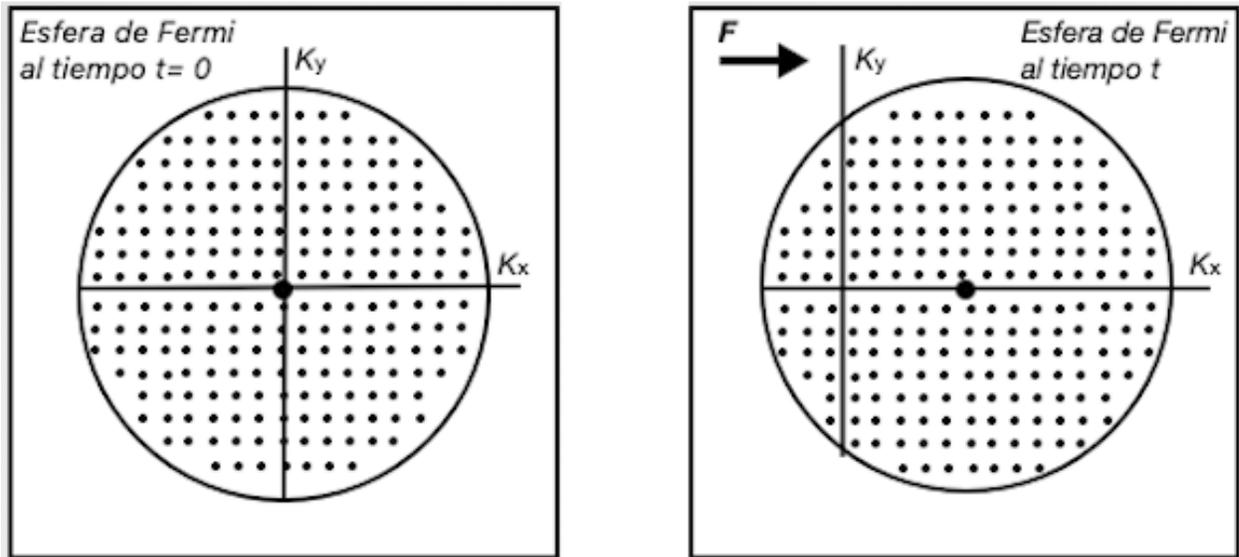


Figura 1.3: Ilustración de una esfera de Fermi.(a) La esfera de Fermi encierra los electrones ocupados en los orbitales dentro del espacio k en el estado base del gas de electrones. (b) Sobre la influencia de una fuerza F actuando en un intervalo de tiempo τ todos los orbitales tienen un incremento en δk , esto es lo equivalente a desplazar toda la esfera de Fermi en δk . [4]

Gracias a la mecánica cuántica sabemos que los electrones en un átomo simple ocupan niveles discretos de energía, es por ello que solo se permite que cada nivel de energía contenga únicamente dos electrones con los primeros tres números cuánticos iguales pero spin diferente, esto lo establece el principio de exclusión de Pauli. Cuando N átomos se unen para producir un sólido, el principio de exclusión de Pauli aún demanda que solo dos electrones en el mismo sólido tengan la misma energía, cada nivel de energía se convierte en una banda como se muestra en la figura 1.4. En consecuencia cada banda contiene N niveles de energía y 2 electrones en cada nivel de energía dentro de la banda. En el caso de los metales del grupo IA de la tabla periódica, tienen un solo electrón en el nivel más exterior de su estructura electrónica, por lo que solo se encuentra llena la mitad inferior. Para que uno de estos electrones se mueva a través del metal es necesario que adquiera la energía suficiente para ocupar un nivel mayor en la parte superior de la banda. Sucede algo parecido para los grupos IIA y IIIA, ya que inicialmente las bandas se encuentran llenas, por lo que son malos conductores.

Los metales del grupo IB tienen un electrón en su banda s más exterior y siguen inmediatamente a los grupos de los metales de transición en número atómico, debido a que los electrones de la banda interna d están sujetos fuertemente por el núcleo del átomo y no interactúan con los electrones de la banda s , estos metales tienen muy altas conductividades. Esto se ve expresado en la tabla 1.1, donde se muestran los valores de resistividad (δ) para algunos metales y semiconductores clásicos.

Electrones	Números Cuánticos			
	n	l	m	s
1	1	0	0	+1/2
2	1	0	0	-1/2
3	2	0	0	+1/2
4	2	0	0	-1/2
5	2	1	-1	+1/2
6	2	1	0	+1/2

Figura 1.4: Principio de exclusión de Pauli donde se remarca una configuración con los tres primeros números cuánticos iguales pero el último diferente. [6]

Material	Conductividad	Material	Conductividad
Conductores:		Semiconductores:	
Plata	6.30×10^7	Cadmio	1.38×10^6
Cobre	5.95×10^7	Germanio	1.45
Oro	4.52×10^7	Carbón	6.10×10^3
Aluminio	3.78×10^7	Silicio	4.35×10^{-4}

Tabla 1.1: Valores de la resistividad de algunos materiales medidos en Ohms sobre metro (todos los valores son a 1 atm y 20°C). [7]

1.3. Fotoconductividad

La fotoconductividad es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual un material aumenta su conductividad eléctrica debido a la absorción de radiación electromagnética tal como luz visible, ultravioleta, infraroja o radiación gamma. Cuando la luz es absorbida por un material como un semiconductor, el número de electrones libres y huecos de electrón se incrementa y hace crecer la conductividad eléctrica [8]. Al causar excitación, la luz que choca con los electrones del semiconductor debe tener suficiente energía para hacer que dicha partícula pueda atravesar la brecha prohibida para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción o para excitar las impurezas dentro de la brecha prohibida, ver figura 1.2. Cuando un voltaje de polarización y una resistencia de carga son usados en serie con un semiconductor, se obtiene un voltaje de caída a través de la resistencia de carga que puede ser medido cuando varía la corriente que cruza por el circuito.

1.3.1. Propiedades de conducción

La respuesta conductiva y fotoconductiva de los semiconductores depende de varios parámetros. El método estacionario que se usa para medir el desempeño general de un material

involucra la medición de la densidad de corriente generada, en la oscuridad y bajo iluminación, como función del voltaje. Los parámetros para que se lleve a cabo este análisis se obtienen de la ecuación 1.3, adicionalmente se pueden identificar dos fenómenos. La J_{SC} (densidad de corriente en corto circuito) indica la existencia del fenómeno fotovoltaico, el cual es una propiedad que presentan algunos materiales de generar una corriente eléctrica cuando se encuentra iluminado y sin estar sujeto a un campo eléctrico externo. La pendiente con la que crece la densidad de corriente J a distintos campos eléctricos E es un indicador de la existencia de efecto fotoconductor, es decir, de cómo cambia la conductividad del material cuando se encuentra bajo iluminación. En la ecuación 1.3 $J_{Iluminado}$ es la densidad de corriente bajo iluminación, J_{Oscura} es la densidad de corriente en la oscuridad, σ_{ph} es la fotoconductividad y E es el campo eléctrico externo

$$J_{Iluminado} - J_{Oscura} = J_{SC} + \sigma_{ph} * E \quad (1.3)$$

1.3.2. Eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE)

La IPCE permite determinar la eficiencia de generación de portadores de carga fotogenerados en relación al número de fotones incidentes. Se calcula a partir de la ecuación 1.4. [9]

$$IPCE = \frac{\#electrones}{\#fotones} = \frac{\left[\frac{J_{SC}}{e}\right]}{\left[\frac{\lambda I}{ch}\right]} \quad (1.4)$$

Donde e es la carga del electrón, c es la velocidad de la luz en el vacío, h es la constante de Planck, λ es la longitud de onda con que se ilumina e I es la intensidad de iluminación.

1.3.3. Tiempo de vida de los portadores de carga

La medición de los tiempos de vida de los portadores de carga fotogenerados se lleva a cabo con el fin de analizar los procesos de recombinación en los materiales semiconductores. En este tipo de materiales el estudio de tiempo de vida como función del voltaje se puede hacer mediante el análisis del decaimiento de voltaje a circuito abierto V_{OC} , en la oscuridad, como función del tiempo. La ecuación 1.5 se emplea para obtener los tiempos de vida τ a partir de V_{OC} . [10]

$$\tau = \frac{\kappa_B T}{e} \left[\frac{dV_{OC}}{dt} \right]^{-1} \quad (1.5)$$

Donde τ es el tiempo de vida promedio de los portadores de carga, κ_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura ambiente y e es la carga del electrón.

1.3.4. Movilidad de los portadores de carga

La movilidad (μ) se define mediante la ecuación 1.6 y se deduce a partir de la ecuación 1.3. Este parámetro permite calcular que tan fácil pueden moverse las cargas generadas dentro del material en cada interfaz que éste presenta, así es posible comparar la capacidad de transporte electrónico en distintos semiconductores. [9]- [12]

$$\mu = \frac{hc\sigma\psi}{e\tau\alpha I\lambda} \quad (1.6)$$

Donde λ es la longitud de onda de iluminación, h es la constante de Planck, I es la intensidad de iluminación sobre el semiconductor, σ la fotoconductividad, ψ eficiencia cuántica para fotogenerar un portador de carga y α la absorbancia.

1.4. Semiconductores Orgánicos

Gracias a los trabajos de Heeger, MacDiarmid y Shirakawa en los años setenta [13] sobre las propiedades semiconductoras y metálicas de polímeros dopados, mismos que los hicieron acreedores al premio Nobel de química en el 2000, fue que comenzó el auge en la investigación en los semiconductores orgánicos.

Un semiconductor orgánico es un compuesto orgánico bajo la forma de un cristal o un polímero, que muestra propiedades similares a las de los semiconductores inorgánicos. Los semiconductores orgánicos se pueden dividir en dos familias: polímeros (formados por largas cadenas de monómeros) y oligómeros (formados por una o pocas moléculas). La conductividad eléctrica en un semiconductor orgánico está asegurada por los portadores de carga. En general, los sólidos orgánicos son aislantes, sin embargo, en los cristales formados por moléculas orgánicas que contienen uniones conjugadas π , o incluso los polímeros que contengan uniones conjugadas π , los electrones pueden moverse libremente en los recubrimientos de nubes de electrones π , lo que permite la conducción de electricidad. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son ejemplos de este tipo de semiconductores. Sin embargo, los polímeros conductores tienen una elevada resistencia frente a los conductores inorgánicos, por lo cual es conveniente dopar los materiales orgánicos con metales para aumentar su conductividad. Los semiconductores orgánicos de pequeñas moléculas se depositan mediante evaporación térmica en cámaras de vacío.

Para poder hacer una comparación con los semiconductores inorgánicos es necesario introducir los conceptos, tomados de la química cuántica, HOMO y LUMO que hacen referencia a los orbitales frontera. Estos son los acrónimos de: orbital molecular ocupado de más energía (HOMO de sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) y orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO de sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital), respectivamente. El HOMO es a los semiconductores orgánicos y puntos cuánticos, lo que la banda de valencia es a los semiconductores inorgánicos, la misma analogía existe entre el LUMO y la banda de conducción así como la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO es la energía de la banda prohibida.

1.4.1. Fullerenos

Hasta el siglo XX, el grafito y el diamante eran las únicas formas alotrópicas conocidas del carbono. En experimentos de espectroscopía molecular, se observaron picos que correspondían a moléculas con una masa molecular exacta de 60, 70 ó más átomos de carbono. Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, descubrieron el C_{60} y otros fullerenos en 1985, en un experimento que consistió en hacer incidir un rayo láser sobre un trozo de grafito. Ellos esperaban efectivamente descubrir nuevos alótropos del carbono, pero suponían que serían moléculas largas, en lugar de las formas esféricas y cilíndricas que encontraron. Las esferas de fullereno tienen diámetro de 7- 15 amstrongs, el cual es 6-10 veces mayor que el diámetro de un átomo típico. A nivel atómico son enormes, pero en realidad son pequeños en comparación con muchas moléculas orgánicas. Los fullerenos son bastante estables: para destruirlos, se necesitan temperaturas mayores de 1000 °C (el número exacto depende del tipo de fullereno particular).

A temperaturas más bajas, los fullerenos se subliman sin destrucción de las esferas. Esta propiedad se usa en el crecimiento de cristales y películas delgadas de fullerenos. Químicamente la molécula C_{60} es muy electro- negativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Una combinación obvia es la molécula C_{60} y un metal alcalino, ya que los metales alcalinos son muy electropositivos. [14]

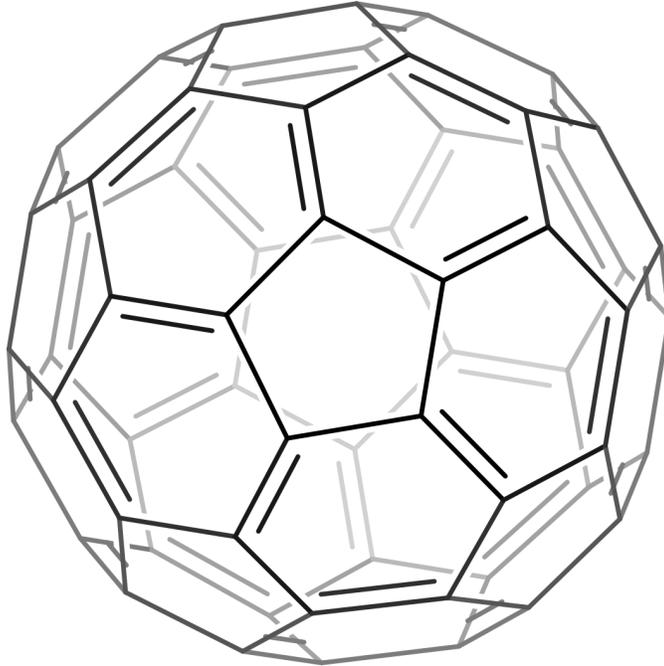


Figura 1.5: Ilustración de una molécula de fullereno C_{60} . [1]

1.4.2. Propiedades del Fullereno

Debido a la gran eficiencia cuántica de la transferencia electrónica fotoinducida entre semiconductores orgánicos y el C_{60} , ha resultado especialmente atractiva la incorporación de esta molécula en dispositivos de conversión fotovoltaica. 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).

Una de las propiedades más importantes de esta molécula es su alta simetría, eso se debe a que está consta de 60 átomos de carbono, los cuales forman 12 pentágonos y 20 hexágonos, formando 120 operaciones de simetría, tales como rotaciones de eje o reflexiones en el plano formando el grupo icosaedro, que es el grupo puntual con el mayor número de elementos de simetría, geoméricamente hablando su forma es igual a la de un balón de fútbol clásico (ver figura 1.5).

Por otro lado, gracias a la relativa isotropía estructural (especialmente en el caso de la molécula pura, ver Figura 1.5) de los derivados del C_{60} , la capacidad de aceptar electrones en estos compuestos se ve altamente favorecida. Además, esta isotropía juega un papel favorable 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 interfaces.

Otro 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. La técnica más utilizada para el crecimiento de sólidos cristalinos de C_{60} es mediante métodos de sublimación [15]. Entre otros métodos, también puede emplearse el depósito a partir de disolventes saturados como tolueno y el hexano [16], 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. 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 de extracción y purificación. Suele emplearse una distancia grande entre el substrato y la fuente para crecer películas epitaxiales de gran calidad.

Cantidad	Valor
Constante de red fcc	14.17 Å
Distancia C60–C60	10.02 Å
Energía de cohesión C60–C60	1.6 eV
Densidad de masa	1.72 g cm ⁻³
Densidad molecular	1.44 × 10 ²¹ cm ⁻³
Módulo de bulto	6.8, 8.8 GPa
Brecha óptica	1.7 eV
Función de trabajo	(4.7 ± 0.1) eV
Conductividad térmica (300 K)	0.4 W mK ⁻¹
Conductividad eléctrica (300 K)	1.7 × 10 ⁻⁷ S cm ⁻¹
Constante Dieléctrica	4.0–4.5

Tabla 1.2: Algunas propiedades físicas de la molécula de C_{60} en el estado sólido cristalino. A temperatura ambiente el módulo de bulto es 6.8 GPa para la fase fcc y 8.8 GPa para la fase sc. [1]

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) [17]. 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 amstrongs [17] y una densidad de 1.72 $\frac{g}{cm^3}$ (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 incompresible). Los centros moleculares se encuentran alineados formando una

Cantidad	Valor
Distancia promedio C-C	1.44 Å
Diámetro promedio de la esfera C60	7.10 Å
Distancia promedio C-C	1.44 Å
Diámetro exterior de la esfera C60	10.34 Å
Energía de enlace por átomo	7.4 eV
Afinidad electrónica	(2.65 ± 0.05) eV
Primer potencial de ionización	7.58 eV
Segundo potencial de ionización	11.5 eV
Límite de absorción óptica	1.65 eV
Temperatura de sublimación en vacío	≈ 350 °C

Tabla 1.3: Algunas propiedades físicas de la molécula de C_{60} [1]

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

El fullereno C_{60} resulta de gran interés en aplicaciones fotovoltaicas debido a la alta eficiencia de transferencia electrónica fotoinducida con una variedad de polímeros conjugados. El fullereno puro es 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.
- Buenas movilidades electrónicas (mayores a $6 \frac{cm^2}{V \cdot s}$) [18].
- Longitudes de difusión excitónica del orden de 40 nm [19]

1.5. Porfirinas

Las porfirinas son pigmentos orgánicos naturales cuya química está íntimamente relacionada con procesos de aprovechamiento de luz en sistemas naturales. Los compuestos de porfirina 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, donde se destaca su uso en celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSCs), 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.

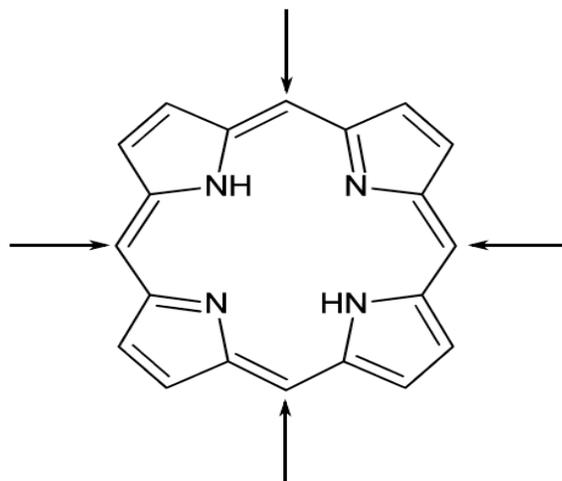


Figura 1.6: Esquema de una molécula de FBP o porfina. [1]

Como puede observarse en la Figura 1.6, la FBP tiene una estructura altamente conjugada con 18 electrones, 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, esto puede observarse en la figura 1.7 donde se muestra un espectro de absorción característico de una película delgada de porfirina.

La importancia para esta investigación radica en que los compuestos de porfirina son capaces de transferir energía con altas eficiencias a lo largo de cientos de angströms hasta los centros de reacción [20], por lo que se vuelven atractivos en el uso de dispositivos electrónicos y sus derivados, adicionalmente estas moléculas pueden enlazarse prácticamente con cualquier metal de la tabla periódica, con lo que es posible modular sus propiedades ópticas y electrónicas a conveniencia con la gran característica de que los compuestos resultantes tienden a ser estables, particularmente, su química de oxidación y reducción es reversible bajo condiciones adecuadas; la química de estos macrociclos ha sido plenamente estudiada y los modelos de los orbitales moleculares planteados por Gouterman [21] y Waluk [22] predicen con gran precisión las consecuencias de agregar sustituyentes orgánicos y átomos metálicos enlazantes. Esta característica los vuelve potencialmente útiles como interruptores, transistores, uniones y fotodiodos.

1.5.1. Tetrafenilporfirina

La Tetrafenilporfirina (*TPP*) es un compuesto heterocíclico sintético que se asemeja a las porfirinas, cuya síntesis fue lograda por primera vez por Rothemund en 1935 [23]. 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. Debido a que el estudio de las porfirinas naturales se complica por su baja simetría y la presencia de sustituyentes polares, es de gran utilidad utilizar tetrafenilporfirinas ya que la molécula es hidrofóbica,

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

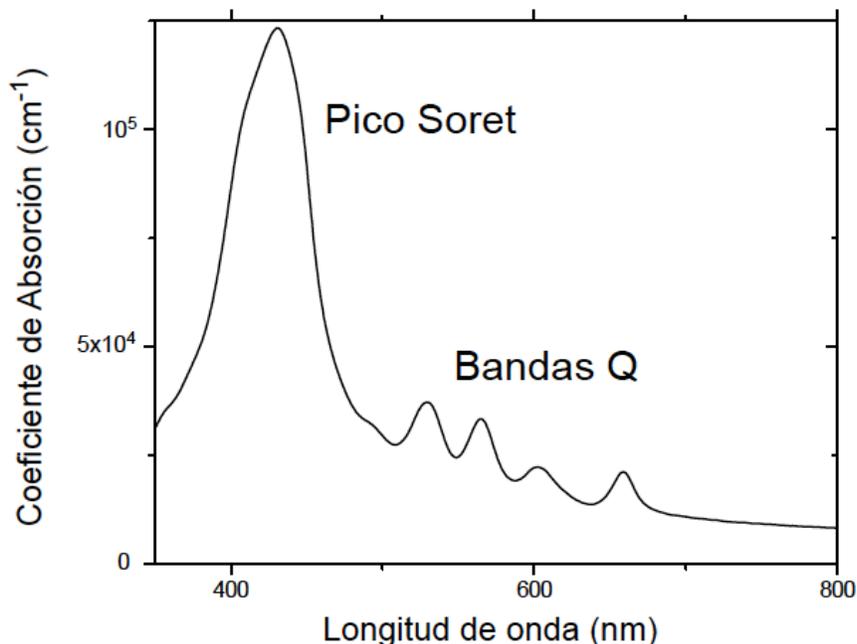


Figura 1.7: Espectro de absorción de una porfirina- [1]

simétricamente sustituida, se sintetiza fácil y económicamente. [24]. Para este trabajo se empleó tetrafenilporfirina hidrogenada H_2TPP (figura 1.8) para preparar películas delgadas monocapa de porfirina, así como películas multicapa de porfirina con fullereno C_{60} .

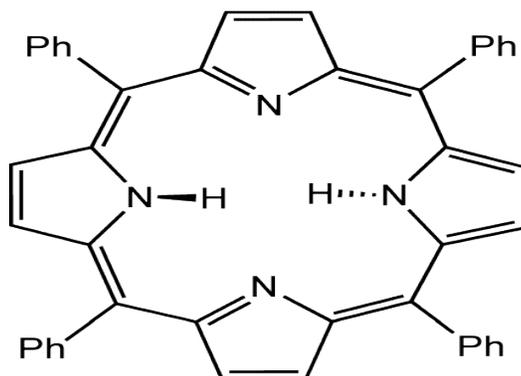


Figura 1.8: Ilustración de una molécula de tetrafenilporfirina H_2TPP . [1]

La naturaleza aromática de las porfirinas da 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 en términos de la simetría de estas moléculas. [21], [25] 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 se muestra en la figura 1.9.

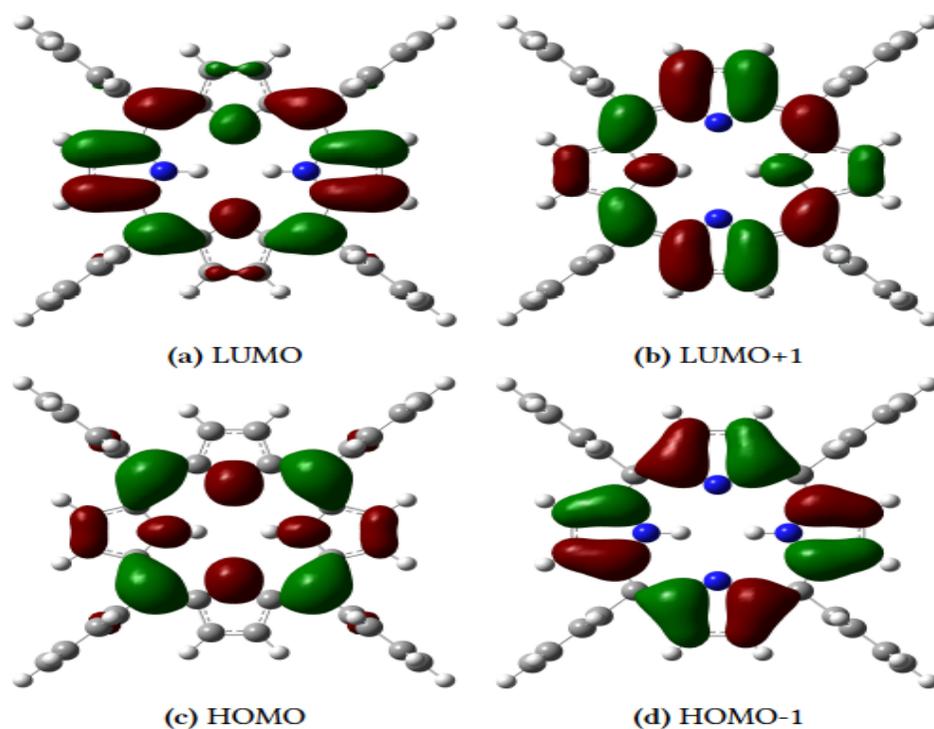


Figura 1.9: Orbitales moleculares de la H_2TPP involucrados en los procesos de absorción óptica . [1]

1.6. Complejos Porfirina-Fullereno

Gracias a todas las propiedades mencionadas previamente, el complejo porfirina- fullereno resulta muy útil ya que las variaciones en su estructura electrónica permiten que estos complejos formen 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 [26]- [27]. Por esta razón, los complejos porfirina-fullereno resultan muy atractivos como capas activas en dispositivos de fotoconversión.

Los complejos porfirina-fullereno suelen estudiarse en términos de dos orientaciones principales:

- a) Alineamiento paralelo cara-cara
- b) 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 de estos complejos ha permitido el diseño de diferentes nanoestructuras basadas en la orientación cara-cara, entre las que destacan nanobarras [28]- [29], nanoracimos tridimensionales de agregados porfirina-fullereno con oro [30]- [31] y microesferas [32]. Además de esto, se han producido otras estructuras bidimensionales autoensambladas con orientaciones borde-cara altamente ordenadas; diseñadas con objeto de mejorar la absorción óptica y la disociación electrónica en dispositivos fotovoltaicos.

Se han reportado ejemplos de sólidos cristalinos (obtenidos por métodos de soluciones) porfirina-fullereno con conductividades alrededor de $10^{-7} \frac{S}{cm}$. [33] 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. [33]- [34]

1.7. 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 los átomos en 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. 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 $\geq 10^5 \frac{1}{cm}$), de manera que ocurre una absorción considerable aún en dispositivos sumamente delgados. Se ha reportado que la longitud de difusión de las fotoexcitaciones primarias en estos materiales es relativamente pequeña [35]. 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.

1.8. Orbital molecular (OM)

Los orbitales moleculares son regiones del espacio que contienen la densidad electrónica definida por funciones matemáticas que describen el comportamiento ondulatorio que pueden tener los electrones en las moléculas, usualmente se construyen por combinación lineal de orbitales atómicos centrados en cada átomo de la molécula. [6]

1.8.1. Tipos de orbitales

La teoría de los orbitales moleculares (OM) utiliza una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para representar orbitales moleculares resultantes de enlaces entre átomos.

Los OM enlazantes son los de menor energía que cualquiera de los orbitales atómicos a partir de los cuales se creó; se encuentra en la región internuclear y contribuyen al enlace de tal forma que los núcleos positivos vencen las fuerzas electrostáticas de repulsión gracias a la atracción que ejerce la nube electrónica de carga negativa que hay entre ellos hasta una distancia dada

que se conoce como longitud de enlace.

Los OM anti-enlazantes entre orbitales atómicos son interacciones destructivas (fuera de fase), con un plano nodal donde la función de onda del orbital anti-enlace es cero entre los dos átomos que interactúan. Los OM antienlazantes tienen mayor energía que los orbitales atómicos que se combinan para producirlos.

Los OM no-enlazantes son el resultado de la falta de interacción entre los orbitales atómicos causado por la falta de simetrías compatibles. Los MO no-enlazantes tendrán la misma energía que los orbitales atómicos de uno de los átomos de la molécula.

1.8.2. Etiquetas sigma y pi para OMs

El tipo de interacción entre los orbitales atómicos se puede clasificar aún más por las etiquetas de simetría molecular-orbital σ , π , δ , etc. Estas son las letras griegas correspondientes a los orbitales atómicos s, p, d, f y g respectivamente. El número de planos nodales que contienen el eje internuclear entre los átomos en cuestión es cero para σ OM, uno para π , dos para δ , tres para ϕ y cuatro para γ . [6]

Enlace σ

Un OM con simetría σ resulta de la interacción de dos orbitales s atómicos o dos orbitales p_z atómicos debido a que están formadas por la superposición frontal entre los orbitales atómicos. Un OM tendrá simetría σ si el orbital es simétrico con respecto al eje que une los dos centros nucleares, el eje internuclear. Esto significa que la rotación del OM sobre el eje internuclear no produce un cambio de fase.

Enlace π

Un OM con simetría π resulta de la interacción de dos orbitales p_x atómicos u orbitales p_y . Un OM tendrá simetría π si el orbital es asimétrico con respecto a la rotación alrededor del eje internuclear. Esto significa que la rotación del OM sobre el eje internuclear dará como resultado un cambio de fase.

Enlace δ

Un OM con simetría δ resulta de la interacción de dos orbitales atómicos d_{xy} o $d_{x^2-y^2}$. Debido a que estos orbitales moleculares involucran orbitales atómicos de baja energía, se ven en complejos de metales de transición. Un orbital de enlace δ , tiene dos planos nodales que contienen el eje internuclear y un orbital antienlace δ^* , también tiene un tercer plano nodal entre los núcleos.

1.9. Técnicas de caracterización

1.9.1. 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 [21]. De acuerdo a este modelo, las bandas de absorción en los sistemas de porfirinas ocurren debido a transiciones entre dos orbitales tipo HOMO y dos orbitales tipo LUMO. 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). En las moléculas de porfirina, la región de absorción se encuentra entre 658 nm (1.89eV) a 431 nm (2.88eV); Las características de absorción de las películas de porfirina se muestran en la Tabla 1.4

Transición	E_t [eV]	λ [nm]
$Q_x(0, 0)$	1.89	658
$Q_x(1, 0)$	2.06	602
$Q_y(0, 0)$	2.20	565
$Q_y(1, 0)$	2.34	530
B	2.88	431

Tabla 1.4: Bandas identificadas para las películas delgadas de H2TPP y sus asociaciones en el modelo de Gouterman. [1]

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 π_i , 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 1.5.

Transición	E_t [eV]	λ [nm]
HOMO \rightarrow LUMO +1	2.7	460
HOMO-2 + HOMO-1 \rightarrow LUMO	3.6	344
HOMO-4 \rightarrow LUMO+3	2.7	460
HOMO \rightarrow LUMO+3	4.5	275
HOMO-2 + HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	5.5	225

Tabla 1.5: Energías (en eV) de las transiciones electrónicas ocurrentes en películas delgadas de C_{60} . [1]

1.9.2. Métodos de medición para conductividad

Existen varios métodos para la medición de la conductividad de los materiales, la utilidad de ellos depende de la muestra que se desee medir. El método de las dos puntas es utilizado para muestras con una elevada resistencia ($>1k\Omega$) ya que el resultado de las mediciones incluye a los valores de las resistencias de contacto entre la muestra y el dispositivo. El método de las cuatro

puntas evita este problema por lo que es utilizado para mediciones de resistencias menores a $1k\Omega$. Por último, el método de Van der Pauw es ideal para muestras con un contorno arbitrario haciendo irrelevante la geometría. En este método también es importante tener muestras homogéneamente delgadas y sin agujeros. Debido a las características de las muestras se decidió utilizar los métodos de las dos y cuatro puntas para las mediciones de conductividad. [36]

1.9.3. Método de las dos puntas

El método de dos puntas consiste en conectar dos electrodos a la muestra que se desea estudiar (se pueden realizar mediciones de corriente o voltaje), se hace fluir una corriente a través de la resistencia desconocida mientras se mide la caída de potencial a través de ella, ver figura 1.10.

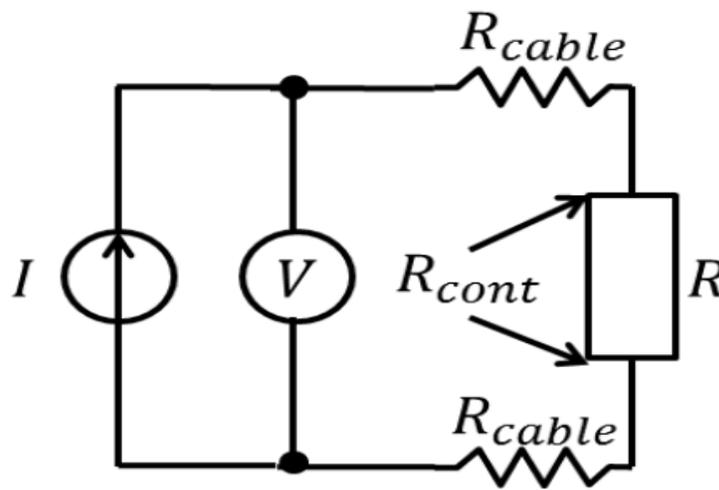


Figura 1.10: Diagrama general del método de medición de dos puntas. [36]

Se toman en cuenta las resistencias debido a los cables R_{cables} y las resistencias debido a los contactos R_{cont} , la resistencia total medida R_T está dada por:

$$R_T = 2R_{cables} + 2R_{cont} + R$$

De forma que el voltaje medido no corresponderá únicamente a la caída de potencial en la muestra, sino que también estarán presentes las ocasionadas por los cables y contactos. Las resistencias de los cables varían entre $1m\Omega$ y $10m\Omega$, por lo que es difícil tener mediciones precisas para muestras con resistencias menores al intervalo de 10 a 100Ω . Es por esto que el método resulta útil para materiales de alta resistencia.

1.9.4. Método de las cuatro puntas

En el método de las cuatro puntas la corriente de prueba es inyectada en la muestra por un par de electrodos. Se mide la diferencia de potencial usando un voltímetro conectado directamente a la muestra, ver figura 1.11. La ventaja de dicho método es la alta impedancia presente en el voltímetro alrededor de $1k\Omega$ o mayor la cual permite medir la diferencia de potencial real en la muestra sin tener corrientes parásitas. [36]

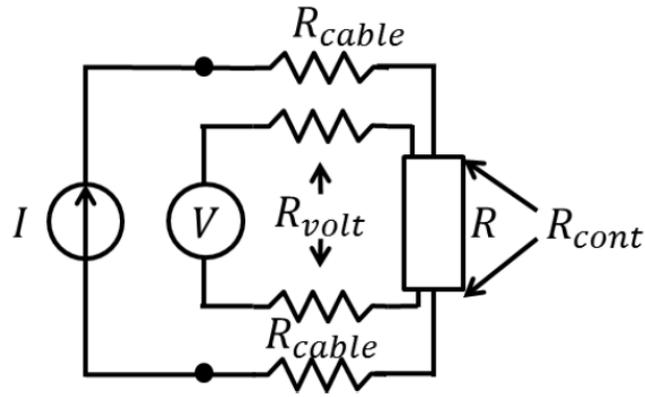


Figura 1.11: Diagrama general del método de medición de cuatro puntas. [36]

Para el caso de la presente tesis se utilizó la configuración de electrodos en forma de línea a lo largo de una muestra homogénea e isotrópica cuyo ancho es ω , su espesor es t , largo infinito y aislada (ver figuras 1.12 y 1.13).

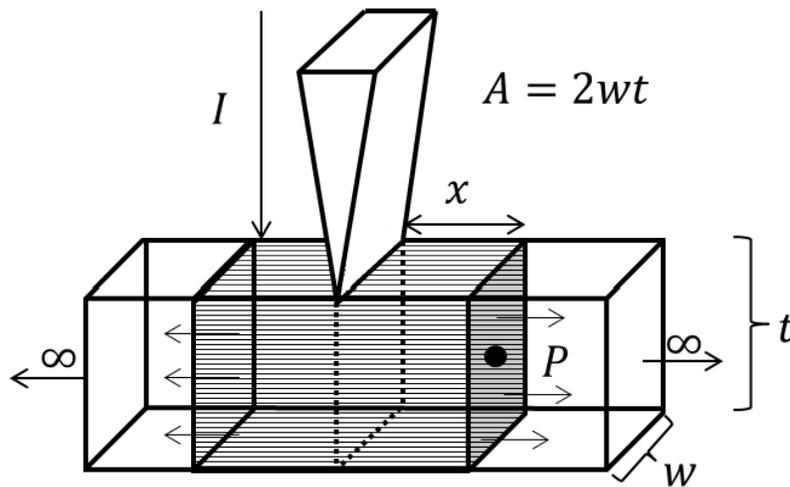


Figura 1.12: Diagrama de conexiones donde se muestra la inyección de corriente en una superficie con $t \ll s$. La corriente se transmite en forma plana y uniforme en el material. [36]

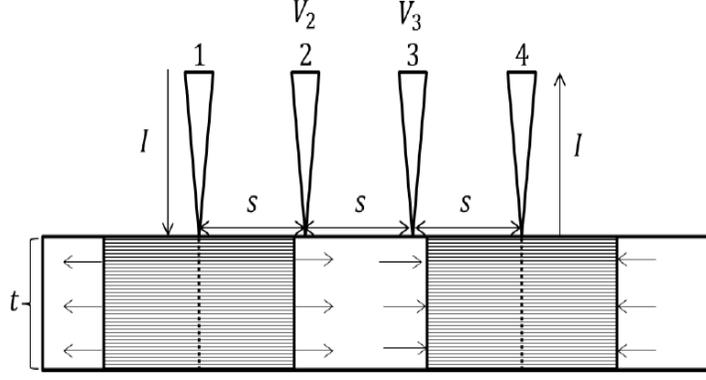


Figura 1.13: Diagrama del sistema de cuatro puntas donde las puntas 1 y 4 inyectan y extraen corriente respectivamente mientras que las puntas 2 y 3 miden el voltaje. [36]

Se usará la configuración de cuatro puntas separadas por una misma distancia s , donde los electrodos 1,4 inyectan y extraen una corriente I respectivamente, mientras que las puntas 2,3 miden los voltajes V_2 y V_3 . Suponiendo que se cumple $t \ll s$, se puede pensar que la corriente se distribuye de forma uniforme a lo largo del material. De esta forma, que la densidad de corriente J en el material estará dada por:

$$J = \frac{I}{2\omega t}$$

Usando la ecuación 1.1 y el gradiente del potencial eléctrico $E = -\nabla \cdot V$. Por la simetría del problema se tiene:

$$E = -\frac{dV}{dx} = \frac{I}{2\omega t\sigma}$$

Donde x es la distancia respecto a una de las puntas donde se inyecta o extrae corriente. Integrando la ecuación anterior respecto a x :

$$\int_0^V dV = -\frac{I}{\omega t\sigma} \int_0^d = -\frac{Id}{\omega t\sigma}$$

El valor d corresponde a la distancia respecto a uno de los electrodos. De modo que el voltaje medido por el electrodo 2 V_2 estará formado por las contribuciones de corriente del electrodo 1 V_{21} (corriente positiva) y por el electrodo 4 V_{24} (corriente negativa). De modo que:

$$V_{21} = -\frac{Is}{2\omega t\sigma}$$

$$V_{24} = \frac{Is}{\omega t\sigma}$$

$$V_2 = V_{21} + V_{24} = \frac{Is}{2\omega t\sigma}$$

Se obtiene de forma análoga el voltaje medido por el electrodo 3.

$$V_3 = -\frac{Is}{2\omega t\sigma}$$

La diferencia de potencial está dada por $V = V_2 + V_3$ y por consiguiente la conductividad.

$$V = \frac{Is}{\omega t \sigma}$$

$$\sigma = \frac{Is}{V \omega t} = \frac{s}{R \omega t}$$

Los materiales reales no son semi-infinitos en tamaño, por lo que las derivaciones obtenidas deben tener un factor de corrección para tomar en cuenta la posición de los electrodos, anisotropía, temperatura y geometría de la muestra. Dicho factor de corrección F puede ser expresado como un producto de factores que toman en cuenta características específicas del material. Es decir:

$$F = F_1 * F_2 * F_3$$

Donde F_1 corrige aspectos relacionados con el espesor del material, F_2 corrige la alineación de los electrodos y F_3 hace correcciones debido al ancho del material [62]. Para el caso de los electrodos lineales en la muestra se tiene que el valor real de la conductividad está dado por la ecuación:

$$\sigma = \frac{s}{F \omega t R}$$

En el modelo estudiado se tiene un material cuyo ancho es ω , espesor t y largo L . Se le inyecta y extrae una corriente I en los electrodos 1,4 respectivamente, mientras se mide la diferencia de potencial V entre los electrodos 2,3. La separación entre electrodos está dada por s y el tamaño de los electrodos corresponde a Δ como se observa en la figura 1.14. Dicho modelo corresponde al derivado anteriormente por lo que cumplirá la ecuación obtenida para la conductividad.

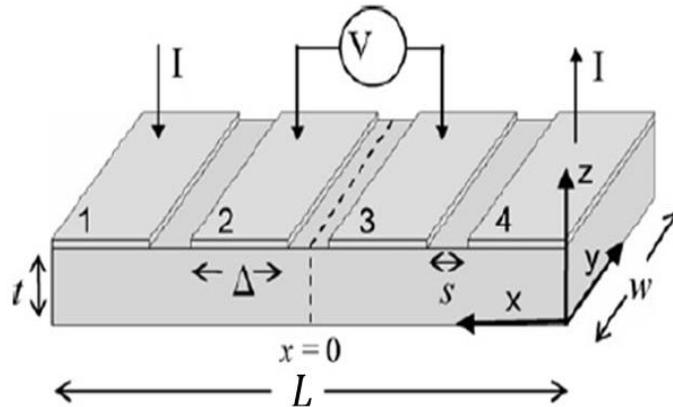


Figura 1.14: Método de cuatro puntas para electrodos en forma de prisma rectangular. Imagen tomada de [37].

1.9.5. Transformación de fuentes

El teorema de Norton establece que cualquier red de dos terminales puede reducirse a una fuente ideal de corriente y a una resistencia en paralelo, esto sumado al teorema de Thévenin establece que cualquier red de dos terminales puede reducirse a una fuente ideal de tensión y a una resistencia en serie (ver figura 1.15). Una fuente no ideal con una impedancia interna puede representarse como una fuente de tensión ideal o una fuente de corriente ideal más la impedancia. Estas dos formas son equivalentes y las transformaciones son dadas a continuación.

Si las dos redes son equivalentes con respecto a las terminales ab , entonces V e I deben ser idénticas para ambas redes. [38] Además se deben cumplir las siguientes ecuaciones:

$$V_s = RI_s \quad \text{o} \quad I_s = \frac{V_s}{R}$$

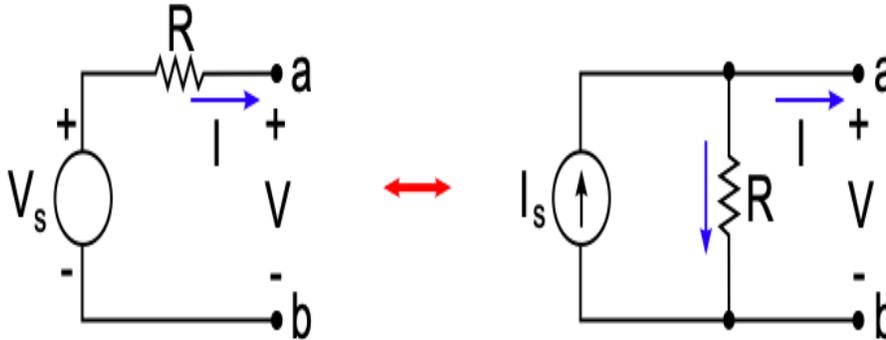


Figura 1.15: Diagrama del circuito equivalente. [38]

Para poder realizar mediciones de cuatro puntas en el equipo Keithley 6487 fue necesario hacer una transformación de fuente ya que el equipo sólo genera diferencia de potencial. Para ello se conectó una resistencia equivalente de $20M\Omega$ en paralelo para hacer la conversión de la fuente. Se calculó que era necesaria esa resistencia debido a que las películas delgadas están en el orden de $1M\Omega$ y así se garantiza que la mayoría de la corriente circulará a través de la película y no la resistencia.

1.10. Placas de circuito impreso

Una placa de circuito impreso [Printed Circuit Board (PCB)] es una superficie constituida por caminos o pistas de material conductor en forma de láminas sobre una base no conductora, en general se utilizan placas fenólicas, las cuales están fabricadas de una base de baquelita donde se deposita por medio de evaporación una lámina de cobre de un espesor aproximado de $35\mu m$. Para este trabajo se utilizó una placa fenólica con el diseño que se muestra en la figura 2.2 y adicionalmente se utilizó una base de vidrio en la cual se colocó el cobre que pertenecía a una placa fenólica y se trazó el mismo diseño de circuito. En el apéndice C se explica el proceso con el cual se trata a las placas fenólicas para que quede el diseño deseado.

1.11. Barrera Schottky

La barrera Schottky, es una barrera de energía potencial para electrones formada por la unión de un metal y un semiconductor. La principal característica es la altura de la barrera, denotada por ϕ_B , ver figura 1.16. El valor de ϕ_B depende de la combinación del metal y el semiconductor. Una primera aproximación está adaptada por la regla del modelo de Schottky-Mott, donde se estima la barrera como la diferencia de la función de trabajo del metal en vacío (W) y la afinidad electrónica del semiconductor en el vacío ($E_a e$), ver ecuación 1.7. En la práctica esto no siempre se cumple, la mayoría de las interfases de metales-semiconductor dependen de la terminación

química de los cristales del semiconductor contra el metal, esto crea estados de electrones dentro de su banda prohibida. La naturaleza de estos estados prohibidos inducidos y su ocupación por los electrones tiende a fijar el centro de la brecha de banda al nivel de Fermi, un efecto conocido como fijación de nivel de Fermi. Por lo tanto, la altura de la barrera Schottky en los contactos de semiconductores de metal a menudo muestran poca dependencia del valor de las funciones de trabajo, en fuerte contraste con la regla de Schottky-Mott. Diferentes semiconductores exhiben esta fijación de nivel de Fermi en diferentes grados, pero una consecuencia tecnológica es que los contactos óhmicos generalmente son difíciles de formar en semiconductores importantes como el silicio y el arseniuro de galio. Los contactos no óhmicos presentan una resistencia parasitaria al flujo de corriente que consume energía y reduce el rendimiento del dispositivo. [39]

$$\Phi_B = W - E_{ea} \quad (1.7)$$

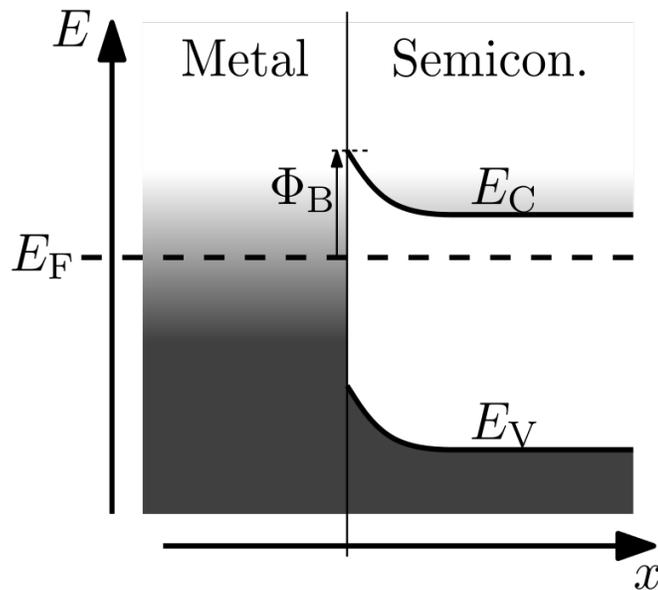


Figura 1.16: Diagrama de banda para la barrera de Schottky semiconductor de tipo n con polarización cero (equilibrio) con definición gráfica de la altura de la barrera de Schottky, ϕ_B , como la diferencia entre el borde de la banda de conducción interfacial E_C y el nivel de Fermi E_F . Para una barrera Schottky de tipo p, ϕ_B es la diferencia entre E_F y el borde E_V de la banda de valencia. [4]

Capítulo 2

Material y Metodología

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

La elección de la técnica empleada para la preparación de las películas delgadas obedece los requerimientos de cada material y a las propiedades que se desean obtener. En el caso específico de las porfirinas, la técnica más común es la adición de grupos funcionales que incrementen su solubilidad, el gran inconveniente con este método es que causa problemas al momento de realizar las películas delgadas, ya que éstas contienen residuos de los solventes utilizados, razón por la cual es mucho más conveniente utilizar procesos a alto vacío en muestras con altos grados de pureza. Adicionalmente, el empleo de éste método resulta particularmente adecuado para el crecimiento de películas delgadas de Fullerenos C_{60} , puesto que no requiere ser solubilizado.

2.1.1. Evaporación térmica

Las películas delgadas utilizadas en este trabajo se crearon con el proceso de evaporación térmica en condiciones de vacío dinámico de aproximadamente $10^{-6} Torr$, ver figura 2.1. 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 la energía necesaria para evaporar el material no es lo suficientemente grande como para ocasionar cambios estructurales en las moléculas. [1] 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.

2.1.2. Depósito de películas multicapa

Para controlar la tasa de depósito y por tanto el espesor de la película, fue necesario controlar factores como la temperatura de evaporación, el tiempo y el ángulo sólido del sustrato [1]. La evaporación se llevó a cabo 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 parcial dentro de la cámara de vacío permanece constante. Con ello se intenta garantizar una tasa de depósito aproximadamente constante.

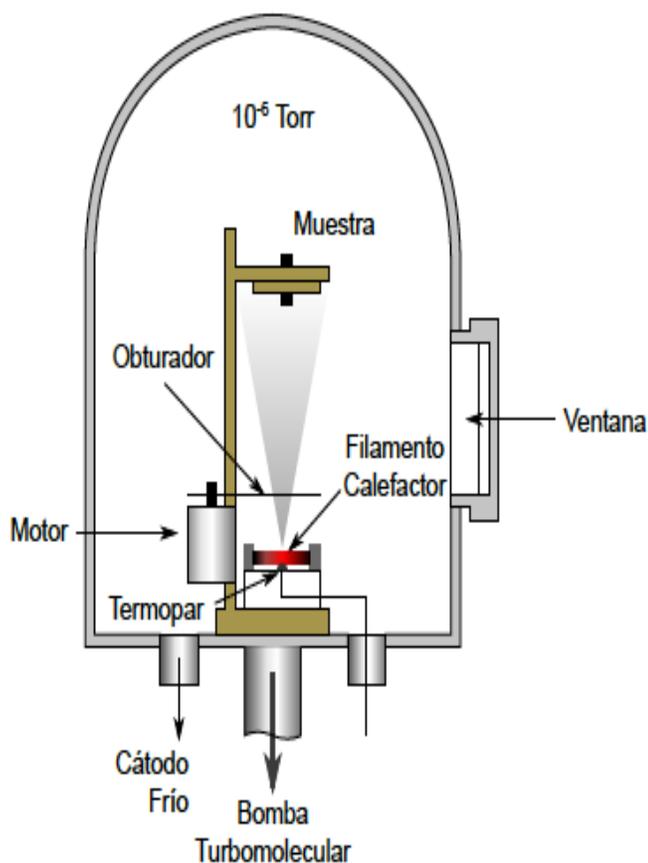


Figura 2.1: Esquema del equipo de evaporación empleado para depositar las películas. [1]

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. [40] La fuerte interacción con este sustrato limita la migración del C_{60} , inhibiendo el crecimiento ordenado de la monocapa. Esto 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.

Para el proceso de crecimiento de las películas multicapa se hicieron 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 se abrió la cámara para colocar sustratos de vidrio (portaobjetos cortados y tratados de forma análoga a los sustratos de silicio) que se utilizaron como testigos para poder aproximar el espesor de cada capa depositada.

2.1.3. 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 la teoría de semiconductores inorgánicos (desarrollada en la introducción) para modelar la movilidad y cantidad de los portadores en semiconductores orgánicos, así como los fenómenos de conducción y fotoconducción.

Para poder medir la conductividad de las películas delgadas fue necesario crear un dispositivo

que permitiera conectar todos los cables de los equipos, soportar condiciones de alto vacío y no rayará las películas delgadas al contacto, para ello se decidió crear un circuito de cobre impreso en tablas de cerámica, ver figura 2.2. Las dimensiones de este circuito estan basadas en el tamaño de las películas delgadas que se analizaron y tienen un trazado que permite realizar operaciones de manera simplificada.

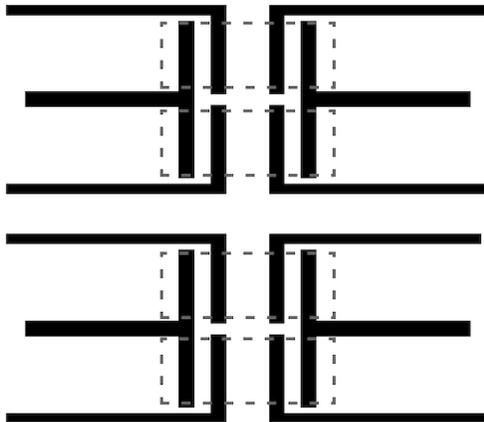


Figura 2.2: Diagrama del circuito impreso que se utilizó para realizar las mediciones de conductividad de las películas delgadas. Fuente: elaboración propia.

Los circuitos de cobre impreso en tablas de cerámica permiten crear cualquier circuito con el que se desee trabajar, adicionalmente es un material accesible y uniforme por lo que su rugosidad es mínima y constante, debido a eso, se puede garantizar que estarán en contacto las películas y el circuito impreso. Para la implementación se creó un circuito muy sencillo que permite utilizar el método de 2 y 4 puntas, empleando un picoamperímetro de alta resolución.

Las mediciones de conductividad se realizaron en el Taller de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM a condiciones de presión del orden de 10^3 Torr, una temperatura entre 16-20 °C y una humedad relativa entre el 20 y 25 %. Se conectó el picoamperímetro aplicando el método de dos puntas, por lo cual solo fue necesario conectar dicho equipo. El diseño experimental se muestra en la figura 2.3. Para evitar efectos ajenos al sistema, las muestras se encerraron dentro de una caja metálica, la cual asemeja a una jaula de Faraday, por lo que cualquier señal externa se ve eliminada.

El alineamiento energético tanto del H_2TPP como del fullereno C_{60} con respecto a diferentes metales ha sido previamente estudiado. En particular, Seo et al. [41] reportan que la 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), mientras que la energía del HOMO relativa para el nivel de fermi del cobre es de 7 eV, la altura de la barrera de inyección de electrones desde el Cu al C_{60} es de 2.1 eV, más que la altura de la barrera para la inyección de huecos (1.59 eV). Respecto a las porfirinas, Ishii y Seki [42] reportan una dependencia lineal de esta barrera de inyección de huecos (η_V^F), así como del nivel del vacío de la porfirina, respecto a la función de trabajo del metal ϕ_m :

Adicionalmente para garantizar que este método es válido, se realizaron depósitos de aluminio como electrodos sobre las películas a analizar utilizando una máscara para obtener un patrón de electrodos rectangulares del mismo grosor (ver figura 2.4). Se depositó aluminio (Lesker pureza

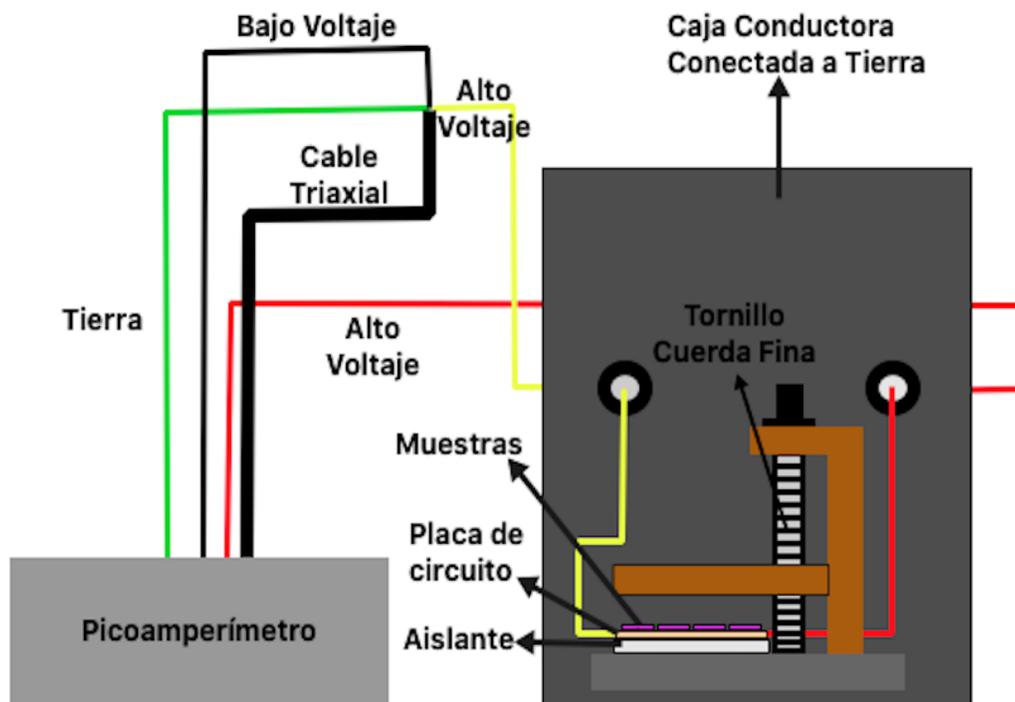


Figura 2.3: Diagrama del circuito impreso que se utilizó para realizar las mediciones de conductividad de las películas delgadas. Fuente: elaboración propia.

> 99.999 %) 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 en la que se prepara para depósito de películas, se controló la presión y se hizo un calentamiento lento para que los óxidos de aluminio y demás impurezas se evaporaran antes de realizar el depósito.

Pruebas de funcionamiento

Se realizaron pruebas de funcionamiento midiendo la conductividad de dos resistencias, una de 100Ω cuya tolerancia es del 5 %, y la otra de $10M\Omega$ cuya tolerancia es del 5 %, adicionalmente se midió una placa de Si limpio de la cual ya se conocen todas las propiedades eléctricas. Se hicieron las conexiones como se muestra en la Figura 2.3 usando dos resistencias de $10M\Omega$ conectadas en serie para generar una resistencia de $20M\Omega$, para el método de las cuatro puntas y una de 100Ω para el método de las dos puntas. Por medio de los datos de corriente y voltaje de los métodos respectivos, se obtuvo el valor de la resistencia y se identificó si el valor se encontraba en el rango de tolerancia. En el apéndice B.1 se muestran los resultados del funcionamiento de equipo de conductividad. Este procedimiento se realizó como prueba de funcionamiento antes de las mediciones de las muestras.

2.2. Espectrofotometría y potencia luminosa

Para poder medir adecuadamente la cantidad de energía luminosa que se utilizó para excitar al sistema y poder probar el efecto de la fotoconductividad fue necesario realizar dos tipos de

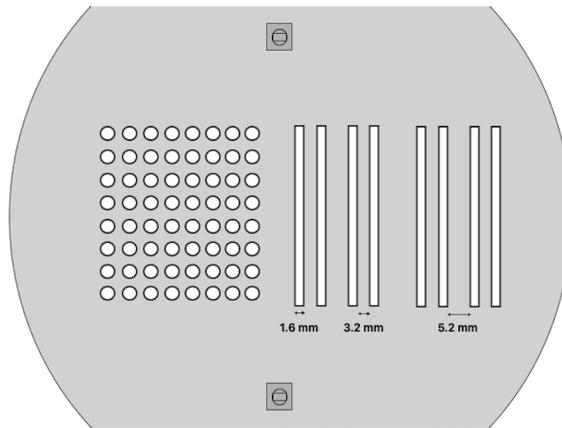


Figura 2.4: Máscara de acero inoxidable empleada para producir el patrón de electrodos rectangulares sobre las películas obtenidas. Fuente: elaboración propia.

mediciones. La primera consistió en utilizar un espectrofotómetro Ocean Optics USB4000-XR1-ES conectado a una fibra óptica en la cual se apunta directamente la luz de los láseres. Todo esto se colocó en el interior de una cámara oscura como se muestra en la figura 2.5. Estos datos aportaron el pico de emisión de cada LASER así como su amplitud de emisión, las gráficas generadas por éstos se encuentran en el apéndice 3.3.

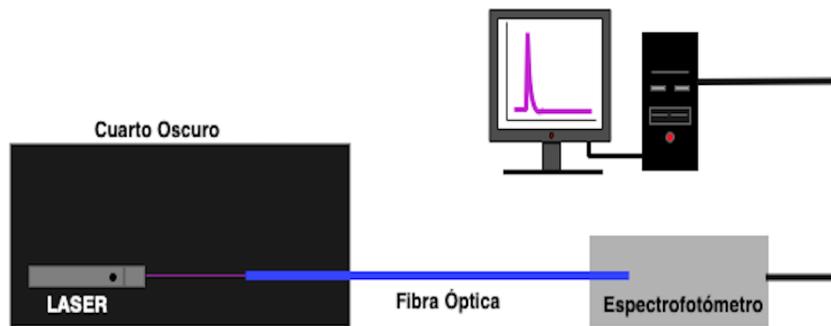


Figura 2.5: Diagrama experimental de las medidas del espectrofotómetro. Fuente: elaboración propia.

La segunda parte consiste en medir la potencia luminosa con la que se irradiaron las películas delgadas de la serie S2, para esto se utilizó el equipo "LabMaster Ultima, coherente versión 2.35" y un sensor óptico en cuya entrada de luz se ubicó la placa fenólica con un agujero de 3 mm de diámetro; Se apuntan las fuentes luminosas al agujero de la placa a la misma distancia a la que se colocaron al momento de realizar las mediciones en las películas delgadas, todo esto se instaló en el interior de una cámara oscura como se puede ver en la figura 2.6. Para medir correctamente la potencia es necesario establecer la longitud de onda a la que se sometió el sensor óptico, razón por la cual es obligatorio hacer esta medición después de la anterior.

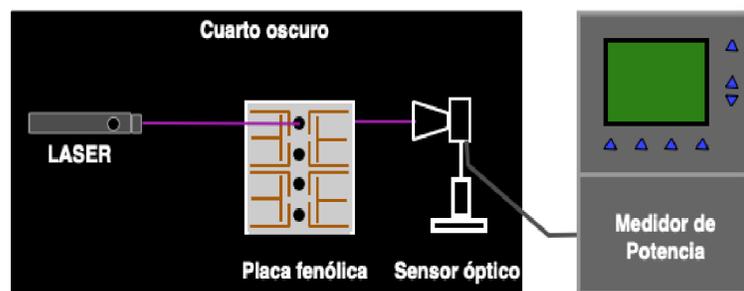


Figura 2.6: Diagrama experimental de las medidas de potencia luminosa. Fuente: elaboración propia.

2.3. Espectroscopía UV-vis

Se consultaron los espectros de absorción de las muestras depositadas sobre vidrio y la reflectancia total (componente difusa + componente especular) de las muestras depositadas sobre silicio. [1] Estos datos están limitados a longitudes mayores de 300nm debido a la absorbancia del vidrio en la región UV.

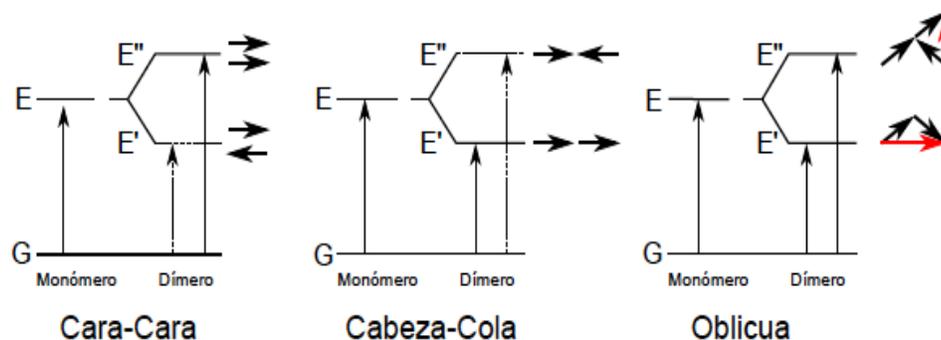
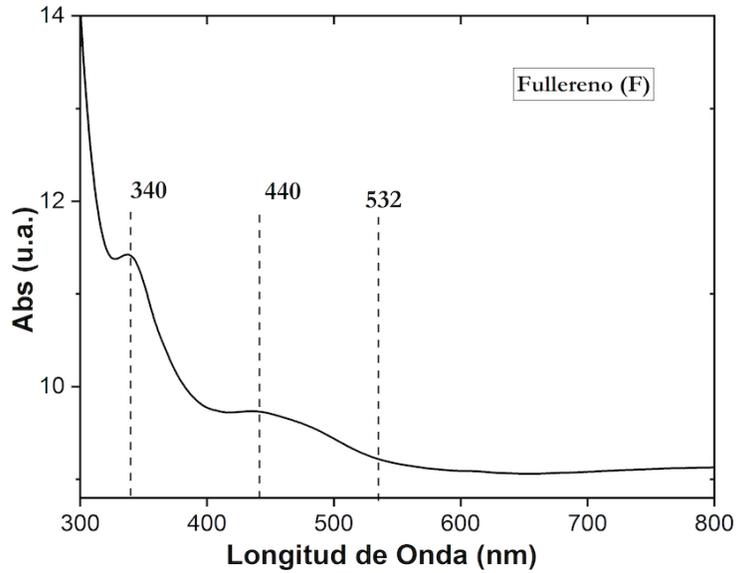


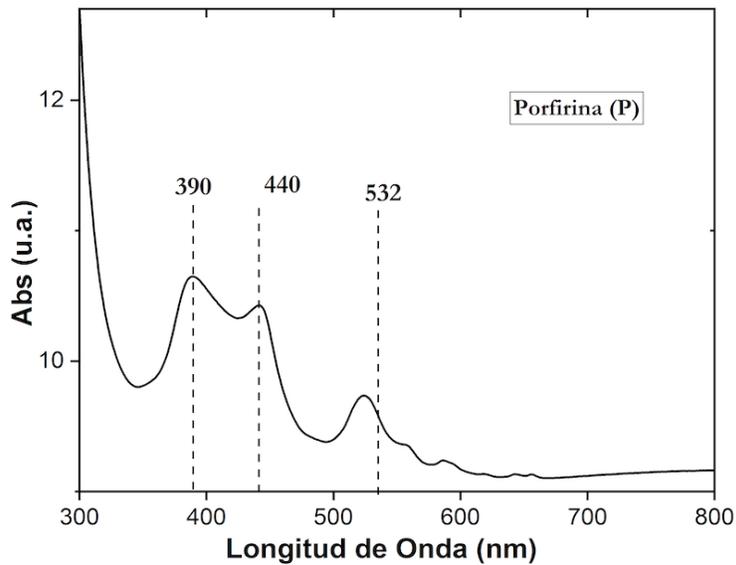
Figura 2.7: Separación de las bandas en las configuraciones cara a cara, cabo a cola y oblicua de los dímeros. [1]

2.3.1. Espectros de reflexión

Analizando los espectros de absorción obtenidos a partir de la transmitancia y reflectancia total de películas depositadas sobre vidrio (ver figura 2.8). De las características más evidentes es que el pico Soret asociado a la porfirina y ubicada en 431 nm para las películas prístinas no es tan evidente, éste parece aparecer para películas compuestas de tres o más capas y se encuentra hacia longitudes de onda más energéticas. El resto de las bandas de la porfirina y las bandas características del C_{60} se encuentran en longitudes de onda más energéticas. Se propone que dicho efecto podría deberse a una fuerte interacción con el dipolo inducido en la superficie del silicio, modificando la energía de las transiciones $\pi - \pi^*$ características en estos compuestos. Esto explicaría que a medida que se incrementa el espesor, el efecto del silicio sobre estas transiciones disminuye.



(a) Espectros de absorción de película delgada monocapa de fullereno C_{60} depositada sobre silicio (100).



(b) Espectros de absorción de película delgada monocapa de porfirina H_2TPP depositada sobre silicio (100).

Figura 2.8: Espectros de absorción de películas delgadas de fullereno C_{60} y H_2TPP , depositadas sobre silicio (100) con un espesor máximo de 100 nm. Fuente: espectros de absorción proporcionados por el Dr. Alvarez Zauco.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Se analizaron películas delgadas mono capa (PDM) y películas multicapa (PM) de fullereno C_{60} y TPP sobre un sustrato de silicio (100). El espesor de cada capa fue medido mediante reflectancia espectroscópica con el equipo "MProbe 40 Spectrometer", empleando testigos depositados sobre un portaobjetos de vidrio y utilizando el programa "TFCompanion"; Se tomaron cinco mediciones en diferentes puntos de la película para garantizar que las medidas eran correctas y demostrar que no existían diferencias considerables en el espesor. En las tablas 3.1 y 3.2 se enlistan las películas delgadas (PD) obtenidas en la serie 1 (S1) y serie 2 (S2) con sus espesores aproximados, así como los valores de conductividad de las películas sin electrodos utilizando la mascarilla de cobre. La letra "F" hace referencia a las capas de Fullereno y la letra "P" a las de Porfirina.

Muestras S1	Espesor [nm]	Conductividad [$\frac{S}{cm}$]
F_1	54.986	0.0299
F_2	143.488	0.0344
P_1	16.470	0.205
P_2	98.742	0.299
F_1P_1	63.223	0.187
F_2P_2	242.231	0.160
$F_1P_1F_2$	206.712	0.162
$F_1P_1F_2P_2$	305.454	0.207

Tabla 3.1: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la serie S1 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas y utilizando la mascarilla de cobre, los depositos de cada capa ocurrieron en orden sucesivo.

Muestras S2	Espesor [nm]	Conductividad [$\frac{S}{cm}$]
F_1	91.9756	0.0477
F_2	77.2387	0.0765
F_3	102.7380	0.0805
P_1	68.1466	0.3550
P_2	13.4305	0.3384
F_1P_1	160.1220	0.2723
$F_2P_2F_3$	193.4070	0.3335
$F_1P_1F_2P_2$	250.7910	0.2011
$F_1P_1F_2P_2F_3$	353.5290	0.4112

Tabla 3.2: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la serie S2 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas midiendo directamente en las muestras, los depositos de cada capa ocurrieron en orden sucesivo

3.1. Películas delgadas S1

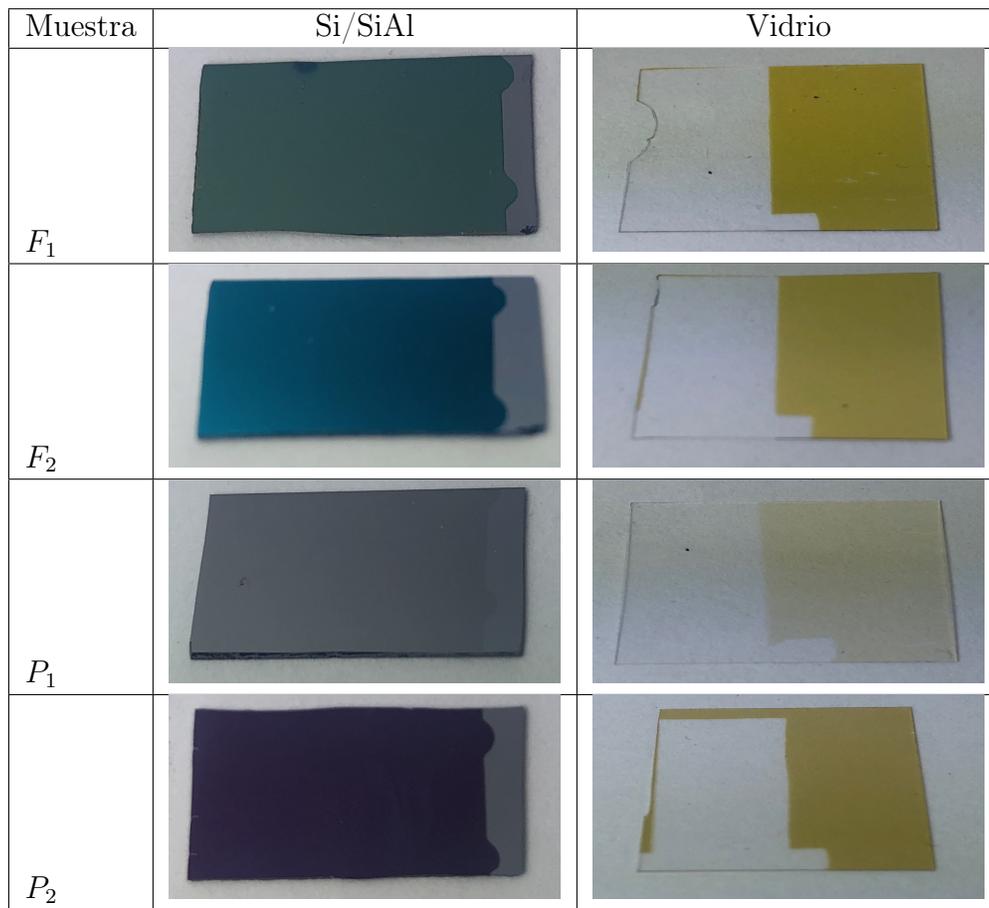
En las fotografías 3.1 se muestran los depositos obtenidos sobre Si y vidrio de la serie S1 de películas delgadas, en esta se puede observar que conforme varía el espesor cambia la opacidad de las muestras de vidrio, el caso más evidente es el de la película delgada de porfirina (P_1) en comparación con la PDM $F_1P_1F_2P_2$. En las figuras 3.1 y 3.2 se presentan los datos relacionados con las PDM. Las muestras fueron analizadas en intervalos que van de 0-0.5 y 0-5 volts.

Debido al espesor de la película identificada como P_2 fue necesario consultar la literatura, así como realizar pruebas directamente al Si (100) para comprobar que no se estaba midiendo Si en vez de la porfirina. Estas pruebas están reportadas en el apendice B.2 y ayudaron a descartar ese caso.

Gracias a lo reportado en [43], se puede observar que todas las muestras presentan el comportamiento esperado y que están dentro del orden de magnitud reportado, la conductividad σ (ver tabla 3.1) fue calculada según la ecuación 1.1 mediante un ajuste en la región lineal de la curva de densidad de corriente definida como positiva.

Siendo más específico, las medidas del fullereno F_1 no presentan ninguna sorpresa ya que cumplen en su totalidad con lo reportado en la literatura, mientras que el caso de la película de fullereno F_2 se encontró un valor ligeramente mayor al reportado. Como puede observarse en la figura 3.1, la curva de acumulación es más prolongada comparada con la muestra F_1 por lo que puede suponerse que las propiedades de bulto contribuyen de manera más importante al ser una muestra con un espesor mayor.

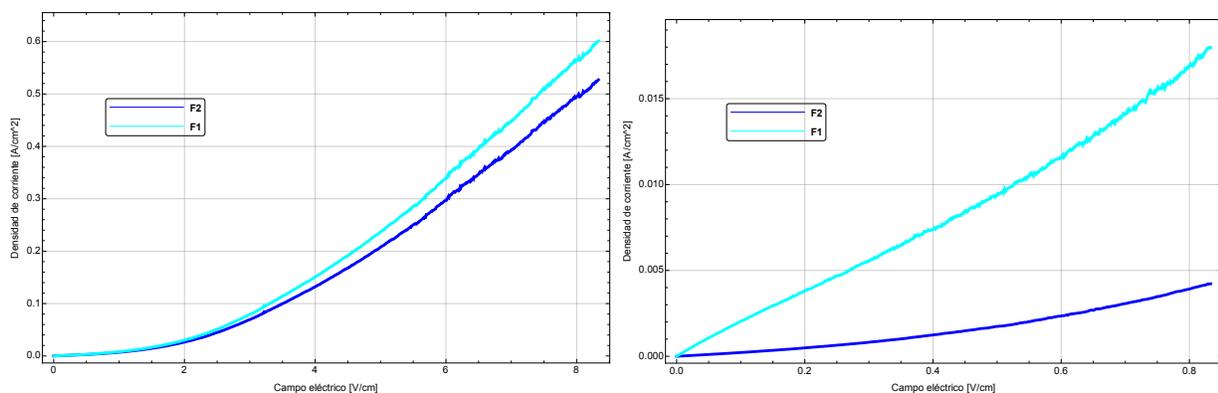
Las porfirinas presentan sorpresas interesantes, la porfirina P_1 es una película cuyo espesor es mucho más delgado comparado con las demas muestras, solo basta ver la fotografía 3.1 para observarlo, sin embargo, los resultados son prueba de que sí se realizó un depósito exitoso dado que los valores de conductividad se encuentran dentro de los reportados en la literatura. Por último, en el caso de la porfirina P_2 se observa que el valor de la conductividad está por debajo de lo esperado aunque se encuentra dentro del orden de magnitud.



Fotografías 3.1: Películas delgadas monocapa y multicapa de la serie 1 en distintos sustratos

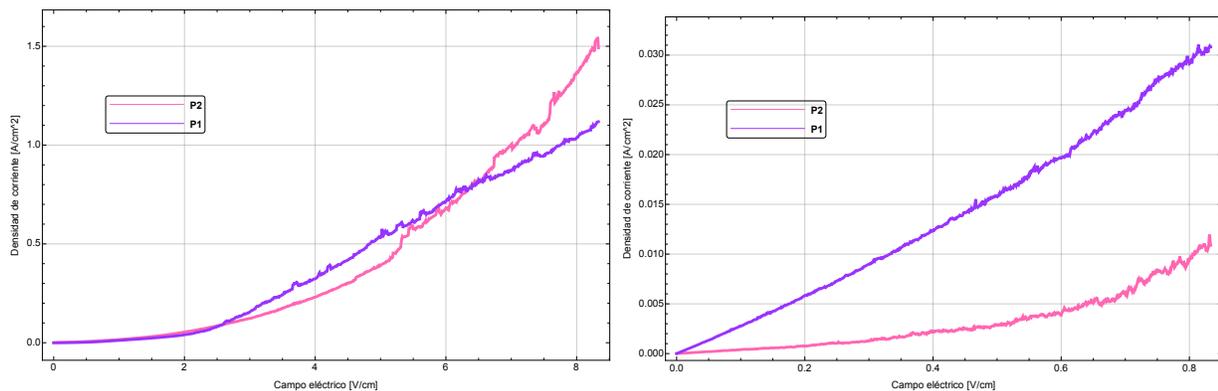
Antes de hablar de las PM es necesario destacar que éstas cuentan con electrodos de aluminio, por lo cual existe la presencia de óxidos y éstos influyen considerablemente los mecanismos de conducción en las interfases con los semiconductores orgánicos. Se ha reportado que los óxidos de aluminio, colocados intencional o no intencionalmente, inducen efectos como resistive switching [44], este efecto es responsable de cambios en la conductividad de un semiconductor orgánico en función de variaciones en el campo eléctrico aplicado en las regiones de carga, es decir, en los valores bajos del campo eléctrico aplicado.

Por otro lado, la formación de estos óxidos en las interfases con los electrodos ocurre inevitablemente bajo condiciones ambientales. [45] Es posible que sucediera en los electrodos de aluminio depositados en las muestras de este trabajo, lo cual podría influenciar los mecanismos de conducción de manera dominante. [46] Desde hace mucho tiempo se sabe que los materiales orgánicos son especialmente susceptibles a procesos de fotodegradación inducidos al contacto con el oxígeno [47], y particularmente se ha demostrado que el oxígeno atmosférico puede difundirse a través de los electrodos 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 [48].



(a) Muestras monocapa de Fullerenos en un intervalo de 0 a 8 V/cm.

(b) Muestras monocapa de Fullerenos en un intervalo de 0 a 0.8 V/cm.



(c) Muestras monocapa de Porfirina en un intervalo de 0 a 8 V/cm.

(d) Muestras monocapa de Porfirina en un intervalo de 0 a 0.8 V/cm.

Figura 3.1: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a las muestras monocapa de Fullerenos y Porfirina de la serie S1 para dos diferentes voltajes

Aunado a todo lo anterior, 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 [49]. Ello conlleva 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.

En la figura 3.2 se encuentran las curvas relacionadas con las medidas de conductividad realizadas a todas las PM presentadas juntas con el fin de facilitar la comparación entre ellas. La conductividad σ fue calculada según la ecuación 1.1 mediante un ajuste en la región lineal de la curva de densidad de corriente.

Los datos obtenidos muestran que la PM formada por F_1P_1 , tiene un comportamiento típico, obteniendo una conductividad muy cercana a lo reportado en la literatura, mientras que la PDM elaborada por F_2P_2 se encuentra dentro del mismo orden de magnitud pero más alejada de los resultados reportados. Esto podría deberse a la presencia de óxidos en los electros de aluminio, causando un cambio significativo en los valores de conductividad.

El caso de la PM identificada como $F_1P_1F_2$ presenta una conductividad ligeramente mayor a la reportada pero aún dentro del mismo orden de magnitud. Aún cuando esta muestra esta constituida por tres capas, sigue teniendo un espesor menor a la muestra F_2P_2 , lo cual concuerda con los resultados reportados en la literatura, concretamente se dice que el incremento del apilamiento $\pi - \pi$ en las interacciones aumentan la longitud de difusión de las cargas, la migración de carga y mejora el transporte desde la superficie de la película hasta el sustrato [43]. Por último, en la muestra $F_1P_1F_2P_2$ se presenta una curva característica de un semiconductor, por lo cual es fácil pensar que la presencia de la porfirina P_2 es muy importante en su última capa, ya que esta PM cuenta con una conductividad muy parecida a la muestra P_2 . Adicionalmente, esta PM es la más gruesa de la serie S1 y tomando lo dicho anteriormente, resulta claro saber la razón por la cual la conductividad mejora.

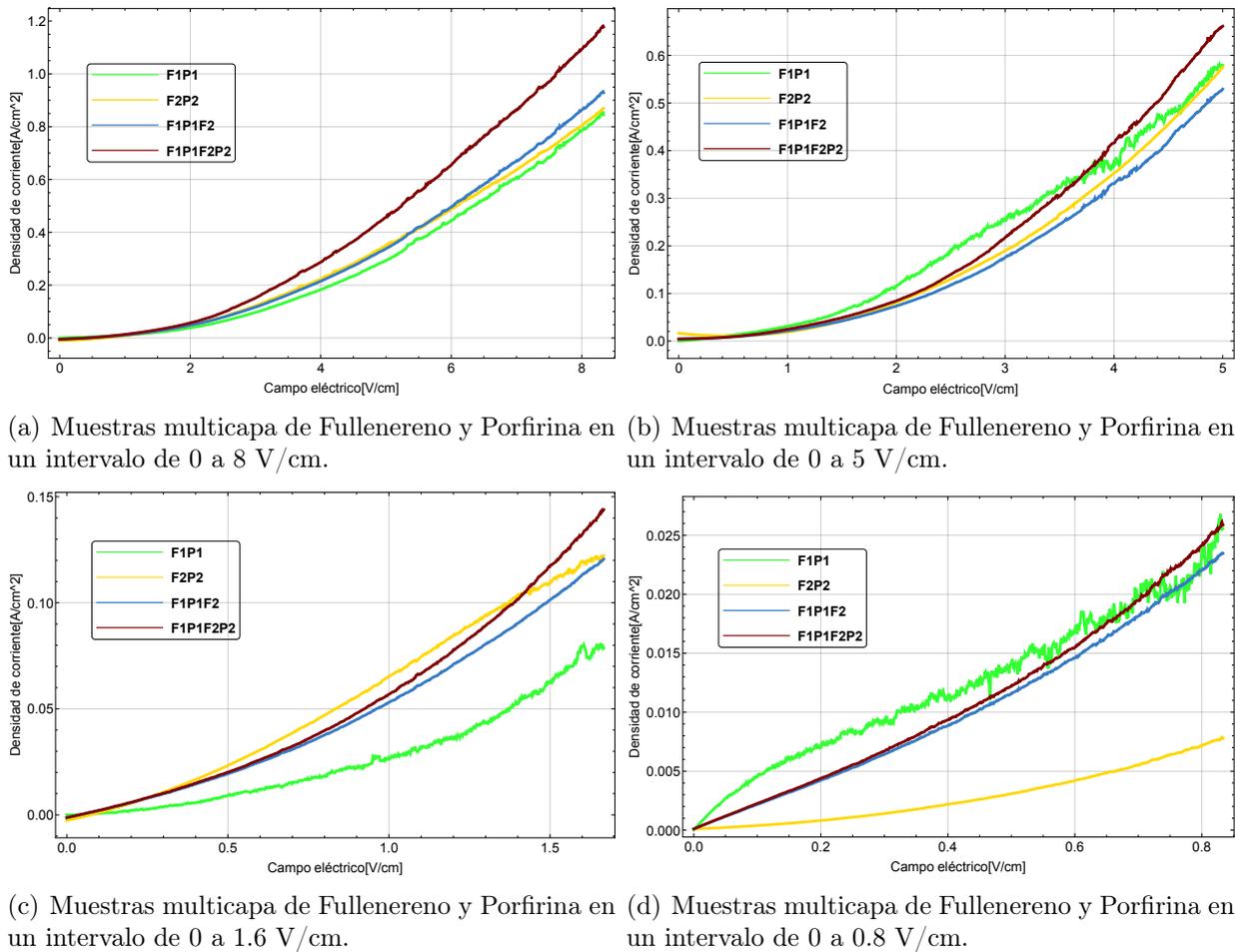


Figura 3.2: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a las muestras multicapa de Fullenereno y Porfirina de la serie S1 para cuatro diferentes intervalos de voltajes.

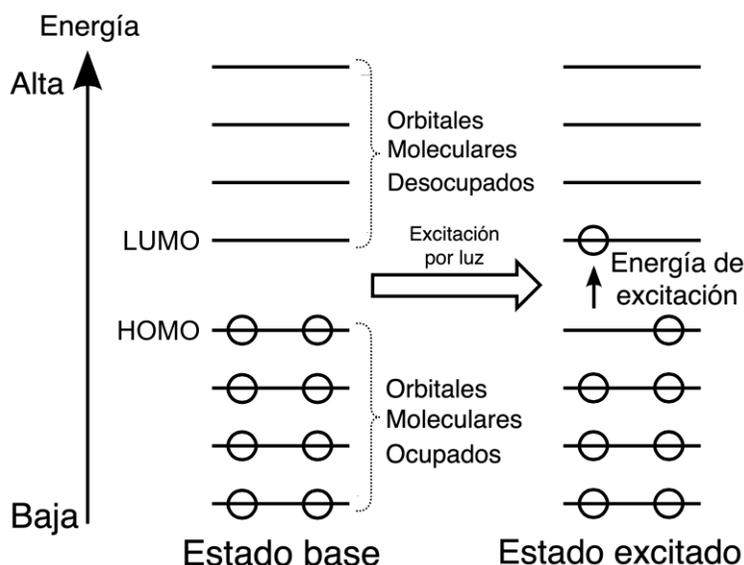


Figura 3.3: Diagrama del HOMO y LUMO de una molécula. Cada círculo representa un electrón en un orbital; cuando irradianos con una frecuencia lo suficientemente alta, se absorbe un fotón de luz por un electrón en el HOMO, saltando al LUMO. [50]

Es importante recordar que para el caso de las moléculas, al suministrarles energía estas no necesariamente tienen que llegar al estado HOMO, estas podrían pasar a un estado excitado, vibracional o incluso rotar, por eso es necesario apoyarse de la figura 3.3 para entenderlo más fácilmente. Como se mencionó en la introducción, antes de inducir una diferencia de potencial en la PD de porfirina, esta molécula se encuentra en su estado base, es decir, está en el estado LUMO.

Partiendo de lo dicho anteriormente, a las PD de TPP fue suministrarle energía en forma de electrones (corriente eléctrica) debido a una diferencia de potencial provocada por una fuente de voltaje, con esto se pretende entender la manera en que la porfirina distribuye las cargas. Para esto noté que en la molécula de TPP se encuentran los cuatro fenilos en las partes más exteriores (ver figura 3.4). Debido a que los fenilos son un benzeno unidos con un radical, estas moléculas heredan las propiedades de conducción y gracias a que cuenta con tres dobles enlaces, los electrones en los mismos son los que tiene la mayor movilidad. Sucede lo mismo en los pirroles que se encuentran en la parte central, los dobles enlaces están localizados en la parte exterior de la molécula, mientras que el enlace sencillo formado por el Nitógeno está justo en el centro. Al describir esto y con los datos previamente reportados, queda claro que el lugar por donde pasarán los electrones es por la parte exterior de la molécula, ya que la parte central está prácticamente aislada y sólo podría ejercer atracción si las cargas pasarán por la parte superior. Gracias a esa geometría especial es que se puede realizar la unión entre la molécula de TPP y la molécula de fullereno C_{60} .

Ahora hablando del fullereno C_{60} , al observar la figura 3.5 resulta evidente que una de las grandes propiedades del fullereno es su geometría, gracias al conjunto de benzenos y ciclopentanos que están colocados de manera análoga a un balón de fútbol, se sabe que existen un gran número de electrones en la parte exterior de la molécula. Gracias a ellos el orbital molecular en las zonas donde se encuentran los enlaces sencillos es muy grande, pero en la parte donde están los dobles enlaces el OM está menos extendido y existe una mayor movilidad por parte de los electrones.

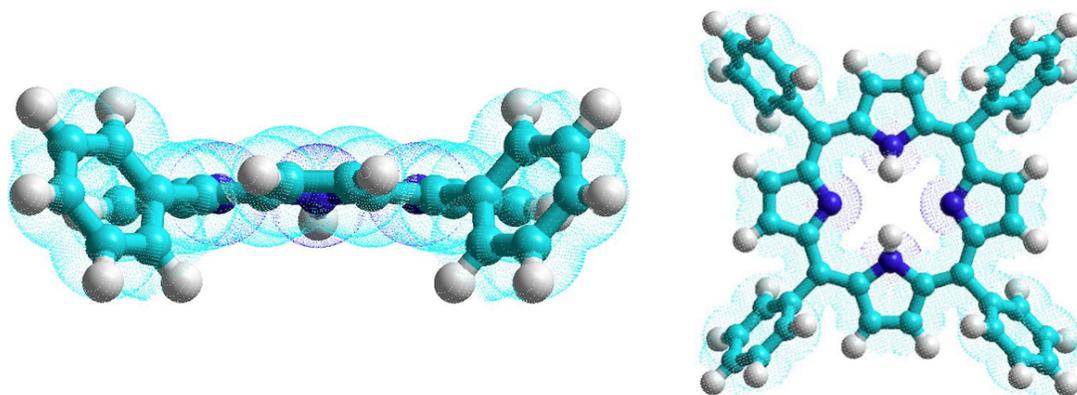


Figura 3.4: Estereograma de una molécula de porfirina presentada en dos vistas diferentes donde se muestra el volumen de los orbitales asociados a cada uno de sus átomos. Los átomos de carbono están representados en color cian, los de Nitrógeno en azul y los de Hidrógeno en blanco. Fuente: estereograma proporcionado por el Dr. Alvarez Zauco.

Los niveles discretos de una molécula C_{60} están solo débilmente ensanchados en el sólido, lo que lleva a un conjunto de bandas esencialmente no traslapantes con una estrecha anchura de alrededor de 0.5 eV. [51] Para un C_{60} sólido sin dopar, la banda h_u de 5 pliegues es el nivel HOMO, y la banda t_{1u} de 3 pliegues es el nivel LUMO vacío, por lo que este sistema es un aislante de bandas. Tomando todo eso en cuenta se entiende el porque los fullerenos son descritos como aceptadores de electrones.

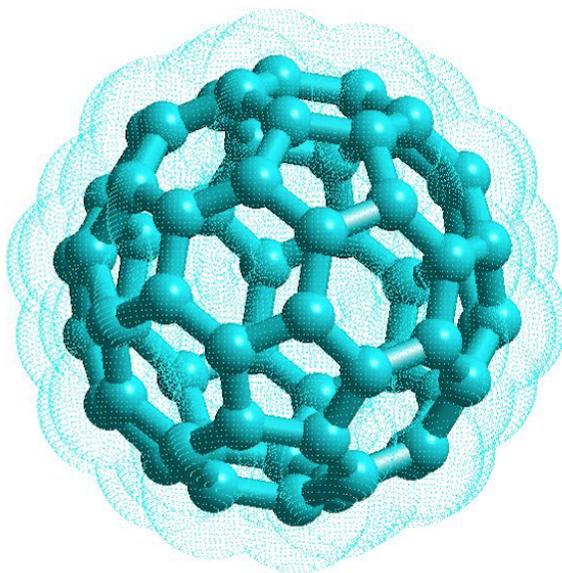


Figura 3.5: Estereograma de una molécula de fullereno C_{60} donde se muestra el volumen de los orbitales asociados a cada uno de sus átomos. Fuente: estereograma proporcionado por el Dr. Alvarez Zauco.

3.1.1. Conductividad comparativa de películas medidas con la mascarilla de electrodos de cobre.

En las figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 se muestran las curvas obtenidas al medir la densidad de corriente en función del campo eléctrico de las PDM, así como de los componentes de los cuales están constituidos; se presentan juntos para que resulte fácil analizar la diferencia entre las monocapas y las multicapas. Dichos resultados se encuentran expresados numéricamente en la tabla 3.3.

Cada curva fue elaborada promediando diez series de mil datos cada una, posteriormente fueron tratados en el programa "Mathematica 12" donde se graficaron y calcularon los errores estadísticos, además de los asociados al equipo y al método de medición, dando como resultado un error de 2 órdenes de magnitud menor a los valores obtenidos. Posteriormente se realizaron las gráficas que se presentan en las siguientes figuras.

Debido al comportamiento que presentan las películas se decidió dividir en dos secciones las mediciones, la primera se realizó cuando las curvas exhiben un comportamiento lineal mientras que la segunda medición se realizó en los primeros intervalos de voltaje, es decir, en la parte donde se induce una diferencia de potencial de 0.5 voltios.

De acuerdo al arreglo experimental utilizado para realizar las mediciones de conductividad, un buen modelo para aproximar la conductividad de las películas es tomar a cada capa como un elemento de un circuito en paralelo [43]. Siguiendo esta idea, se trataron todos los datos obtenidos experimentalmente con este modelo que se representa con la curva color rojo en todas las figuras, al cual se llamó "teórico". Otro modelo aplicado fue el llamado "rápido", este consistió en tomar las medidas finales de conductividad de las PD monocapa y hacer las respectivas operaciones tomando cada conductividad como un elemento de un circuito en paralelo.

Por lo reportado en la tabla 3.3 y lo mostrado en la figura 3.6 se puede observar que el modelo aplicado para cada dato (σ teórica) sigue un comportamiento muy parecido al de la muestra original, distinguiéndose hasta los valores más altos de campo eléctrico. Numéricamente hablando, el valor encontrado para la conductividad medido en su parte lineal, es mayor en un 8.5% al valor medido experimentalmente, por lo que resulta una buena aproximación.

El modelo para aproximar rápidamente las conductividades (σ rápida) se encuentra dentro del orden de magnitud medida experimentalmente, ya que se aleja un 12%, por lo cual resulta una buena aproximación. El modelo "teórico" implica realizar el mismo tratado a los datos de la aproximación que a la muestra original, por lo cual no es factible como técnica rápida de análisis.

Muestras S1	Conductividad lineal	Conductividad inicial	σ teórica	σ rápida
F_1P_1	0.187	0.0287	0.2029	0.1644
F_2P_2	0.160	0.0080	0.1359	0.1197
$F_1P_1F_2$	0.162	0.0208	0.1674	0.1211
$F_1P_1F_2P_2$	0.207	0.0187	0.1773	0.1421

Tabla 3.3: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la serie S1 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas y las unidades de medición son: $[\frac{S}{cm}]$.

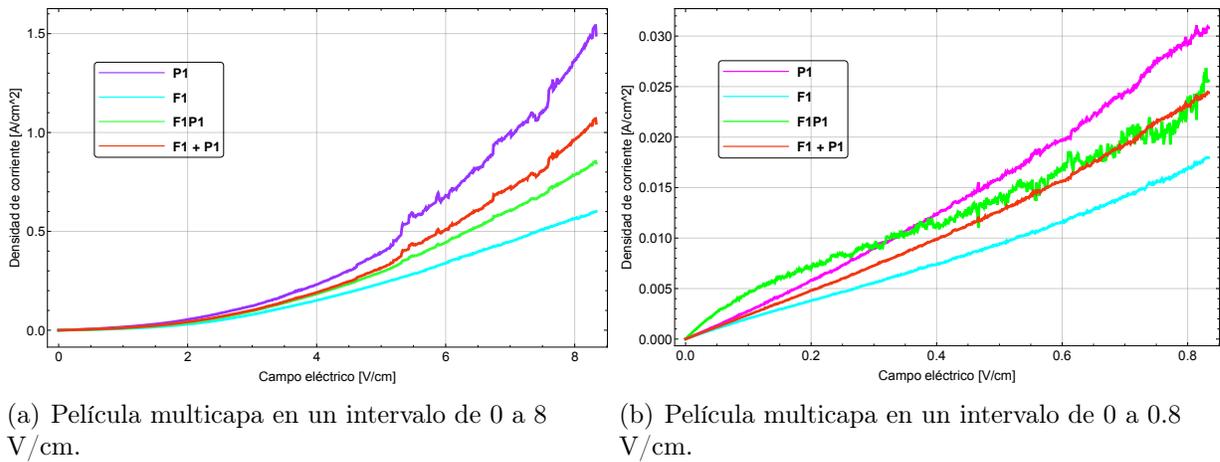


Figura 3.6: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a la muestra multicapa F_1P_1 así como las monocapas de F_1 y P_1 en dos diferentes intervalos de voltaje.

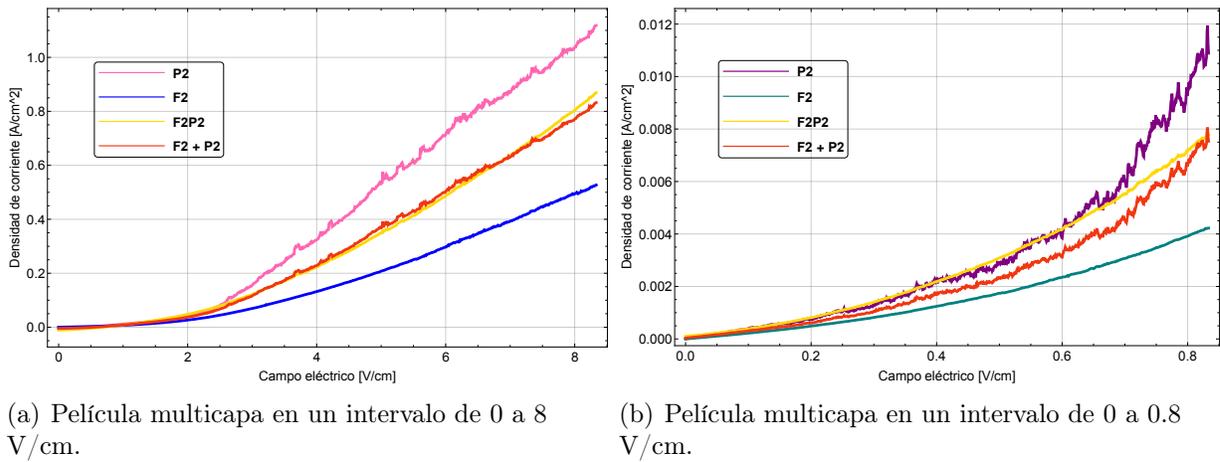


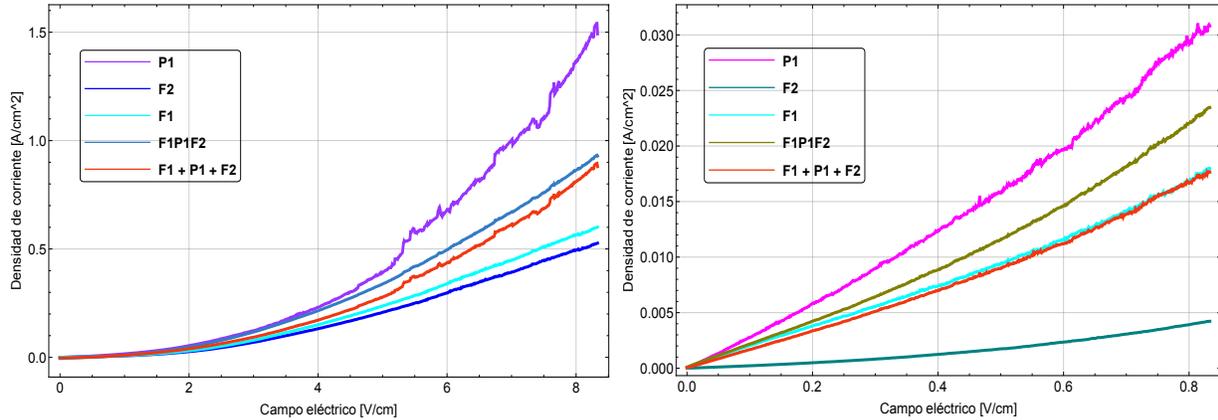
Figura 3.7: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a la muestra multicapa F_2P_2 así como las monocapas de F_2 y P_2 en dos diferentes intervalos de voltaje.

Por lo reportado en la tabla 3.3 y lo mostrado en la figura 3.7 se puede observar que el modelo teórico aplicado para cada dato sigue un comportamiento muy parecido al de la muestra original. Siendo más meticulosos, resulta conveniente dividir en dos los comportamientos presentes en las figuras, el primero sería antes de que las curvas se intersecten y el segundo después de la intersección. En la primera región se observa que los valores de conductividad son mayores en la muestra monocapa de porfirina que en la película multicapa F_2P_2 y a su vez ésta es mayor que la de la monocapa del fullereno, esto se debe a que las cargas superficiales se encuentran llenando los huecos en los orbitales del fullereno, por lo que los valores se ven afectados hasta que pasa un punto de acumulación de electrones libres llenando dichos huecos. En la segunda región los huecos se han llenado por los electrones libres inducidos, por lo que todas las muestras comienzan a exhibir un comportamiento parecido al que tendría cualquier material conductor.

El valor obtenido para la conductividad en su parte lineal es mayor en un 15 % al valor medido por el modelo teórico. En contraste con el modelo para aproximar rápidamente las

conductividades que presenta una diferencia del 25 %, por lo que no resulta una tan buena aproximación como en el caso del la PM anterior que también ésta formada por dos capas.

El modelo teórico de PM de tres capas presenta una conductividad superficial 3 % mayor a los datos experimentales (conductividad lineal) en comparación con el modelo rápido que presenta un valor menor en un 25 %, por lo que se encuentra mucho más alejada de lo deseado. En la figura 3.8 se pueden observar las curvas del modelo teórico y la conductividad lineal, en ellas resulta evidente que la curva teórica siempre se encuentra por de bajo de la asociada a los datos experimentales pero tiene un comportamiento muy similar.

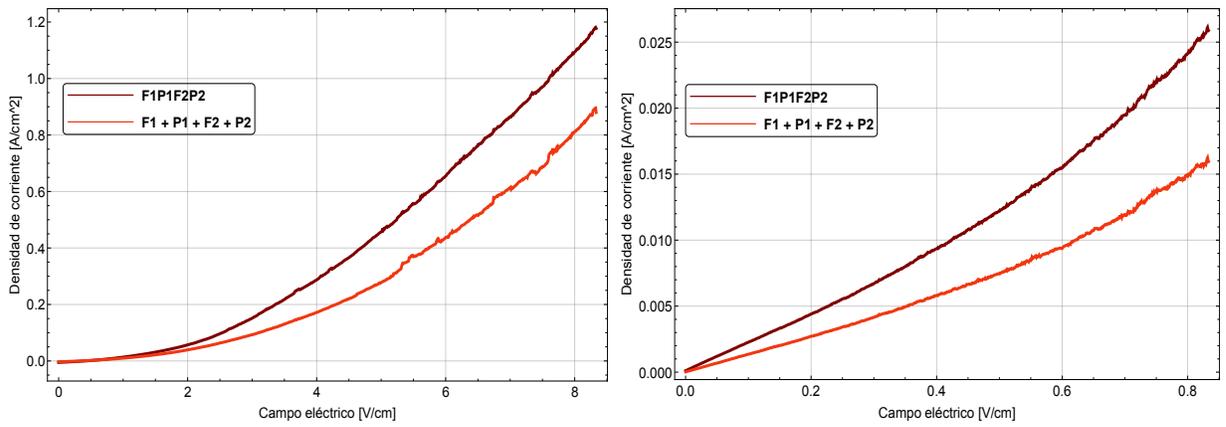


(a) Película multicapa en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.

(b) Película multicapa en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.

Figura 3.8: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a la muestra multicapa $F_1P_1F_2$ en dos diferentes intervalos de voltaje.

Por último, en la figura 3.9 se presentan las curvas relacionadas con la PDM de cuatro capas. Los valores de conductividad superficial teórico y rápido son menores en un 14 % y 31 % respectivamente. El comportamiento de la curva teórica resulta muy diferente respecto a la curva de los datos experimentales en las dos secciones de prueba, ya que en éstas la curva teórica siempre se encuentra por debajo y tiene un crecimiento suave; en la segunda sección de prueba se puede observar un comportamiento más parecido, ya que la curva tiene un crecimiento más pronunciado pero con una pendiente menor. En comparación con las demás aproximaciones realizadas a las PDM, en esta muestra es donde se presenta el mayor intervalo de error para ambos modelos.



(a) Película multicapa en un intervalo de 0 a 8 volts/cm. (b) Película multicapa en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.

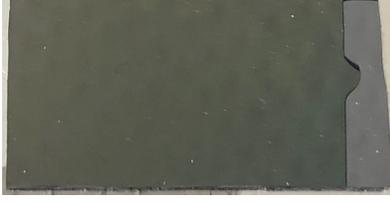
Figura 3.9: Conductividad asociada a la película multicapa $F_1P_1F_2P_2$ en dos diferentes intervalos de voltaje, por simplicidad solo se muestran el valor teórico y experimental.

Gracias a lo analizado anteriormente es posible hacer la suposición de que tanto el modelo teórico como el modelo rápido son más certeros para PD con un espesor menor, ya que las mayores discrepancias sucedieron en las muestras $F_1P_1F_2P_2$ y F_2P_2 , las cuales según lo mostrado en la tabla 3.1 son las que cuentan con mayor espesor. Aunque ambos modelos son sencillos, estos sirven de ejemplo mostrando que a veces menos es más, ya que en todas las figuras de la sección 3.1.1 el modelo teórico se encuentra muy cercano al comportamiento real de las muestras y por tanto esto puede proporcionar buenas aproximaciones.

La conductividad superficial de las muestras se mantuvo en totalidad dentro de los intervalos reportados y se presenta una mejora para la película $F_1P_1F_2$. 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.

3.2. Películas delgadas S2

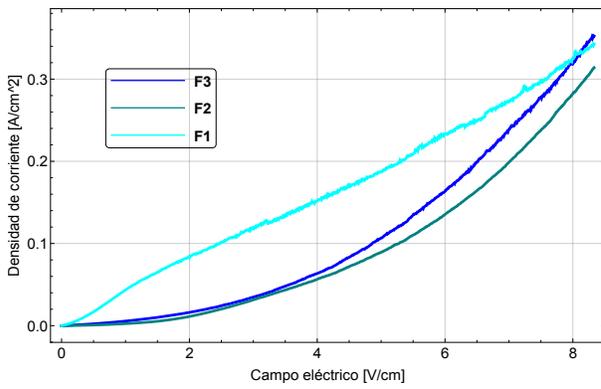
En las fotografías 3.2 se muestran los depósitos de fullereno y porfirina obtenidos sobre Si.

Muestra	Si	Muestra	Si
F_1		P_1	
F_2		P_2	
F_3		F_1P_1	
$F_2P_2F_3$		$F_1P_1F_2P_2$	
$F_1P_1F_2P_2F_3$			

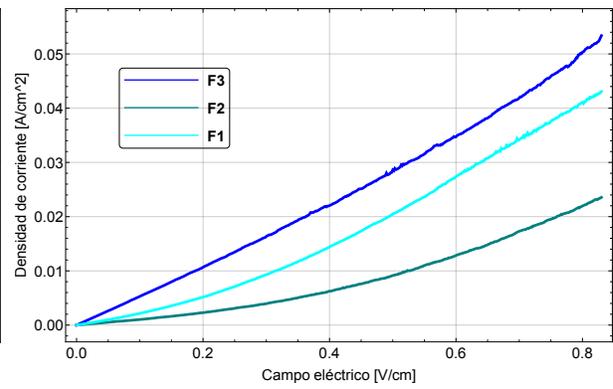
Fotografías 3.2: Películas delgadas monocapa y multicapa de la serie S2 en distintos sustratos.

En la figura 3.10 se muestran los resultados de la conductividad de las películas monocapa y multicapa en los intervalos 0-0.5 y 0-5 volts. Estas películas fueron las primeras en ser medidas y hasta realizar el análisis resultó evidente que era necesario hacer un refinamiento en el intervalo 0-0.5 para entender a profundidad el fenómeno estudiado.

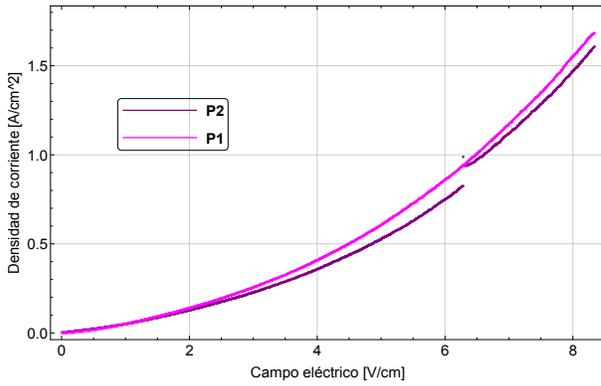
Debido al espesor de las películas identificadas como P_1 y P_2 fue necesario consultar la literatura, así como realizar pruebas al Si (100) para comprobar que no se estaba midiendo el Si en vez de las porfirinas. Estas pruebas están reportadas en el apéndice B.2 y dan soporte a la teoría de que la interacción entre las porfirinas y el cobre rige el comportamiento del fenómeno.



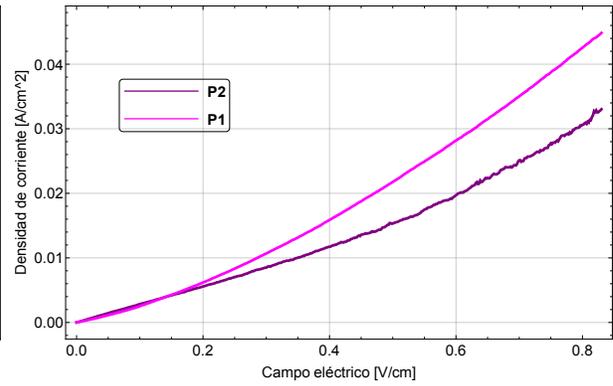
(a) Muestras monocapa de Fullenereno en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.



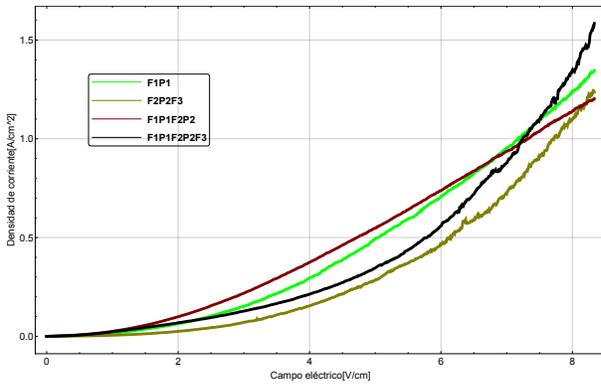
(b) Muestras monocapa de Fullenereno en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.



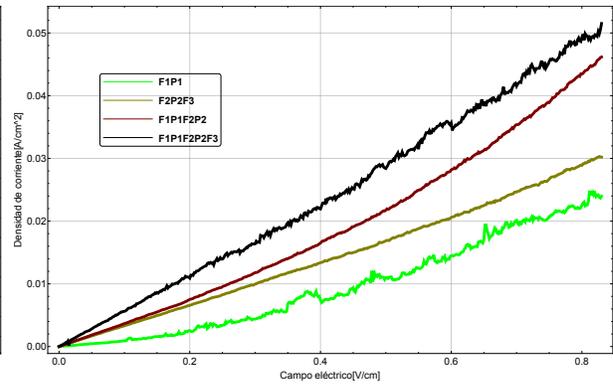
(c) Muestras monocapa de Porfirina en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.



(d) Muestras monocapa de Porfirina en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.



(e) Muestras multicapa de Fullenereno y Porfirina en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.



(f) Muestras multicapa de Fullenereno y Porfirina en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.

Figura 3.10: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a las muestras monocapa y multicapa de Fullenereno y Porfirina para diferentes intervalos de voltaje.

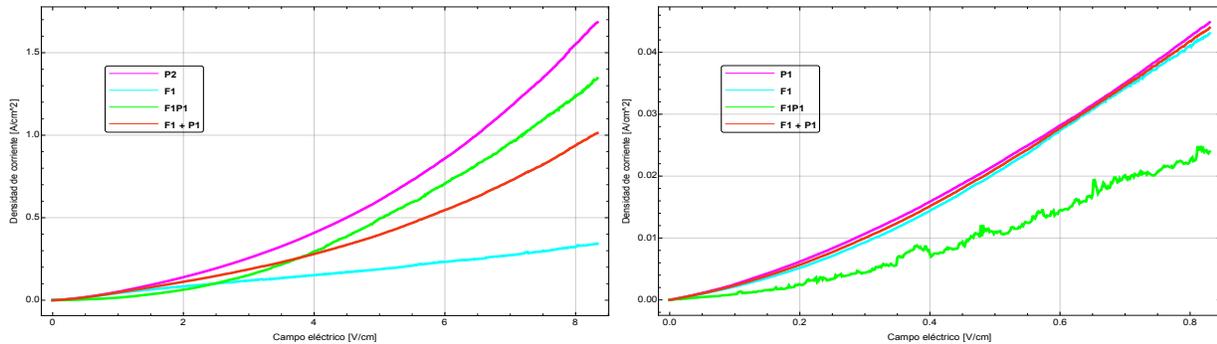
3.2.1. Conductividad comparativa de películas medidas sin la máscara de electrodos de cobre.

En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos al medir la densidad de corriente en función del campo eléctrico de las películas delgadas multicapa, así como de los compuestos de manera individual de los cuales está constituida. Adicionalmente se presentan las curvas correspondientes al modelo teórico junto con los resultados numéricos asociados a la conductividad superficial de todas las muestras, esto se encuentra expresado en la tabla 3.4. Las conductividades fueron calculadas en la parte lineal de cada una de las gráficas.

Muestras S2	Conductividad lineal	Conductividad inicial	σ teórica	σ rápida
F_1P_1	0.2723	0.0305	0.1711	0.2252
$F_2P_2F_3$	0.3335	0.0358	0.1427	0.2075
$F_1P_1F_2P_2$	0.2011	0.0539	0.1755	0.2044
$F_1P_1F_2P_2F_3$	0.4112	0.0611	0.1540	0.1796

Tabla 3.4: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la serie S2 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas. Las unidades de medición son $[\frac{S}{cm}]$.

Como puede observarse en la figura 3.11 se presentan los datos obtenidos de la PM de dos capas, donde es importante marcar que las curvas asociadas al modelo teórico difieren con respecto a las curvas ligadas a los datos experimentales. En estas gráficas se ve claramente que existe un punto de intersección localizado cerca de los $4[\frac{V}{cm}]$, donde las curvas analizadas se cruzan, a partir de este punto la curva de los datos experimentales se encuentra por arriba de la que representa el modelo teórico. Respecto a la conductividad superficial resulta evidente que tanto el modelo teórico como el modelo rápido deben tener un valor menor al obtenido experimentalmente, al realizar los cálculos se comprobó lo mencionado, obteniendo valores inferiores un 37 % para el modelo teórico como un 17 % para el modelo rápido, (ver tabla 3.4).



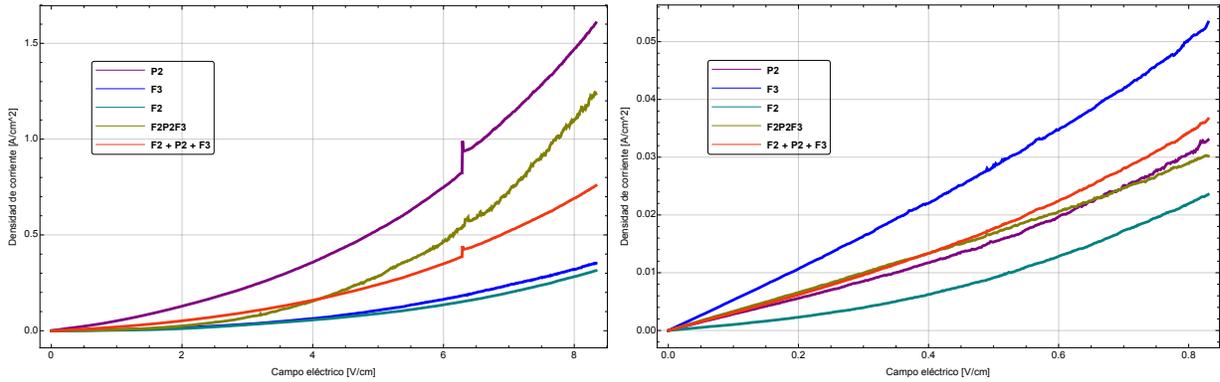
(a) Película multicapa en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.

(b) Película multicapa en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.

Figura 3.11: Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a la muestra multicapa F_1P_1 en dos diferentes intervalos de voltaje.

La curvas mostradas en la figura 3.12 muestran los datos obtenidos experimental y teóricamente de la PDM de tres capas, donde el comportamiento de la curva teórica es muy parecida a la de la muestra original en los primeros intervalos de medición, en el intervalo más grande se ve que la curva original se aleja y tiene un crecimiento mucho mayor. Esto repercute en los datos

calculados de la conductividad donde los valores teóricos y rápidos se encuentran por debajo del original un 53 % y 38 % respectivamente.

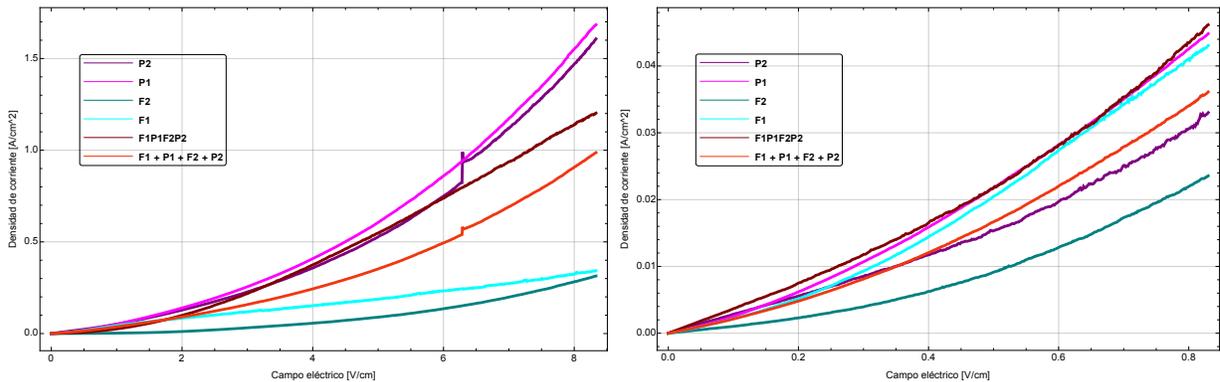


(a) Película multicapa en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.

(b) Película multicapa en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.

Figura 3.12: Conductividad asociada a la película multicapa $F_2P_2F_3$ para tres diferentes intervalos de voltaje.

Por otro lado, las curvas presentes en la figura 3.13 son las asociadas a la PM de cuatro capas. Los valores encontrados debido a dichas curvas son muy gratos, ya que a diferencia de los datos de conductividad reportados anteriormente, los valores se encuentran mucho más cerca del valor obtenido experimentalmente. El valor obtenido del modelo teórico se encuentra 13 % por debajo en contraste al valor de modelo rápido que se encuentra un 2 % por arriba.



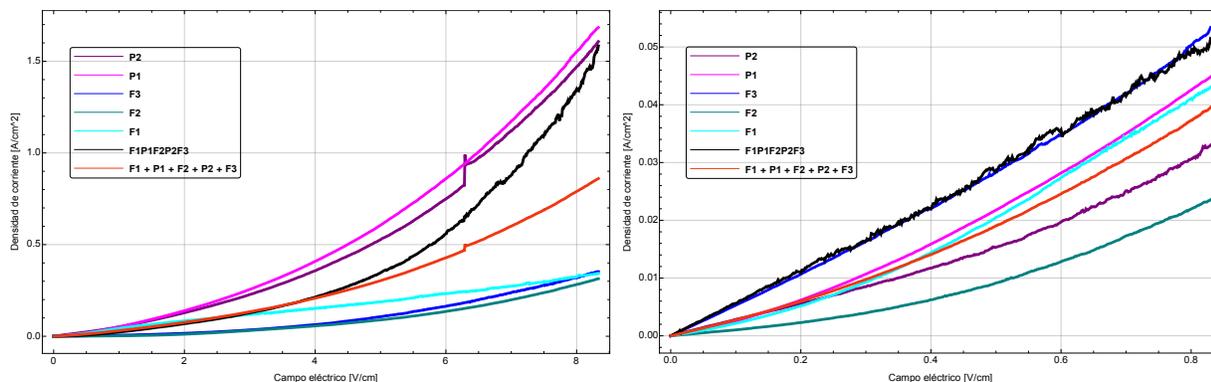
(a) Película multicapa en un intervalo de 0 a 8 volts/cm.

(b) Película multicapa en un intervalo de 0 a 0.8 volts/cm.

Figura 3.13: Conductividad asociada a la película multicapa $F_1P_1F_2P_2$ para tres diferentes intervalos de voltaje.

Los últimos datos a analizar son los asociados a la PDM de cinco capas, las curvas de dichos datos se encuentran en la figura 3.14 donde se puede observar que las curvas del modelo teórico como las de la muestra original son muy similares en el intervalo de $0-0.8 \frac{V}{cm}$, mientras que en el intervalo de $0-8 \frac{V}{cm}$ se encuentra una diferencia marcada debido a un crecimiento repentino de la curva asociada a la curva original. Con respecto a la conductividad, aún cuando los datos

obtenidos de los modelos tienen el mismo orden de magnitud que el de la muestra, los valores son mucho menores numéricamente, esto representado porcentualmente es un 63 % menor en el caso teórico y un 56 % en el caso rápido.



(a) Película multicapa en un intervalo de voltaje de 0 a 8 volts/cm. (b) Película multicapa en un intervalo de voltaje de 0 a 0.8 volts/cm.

Figura 3.14: Conductividad asociada a la película multicapa $F_1P_1F_2P_2F_3$ para dos diferentes intervalos de voltaje.

Con todos los datos analizados anteriormente y con los datos de la tabla 3.2, puede observarse que el modelo aproxima razonablemente en el caso de las serie S1, en este caso es aplicable hasta llegar a cuatro capas, despues de eso la aproximación se aleja de los valores reales por más del 50 %.

Los datos de conductividad de la película de cinco capas nos llevan a suponer que existe una aportación importante debida al espacio de bulto, razón por la cual los datos experimentales difieren tanto del modelo teórico, ya que para el caso de películas multicapa es como si éste solo tomó en cuenta las aportaciones de la región superficial. En [52] reportan que para la medición de PD la corriente principalmente fluirá a través de tres regiones, el estado superficial, el espacio superficial y el estado de bulto. Si el espacio de prueba (separación entre los electrodos) es menor que el espesor del espacio superficial, la corriente medida se derivará principalmente de la región superficial, lo que puede disminuir la contribución de bulto y por tanto disminuir los valores medidos de conductividad, esto puede observarse en la figura 3.15.

Se guardó especial cuidado en mantener las muestras bajo condiciones de vacío y obscuridad, durante diferentes etapas de manejo y caracterización, pero para realizar las mediciones estos requerimientos no fueron posibles de lograr. Sin embargo, se considera 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 a la importancia de los efectos en la interfase electrodo/muestra, existen diferencias substanciales entre los comportamientos ocurrientes entre diferentes muestras. Por lo tanto, ello indica que el arreglo multicapa de estas películas es responsable de algunos fenómenos de interfase que contribuyen a las variaciones de la conductividad. En particular, resulta

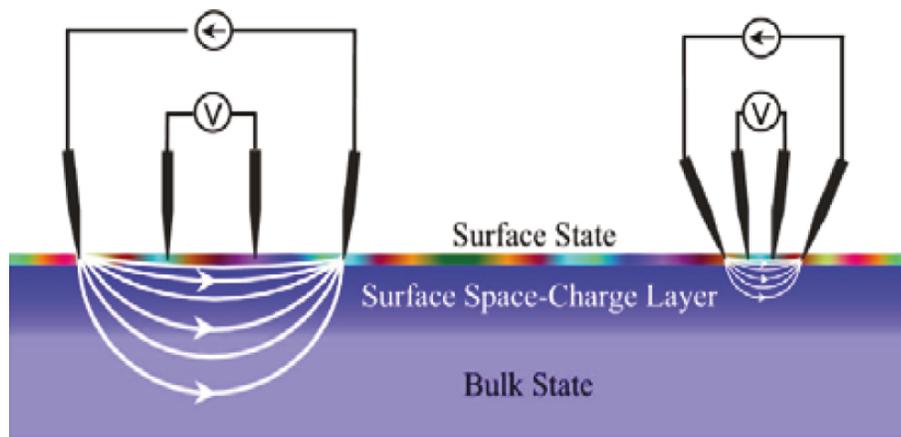


Figura 3.15: Se muestra el flujo de corriente a través de un semiconductor en una muestra donde el espacio de prueba es mayor al espesor de la película (a) y menor (b). [52]

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.

3.2.2. Fenómenos presentes en la interacción Fullerenos-Porfirina

Para explicar los mecanismos de conducción y entender el proceso de circulación de las cargas en la interfase fullerenos-porfirina resulta útil apoyarse en la figura 3.16, donde se muestra un esquema de la unión entre un fullereno C_{60} y una porfirina. Se sabe que la atracción de la curva superficial π del fullereno y el centro de la superficie plana π de la porfirina son los responsables de que suceda la interacción, esto es posible ya que el acercamiento de 2.75 Å del átomo de carbono del fullereno al centro de la región plana de la porfirina es notablemente más chico que la separación de la interacción π - π .

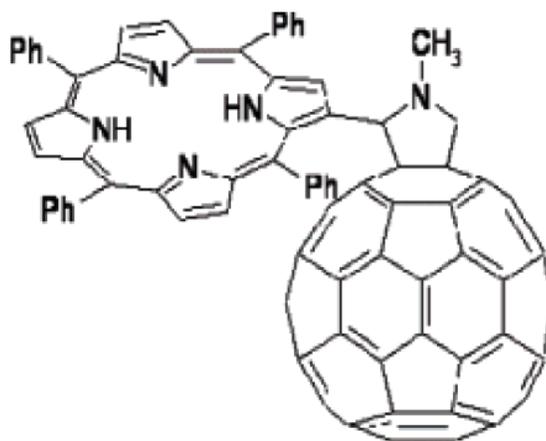


Figura 3.16: Acercamiento de un fullereno al centro de la porfirina en una estructura cristalina. [53]

En la gran mayoría de las estructuras, la unión de los anillos de enlace doble 6:6 del fullereno

se encuentran más cercanos del plano de la porfirina que los anillos de enlace sencillos 6:5. Estos se encuentran centrados sobre la parte electropositiva de la porfirina con la distancia más cercana de fullereno-porfirina de 2.6-3.0 Å. Los átomos N de porfirina ricos en electrones son colocados sobre regiones de potencial electrostático positivo cerca de los centros de los anillos de fullereno, ver figura 3.17. En las porfirinas las fuerzas de dispersión crean la atracción fundamental y fuerzas electrostáticas más débiles controlan la orientación mutua. [54]

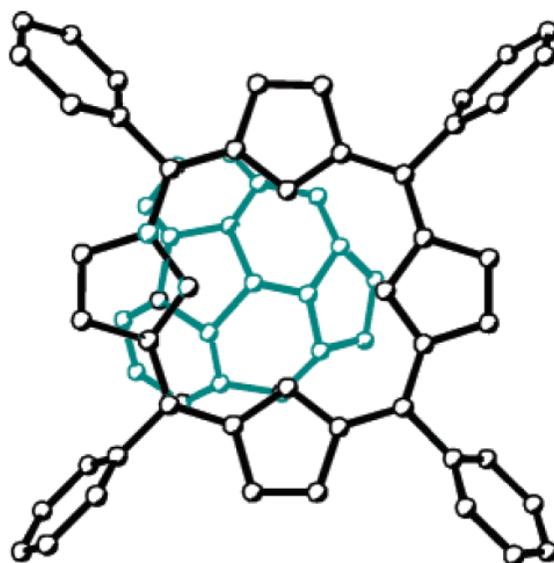


Figura 3.17: Orientación de la unión de los anillos 6:6 del fullereno C_{60} (verde) por debajo el plano de porfirina (negro). [53]

Se espera que los fullerenos sean aceptadores de electrones en un complejo de transferencia de carga, pero a nivel local, un enlace fullereno específico puede donar densidad de electrones al centro positivo de una porfirina. La dificultad de definir la energía de la interacción y la dirección del flujo general de electrones surge de las magnitudes relativamente pequeñas de los componentes electrostáticos y los enlaces covalentes.

3.3. Caracterización de la luz y barrera Schottky

La última parte del experimento consistió en realizar medidas de fotoconductividad a las muestras de la serie S2. Con un espectrofotómetro "Ocean Optics USB4000-XR1-ES" se realizaron las mediciones siguiendo el esquema experimental mostrado previamente en la figura 2.5, obteniendo los espectros presentados en la figura 3.18 cuyos picos se encuentran en la tabla 3.5. Estas mediciones se realizaron en oscuridad y sin tomar en cuenta la potencia del láser, ya que lo que se busca es caracterizar las fuentes de iluminación, y la sensibilidad del equipo no es la adecuada para ello.

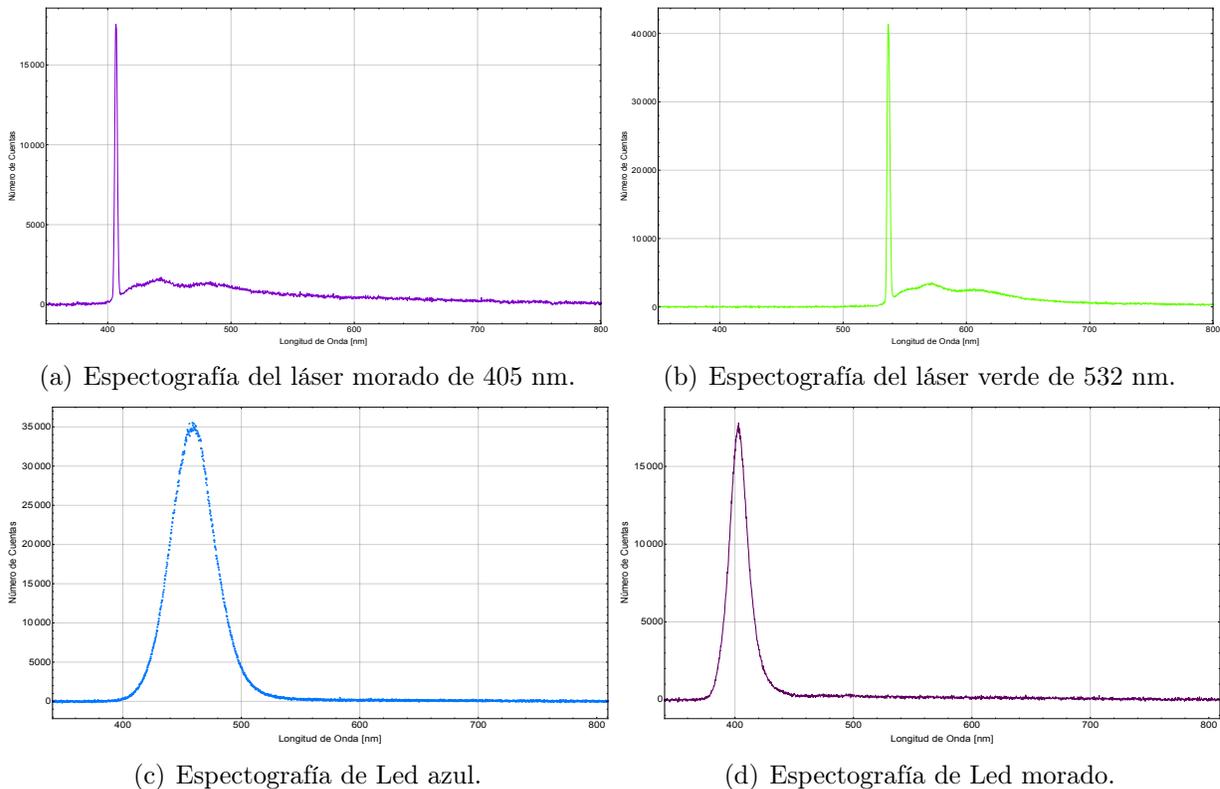


Figura 3.18: Espectrografía de los lasers y leds utilizados en el experimento. Fuente: elaboración propia con base en los resultados experimentales.

Fuente	Máximo Asociado [nm]
Laser morado	406.630
Led azul	458.807
Laser verde	532.520
Led morado	403.094
Led verde	520.647
Led naranja	616.600

Tabla 3.5: Máximos de intensidad asociados a una longitud de onda. Fuente: elaboración propia con base en los datos experimentales.

Posteriormente con el equipo "LabMaster Ultim, coherente versión 2.35" se realizó la medi-

ción de potencia tomando un total de 10 medidas por muestra y posteriormente promediándolas, todo esto siguiendo el esquema mostrado previamente en la figura 2.6. Con esta información y de la ecuación 1.4 se calculó en número de fotones con los que se irradiaron las muestras S2, con todos estos datos se elaboró la tabla 3.6.

Fuente	Irradiancia $\left[\frac{mW}{cm^2}\right]$	No. Fotones
Laser morado	15.5000	$3.166x10^{16}$
Led morado	0.00950	$1.936x10^{13}$
Led azul	0.07520	$1.736x10^{14}$
Laser verde	1.47000	$3.935x10^{15}$
Led verde	0.11230	$2.517x10^{14}$
Led naranja	0.00914	$7.127x10^{13}$

Tabla 3.6: Potencia de las diferentes longitudes de onda con un error máximo asociado del 2.0 %, así como el número de fotones sobre cm^2 por segundo que llegan a la superficie de las películas delgadas. Fuente: elaboración propia con base en los datos experimentales.

Finalmente con la ecuación 1.7 se calculó la barrera Schottky entre la superficie de las películas y los electrodos de cobre, variando ésta dependiendo de la capa superficial, se calcula conociendo la función de trabajo del cobre (4.7 eV) y la afinidad electrónica de la capa superficial de la película. Estos datos se presentan en la tabla 3.7.

Barrera Schottky Φ_B [eV]	Función de trabajo (W) [eV]	Afinidad eléctrica (E_{ea}) [eV]
Barrera Cobre-Silicio 3.32	Cobre 4.7 [55]	Silicio 1.38 [55]
Barrera Cobre-Fullereno 2.1	Cobre 4.7	Fullereno 2.6 [56]
Barrera Cobre-Porfirina 3	Cobre 4.7	Porfirina 1.7 [57]

Tabla 3.7: Barrera Schottky para los diferentes materiales utilizados.

3.4. Fotoconductividad de la serie S1

Por último, en las siguientes figuras se presentan los resultados de fotoconductividad de las películas monocapa de la serie S1 de fullereno C_{60} y TPP, en ellas se muestra una comparación respecto a la medición en oscuridad total y la misma muestra sometida a distintos tipos de luz previamente caracterizada y las cuales están reportadas en la tabla 3.6. Al igual que en las medidas de conductividad previamente presentadas, en esta parte se decidió tomar un refinamiento extra, el cual fue a un voltaje de 0.5 V, ya que los valores obtenidos al irradiarse las muestras son mucho mayores a los obtenidos en oscuridad, por lo que es necesario obtener datos más detallados del fenómeno. Estas mediciones se realizaron en un cuarto oscuro para garantizar que no entrara ningún tipo de luz ajena, adicionalmente se utilizó una fuente de voltaje para disminuir la variación de la emisión de fotones a lo largo de las mediciones. Los datos fueron obtenidos en el siguiente orden, primero se obtuvo la medida de conductividad de la muestra en total oscuridad, posteriormente se colocó la fuente de luz perpendicular a una distancia establecida y se encendió, las mediciones comenzaron hasta que la fuente se estabilizó.

Al terminar la mediciones se conectó a tierra la muestra y se reinició el procedimiento, esto se hizo con cada una de las muestras y con todas las fuentes de luz.

Para garantizar que no existia algún tipo de luz ajena que pudiera afectar significativamente los datos, se utilizó el sensor óptico del equipo "LabMaster Ultra" para medir la oscuridad antes y después de las mediciones, los resultados obtenidos por el equipo fueron medidas del orden de 100 nW , las cuales son de tres a seis órdenes de magnitud menor a las fuentes de luz utilizadas, por lo que se puede garantizar que las medidas de fotoconductividad son correctas.

Dichas mediciones se realizaron unicamente a las películas delgadas cuyo sustrato es de silicio (100) y fueron realizadas en el orden que están presentados los resultados. Únicamente se presentan los datos que corresponden a la iluminación del láser morado y verde, así como el led azul, ya que de las fuentes de iluminación utilizadas son las más cercanas a los picos de absorción dentro del visible de la porfirina y fullereno con base en la figura 2.8.

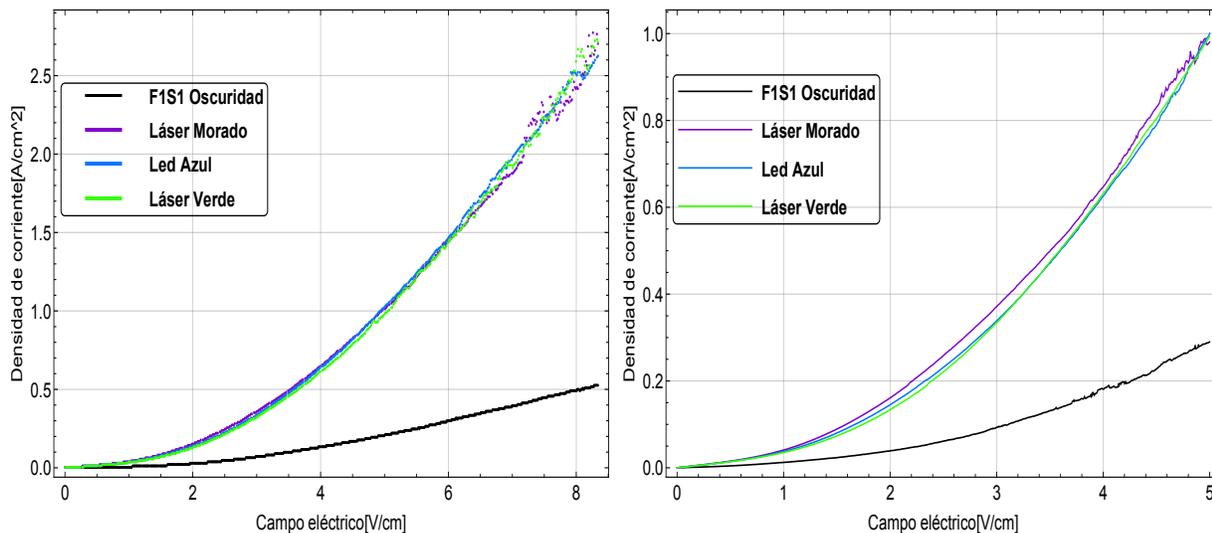
En la figura 3.19 y la tabla 3.8 se presentan los resultados obtenidos de la muestra de fullereno C_{60} de la película identificada como F_1 de la serie S1. En ella se muestran los datos comparativos en cuatro intervalos de voltaje y diferentes fuentes luminosas.

Muestra	Fuente	Conductividad [$\frac{S}{cm}$]
F_1	Oscuridad	0.0299
F_1	Láser morado	0.1083
F_1	Led azul	0.0971
F_1	Láser verde	0.0859

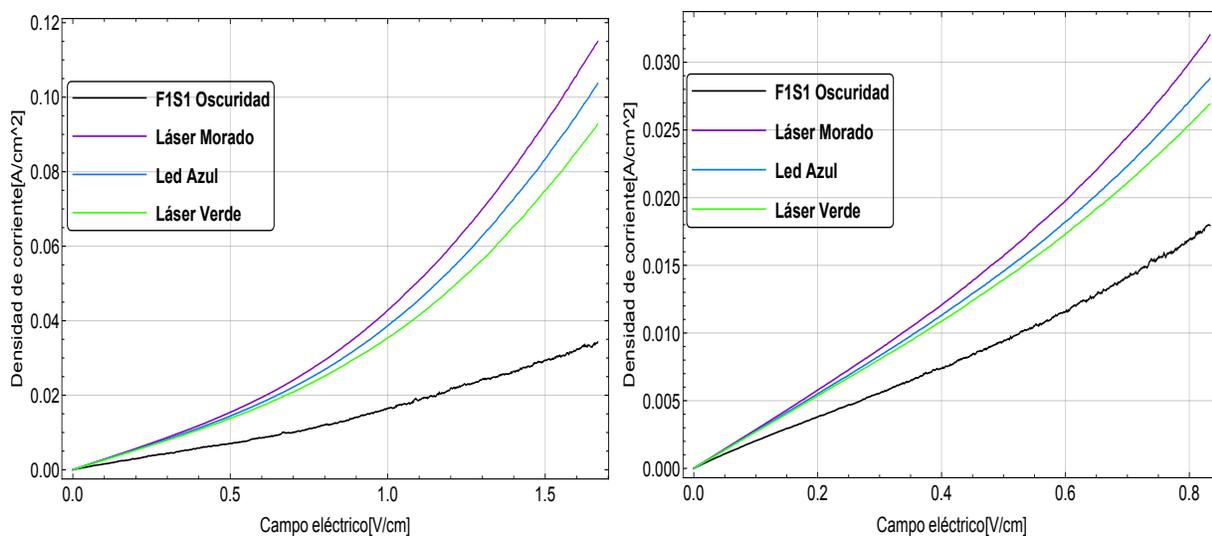
Tabla 3.8: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la muestra F_1 de la serie S1 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas.

Al analizar las curvas presentes en la figura 3.19 se observa un comportamiento muy claro, las curvas nunca se cruzan. La curva morada que representa la muestra iluminada por el láser morado siempre se encuentra por arriba de todas las demás, pero nunca se encuentra alejada de las curvas que representan a la muestra iluminada por otras fuentes de luz, esto sucede incluso hasta el nivel más alto de diferencia de potencial inducido. Visualmente es muy clara la diferencia entre los resultados de conductividad entre la muestra iluminada por las fuentes de luz y la muestra en oscuridad, en el caso más marcado es de más del triple en el láser morado, seguido por el valor del led azul y luego el laser verde. La parte interesante es que no existe mucha diferencia entre los resultados de la muestra iluminada por la fuente morada y la fuente azul, aún cuando existen tres ordenes de magnitud de diferencia en la potencia. Una buena idea para justificar esto es recordar que la fuente de iluminación azul se trata de un led, y aunque ésta tiene su pico en 460 nm, su amplitud es de cerca de 100 nm, por lo que esta luz tiene un espectro de emisión mucho más grande que el de los láseres utilizados y la muestra es un fullereno C_{60} , que según lo reportado por [1], los picos de absorción más altos se encuentran en el UV seguidos de uno en 476 nm, el cual está dentro del rango de emisión del led. La curva verde se encuentra por debajo de la curva azul pero la potencia del láser verde comparada con la del led azul es mayor en dos órdenes de magnitud y la longitud de onda del mismo se encuentra relativamente alejado del último espectro de absorción del fullereno (570nm) por lo que se puede suponer que

ambos láseres suplen el encontrarse en el intervalo de absorción de longitud de onda preferido con potencia.



(a) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 8 volts/cm de la muestra F_1 de la serie S1. (b) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 5 volts/cm de la muestra F_1 de la serie S1.



(c) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 1.6 volts/cm de la muestra F_1 de la serie S1. (d) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 0.8 volts/cm de la muestra F_1 de la serie S1.

Figura 3.19: Se presentan los datos obtenidos de las respuestas de la película delgada de fullereno C_{60} identificada como F_1 a la irradiación de tres diferentes fuentes utilizando el equipo Keihley 6487 con el método de dos puntas.

En la figura 3.20 y la tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos de la segunda muestra de fullereno C_{60} de la película identificada como F_2 de la serie S1. En ella se muestran los datos comparativos en cuatro intervalos de voltaje y diferentes fuentes luminosas.

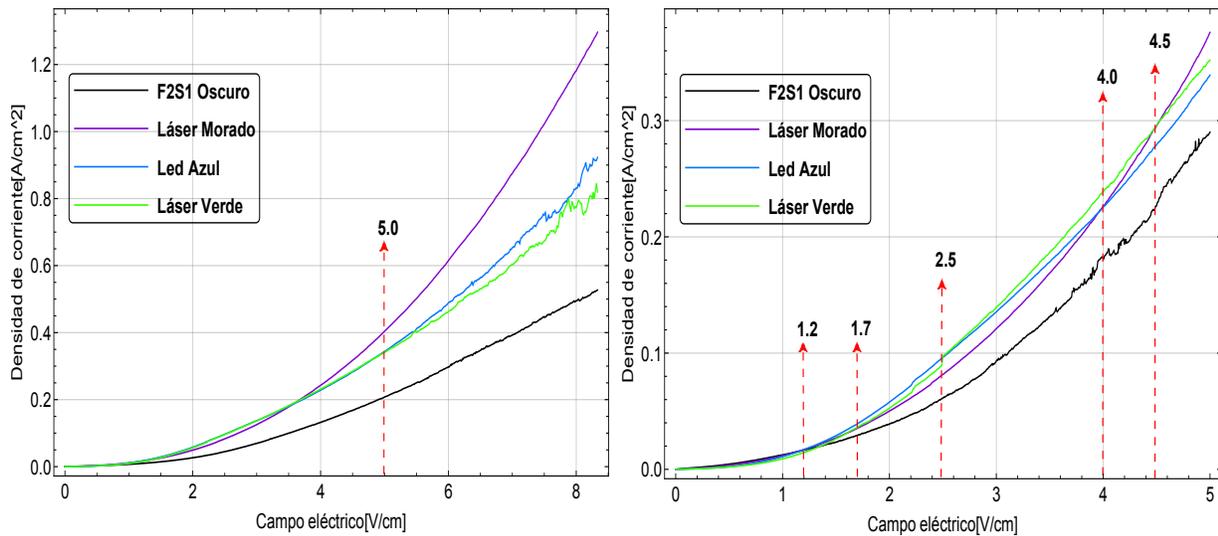
Muestra	Fuente	Conductividad [$\frac{S}{cm}$]
F_2	Oscuridad	0.0447
F_2	Láser morado	0.1239
F_2	Led azul	0.0948
F_2	Láser verde	0.0835

Tabla 3.9: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la muestra F_2 serie S2 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas.

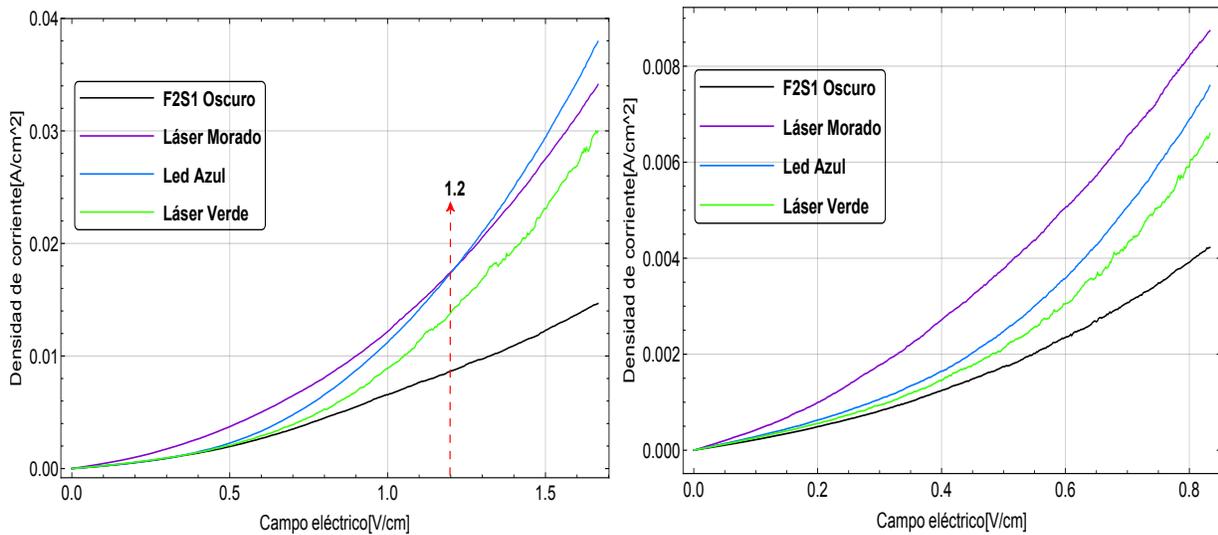
En comparación con los resultados exhibidos de la muestra anterior, estas curvas presentan un comportamiento muy diferente para cada una de las fuentes luminosas. La curva morada se encuentra por arriba de las demás en el primer intervalo de medición hasta que intersecta con la curva azul aproximadamente en el valor $1.2 \frac{V}{cm}$, a partir de ahí se coloca por debajo de la curva azul y por debajo de la curva verde en el valor $1.7 \frac{V}{cm}$ hasta llegar a una segunda intersección en los valores 4 y $4.5 \frac{V}{cm}$ con las curvas azul y verde respectivamente; desde ese valor, la curva morada se coloca por arriba de las demás hasta alcanzar la diferencia de potencial máxima medida. Estos datos son indicadores del fenómeno de almacenamiento de cargas que sucede antes de que se presente el comportamiento lineal; la curva de almacenamiento que representa al material iluminado con la fuente morada es la que tiene la curva más larga, ya que esta comienza a presentar el comportamiento lineal hasta el valor de $4.5 \frac{V}{cm}$, esto sugiere que la energía que se suministra no sólo se utiliza para hacer cambiar a los electrones de la banda de valencia a la de conducción, sino que además aparecen algunos mecanismos de disipación.

La curva azul se encuentra por arriba de la verde hasta alcanzar un valor de $2.5 \frac{V}{cm}$, desde ahí las curvas cambian de posición hasta llegar a un valor de $4.5 \frac{V}{cm}$ desde donde las curvas vuelven a sus órdenes originales, manteniendo siempre al final a la curva negra. La curva que presenta un comportamiento lineal antes que las otras es la verde, eso indica que para hacer un cambio de bandas más rápido en este material se necesita suministrar menos energía para que ésta se utilice principalmente en el cambio de bandas y no se disipe.

Al igual que en todas las muestras, la conductividad se midió en la parte lineal, obteniendo valores respecto al valor en oscuridad de poco menos del triple para el láser morado, y prácticamente del doble para el láser verde y poco más del doble para el led azul. Al igual que en los resultados de la muestra anterior, los valores de la conductividad al excitar la muestra con una fuente de luz son mucho mayores que los obtenidos en oscuridad. Es necesario recordar que esta película es de poco menos del triple del espesor comparada con la otra muestra de fullereno, razón por la cual podría justificarse la fluctuación en las curvas.



(a) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 8 volts/cm de la muestra F_2 de la serie S1. (b) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 5 volts/cm de la muestra F_2 de la serie S1.



(c) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 1.6 volts/cm de la muestra F_2 de la serie S1. (d) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 0.8 volts/cm de la muestra F_2 de la serie S1.

Figura 3.20: Se presentan los datos obtenidos de las respuestas de la película delgada de fullereno C_{60} identificada como F_2 a la irradiación de tres diferentes fuentes utilizando el equipo Keihley 6487 con el método de dos puntas.

En la figura 3.21 y la tabla 3.10 se reportan los resultados obtenidos de la primera muestra de porfirina TPP de la película identificada como P_1 de la serie S1. Al igual que en todas las muestras, se presentan los datos comparativos en cuatro intervalos de voltaje y diferentes fuentes luminosas.

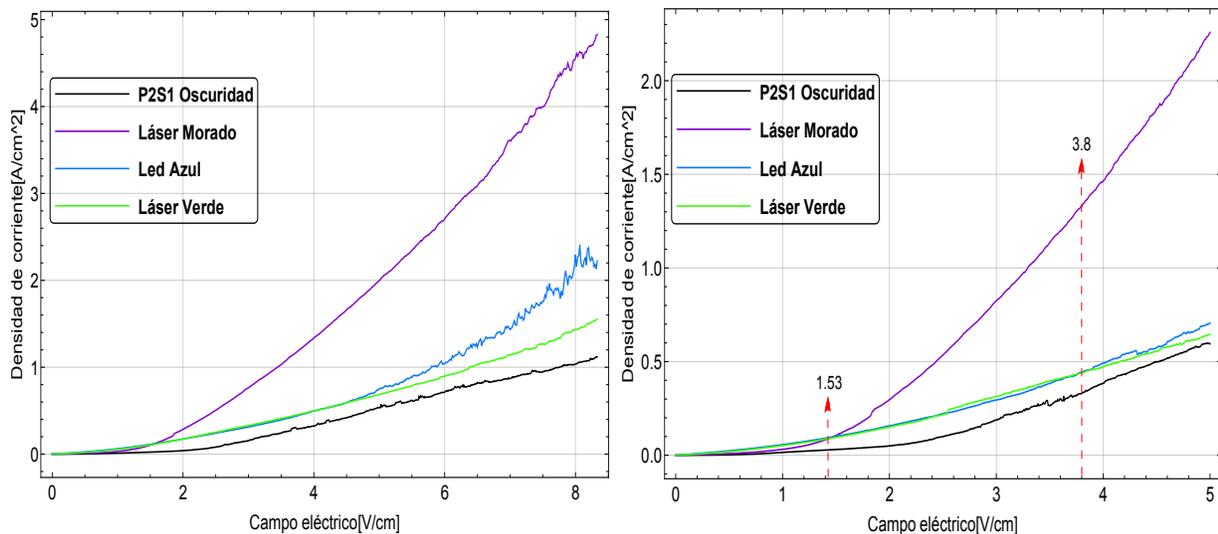
Muestra	Fuente	Conductividad [$\frac{S}{cm}$]
P_1	Oscuridad	0.205
P_1	Láser morado	0.909
P_1	Led azul	0.443
P_1	Láser verde	0.264

Tabla 3.10: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la muestra P_1 de la serie S1 utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas.

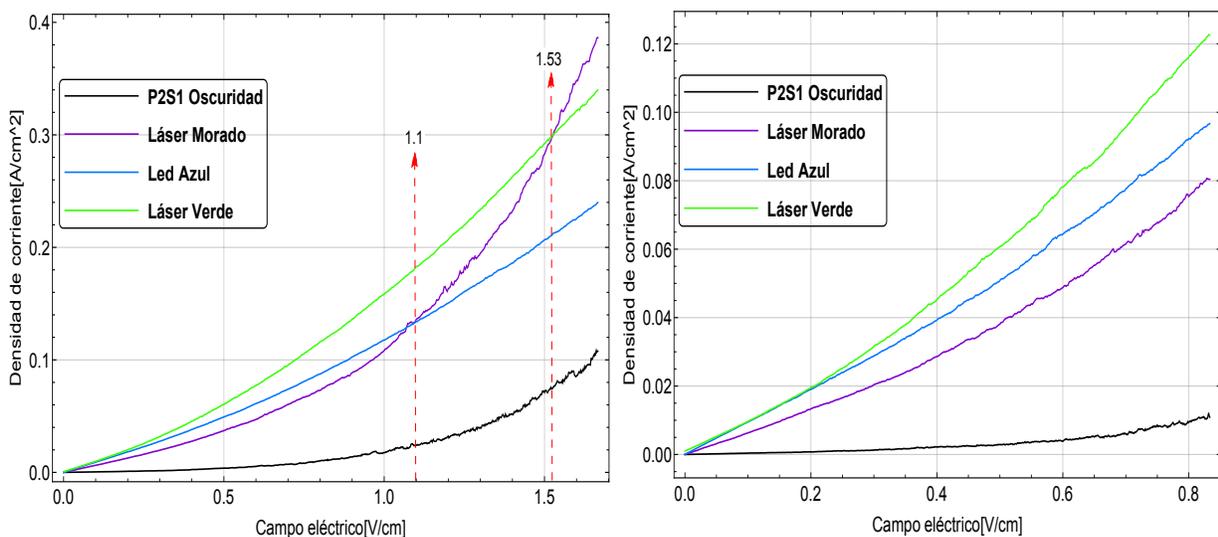
Las curvas presentes en la figura 3.21 exhiben un comportamiento muy interesante que vale la pena describir de manera individual. En el primer intervalo de medición ($0-0.8 \frac{V}{cm}$) la curva azul superó a todas por mucho mientras que las curvas morada y verde parecen exhibir el mismo comportamiento inicial, todas estas siempre serán mayores que la curva negra que representa los valores de la muestra medidos en oscuridad. En el segundo intervalo de medición se observa la primera intersección, ésta ocurre entre las curvas morada y verde poco antes del valor $1.5 \frac{V}{cm}$, las demás curvas permanecen con el mismo comportamiento mostrado de manera inicial en el primer intervalo. El tercer intervalo nos permite observar las dos únicas intersecciones que ocurren en las curvas de estas muestras, la primera entre la curva verde y morada reportada más a detalle en el segundo intervalo y la intersección entre la curva morada y azul en el valor $1.8 \frac{V}{cm}$, a partir de ahí la curva morada se coloca por arriba de las demás hasta el máximo valor de diferencia de potencial inducido.

Respecto a la conductividad, la muestra no presenta ninguna sorpresa, ya que es de esperarse que la porfirina sea una molécula que absorba la luz, debido a que ese es su papel al formar clorofila en las células. El valor más grande es el de la muestra iluminada con el láser morado, obteniendo un resultado cuatro veces mayor al encontrado experimentalmente en oscuridad, en el caso del led es de prácticamente el doble y la del láser verde es de 1.5 veces el valor en oscuridad. Con base en lo reportado por [43] se sabe que el mayor pico de absorción es la banda Soret, la cual se encuentra al rededor de los 430 nm, por lo cual tanto el la longitud de onda del láser morado como la emisión de luz por parte del led azul están realmente cerca de este punto. En este caso cuenta tanto la potencia como la cercanía del pico para obtener dichos resultados. El siguiente pico importante es una de las bandas Q, ésta se encuentra en 530 nm, pero es cuatro veces menor al pico Soret, esta fue la razón por la cual se decidió utilizar el láser verde ya que éste emite en 532 nm.

En estos resultados puede observarse que al excitar la muestra cerca de los picos de absorción y aplicar una potencia mayor en la iluminación, los resultados de conductividad encontrados son mucho mayores a los demás, este es el caso del la muestra iluminada con el láser morado. Si volvemos a revisar la figura 1.7 que es el espectro típico de absorción de una molécula de TPP, se ve claramente que el pico Soret es de un orden de magnitud mayor a las bandas Q, lo que resulta interesante es que la curva verde se encuentre por debajo de la azul, ya que aunque la fuente verde tiene una potencia mayor en dos ordenes de magnitud, también se encuentra por debajo el los picos de absorción y es muy puntual. La luz emitida por el led azul es la de más amplio espectro, concentrándose en toda la parte inferior a la región donde se encuentra el pico Soret, por lo cual se vuelve a observar que es mejor abarcar las zonas de mayor absorción que suministrar una gran potencia luminosa para obtener una mayor respuesta conductiva en el material.



(a) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 8 volts/cm de la muestra P_1 de la serie S1. (b) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 5 volts/cm de la muestra P_1 de la serie S1.



(c) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 1.6 volts/cm de la muestra P_1 de la serie S1. (d) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 0.8 volts/cm de la muestra P_1 de la serie S1.

Figura 3.21: Se presentan los datos obtenidos de las respuestas de la película delgada de TPP identificada como P_1 a la irradiación de tres diferentes fuentes utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas.

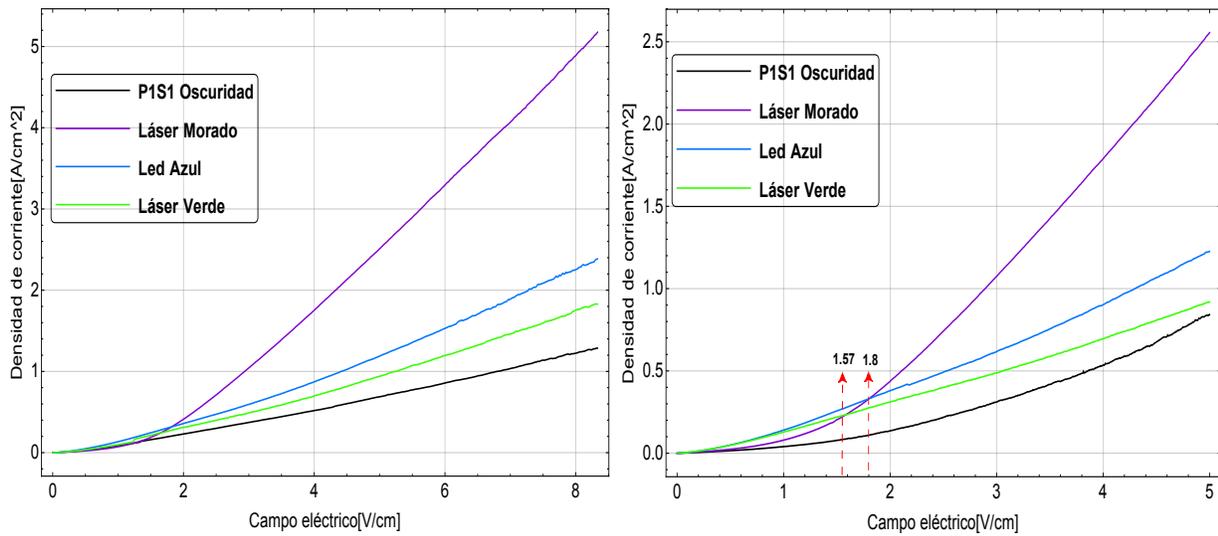
Por último se presentan en la figura 3.22 y la tabla 3.11 los resultados obtenidos de la segunda muestra de *TPP* identificada como P_2 de la serie S1.

Muestra	Fuente	Conductividad [$\frac{S}{cm}$]
P_2	Oscuridad	0.299
P_2	Láser morado	1.331
P_2	Led azul	0.588
P_2	Láser verde	0.441

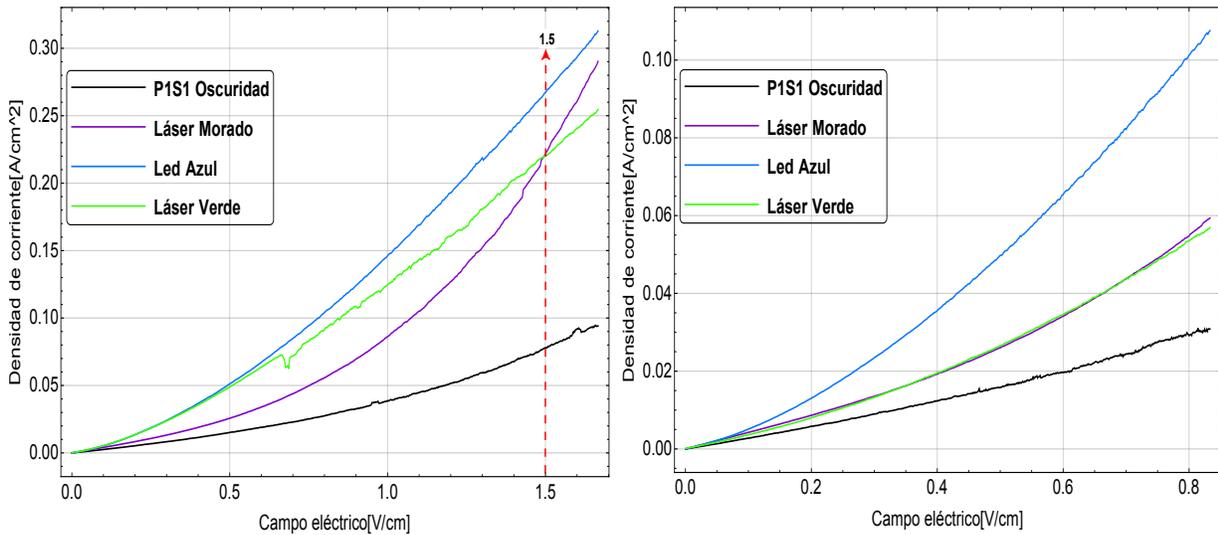
Tabla 3.11: Los datos obtenidos fueron adquiridos experimentalmente de la muestra P_2 de la serie S1 utilizando el equipo Keihley 6487 con el método de dos puntas.

Al igual que en todas las muestras monocapa de la serie S1, se presentan los datos comparativos en cuatro intervalos de voltaje y diferentes fuentes luminosas. Las curvas de iluminación en el primer intervalo presentan una ligera sorpresa, ya que la curva verde es la que se encuentra por arriba de las demás, esto rápidamente cambia al intersectar en el valor $1.5 \frac{V}{cm}$ a la curva morada, a partir de ese punto la curva morada se mantiene prominentemente superior a las demás. La curva verde se mantiene por arriba de la azul hasta alcanzar un valor aproximado de $3.8 \frac{V}{cm}$ como puede observarse en la gráfica que representa al tercer intervalo de medición, a partir de ese punto la curva azul se mantiene por arriba de la verde hasta alcanzar la mayor diferencia de potencial inducida. Otro evento importante es la intersección entre la curva azul y morada, esto sucede en el valor $1.1 \frac{V}{cm}$ aún cuando se observa que esto ocurre en un valor mayor en el tercer intervalo de medición. Para este caso es mas creíble la información obtenida en el segundo intervalo, ya que la amplitud de medición es menor y tienen el mismo número de datos.

Finalmente, analizando la conductividad se encuentra que el valor para la muestra irradiada por el láser morado es prácticamente 4.5 veces mayor que la medida obtenida experimentalmente en oscuridad. La medida para la iluminación con el led azul es de poco más del doble, y en el caso del láser verde sólo se presenta una mejora de orden de un cuarto respecto a la muestra en oscuridad. Dado lo observado en la anterior muestra, no es nada sorprendente que los valores de conductividad encontrados estén dentro de la misma proporción.



(a) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 8 volts/cm de la muestra P_2 de la serie S1. (b) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 5 volts/cm de la muestra P_2 de la serie S1.



(c) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 1.6 volts/cm de la muestra P_2 de la serie S1. (d) Datos de conductividad medidos en el intervalo de 0 a 0.8 volts/cm de la muestra P_2 de la serie S1.

Figura 3.22: Se presentan los datos obtenidos de las respuestas de la película delgada de TPP identificada como P_2 a la irradiación de tres diferentes fuentes utilizando el equipo Keithley 6487 con el método de dos puntas.

Capítulo 4

Conclusiones

Se utilizaron películas delgadas monocapa y multicapa hasta con cinco capas cuyos espesores oscilan entre cien y seiscientos nanómetros.

A partir de las curvas J-E se infiere que existe una contribución considerable de las interfases con los electrodos. En particular, en las muestras de tres y cuatro capas, dicho resultado podría deberse a la simetría del arreglo, facilitando la inyección de portadores y formando regiones de acumulación de carga más eficientes que contribuyen a una mayor conducción electrónica. Para el caso de cinco capas los modelos propuestos ya no funcionan correctamente debido a que no se están tomando en cuenta apropiadamente las aportaciones de bulto, ya que los modelos sólo aportan medidas que se deben únicamente a las respuestas de la región superficial.

La conductividad de las muestras se mantuvo dentro de los intervalos reportados y se exhibe una mejora notable para las PD cuando éstas son iluminadas en el intervalo de frecuencia donde se encuentra su pico de absorción. Los mejores resultados en las PD ocurren en las muestras de porfirina, en ese caso no existe una gran diferencia entre los resultados a causa del espesor de las muestras.

La presencia de óxidos en los electrodos de aluminio y cobre influencia considerablemente los mecanismos de conducción en las interfases con los semiconductores orgánicos, lo cual induce efectos como resistive switching, provocando cambios en la conductividad de los semiconductores en función de variaciones en el campo eléctrico aplicado. La formación de estos óxidos en las interfases con los electrodos ocurre inevitablemente bajo condiciones ambientales. Los materiales orgánicos son especialmente susceptibles a procesos de fotodegradación inducidos al contacto con el oxígeno y la humedad, 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, ello a su vez 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.

Si bien se guardó especial cuidado en mantener las muestras bajo condiciones de vacío y oscuridad, durante las 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.

Por todo esto se comprobó que es mejor utilizar la mascarilla de cobre dado que es más sencillo detectar si existe una presencia importante de óxido, evita que al medir se rayen las muestras, ya que todas las conexiones se realizan en la misma y permite la medición de hasta cuatro muestras simultáneamente, lo cual será de mucho ayuda cuando se efectúen las mediciones en vacío.

No obstante, la importancia de los efectos en la interfase electrodo/muestra, existen diferencias substanciales entre los comportamientos ocurrentes entre diferentes muestras. 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.

Se comprobó que el modelo [43] es realmente bueno para hacer aproximaciones rápidas de la conductividad de PDM, pero éste va perdiendo su efectividad mientras el espesor de las PD va aumentando, es decir, es mucho mejor para aproximar la conductividad de las PD mientras sea menor el espesor, eso puede observarse en los resultados obtenidos para toda la serie S1 y S2, donde la diferencia entre los datos obtenidos experimentalmente y lo calculado por el modelo presentan dicho comportamiento.

Apéndice A

Código de funcionamiento para medir resistencia en el equipo Keithley 6487

En la figura A.1 se muestra el programa en operación adquiriendo los valores de la corriente asociados a una muestra de Silicio (100) a la que se le aplica una diferencia de potencial entre 0 y 1 volts, la cual fue utilizada como valor de referencia para los datos presentados anteriormente.

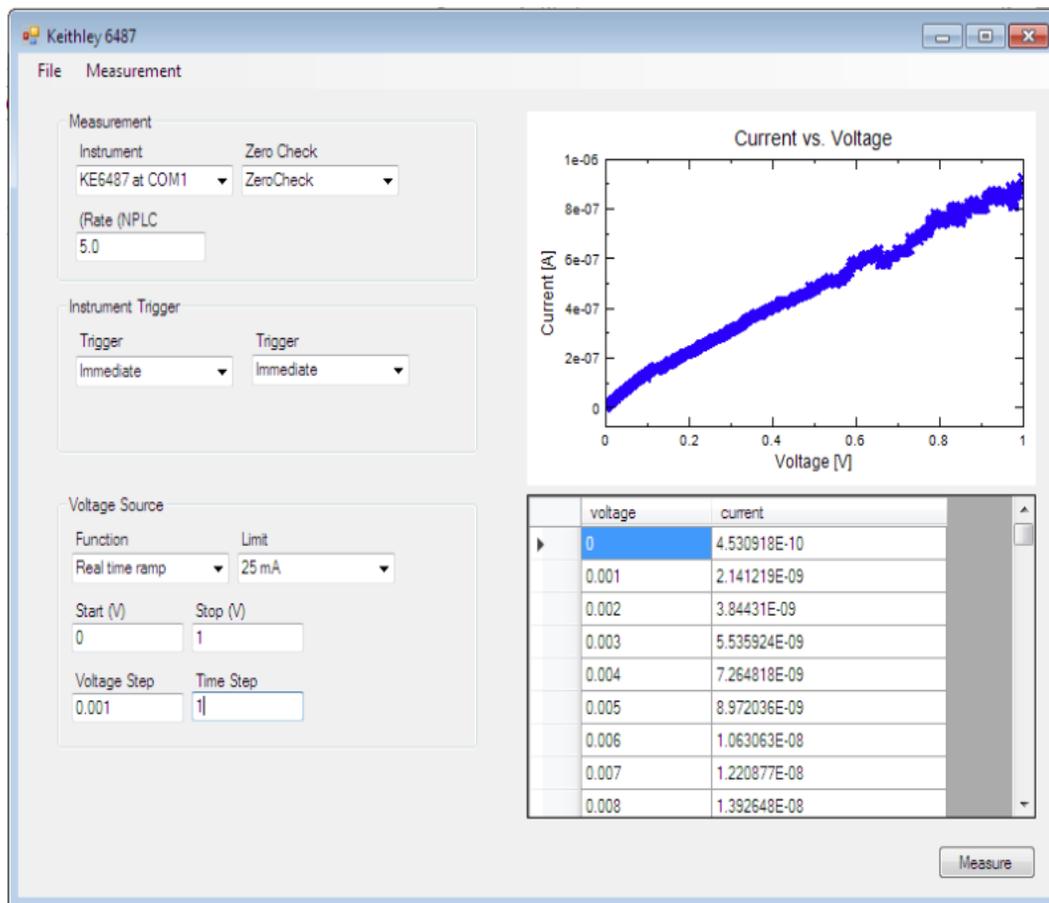


Figura A.1: Programa en funcionamiento del Picoamperímetro Keithley 6487.

En la figura A.2 se muestra un diagrama del funcionamiento del programa utilizado para operar el Picoamérmetro Keithley 6487, donde se controla la diferencia de potencial, los intervalos del mismo y el número de ciclos que el equipo promedia durante la carga y descarga de los condensadores para medir la corriente. Debido a que el programa está escrito en LabView y este es un software de entorno gráfico, propiamente no existe un código algorítmico.

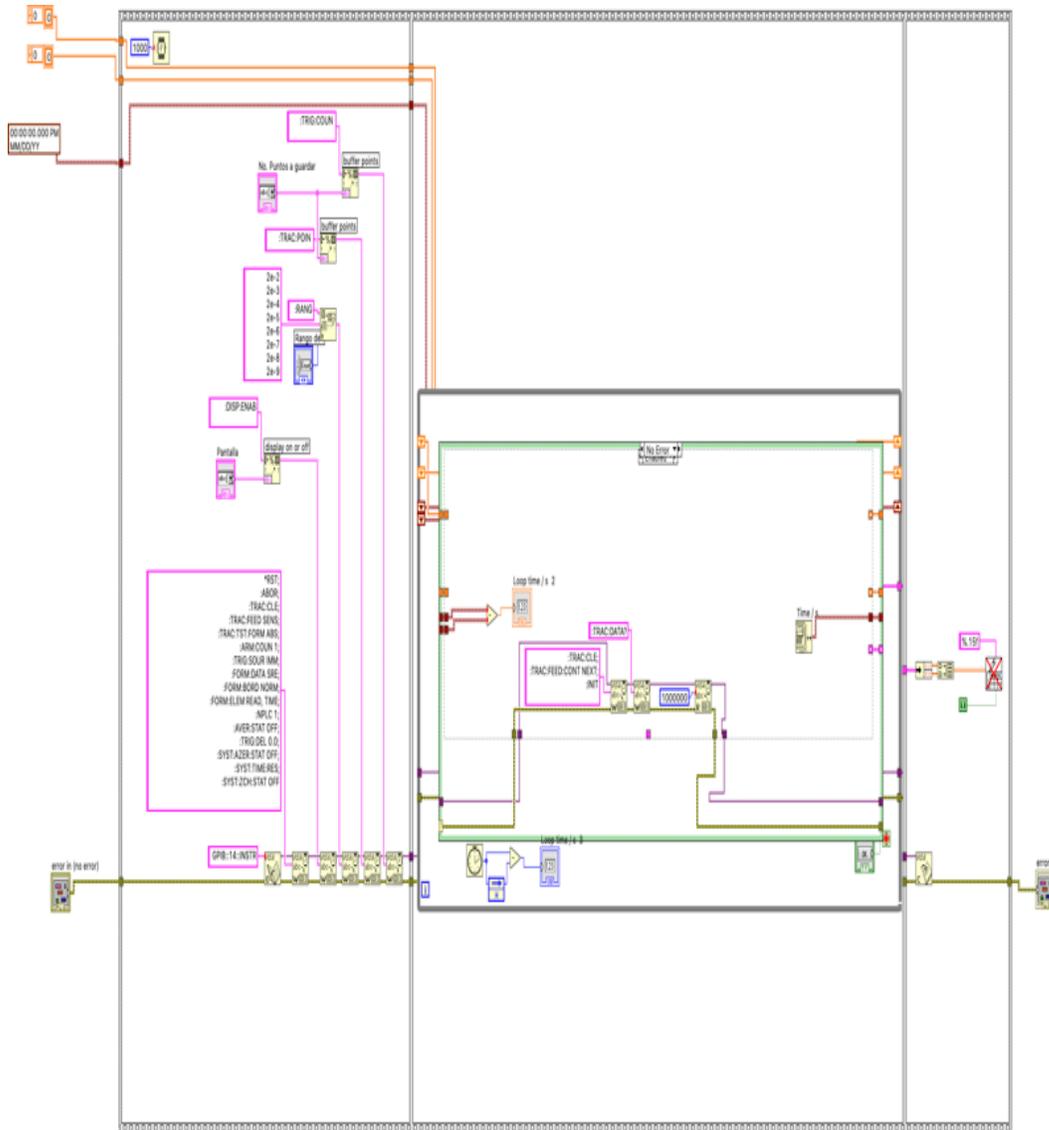


Figura A.2: Código escrito en LabView utilizado para activar y medir el valor de las resistencias en el equipo Keithley 6487.

Apéndice B

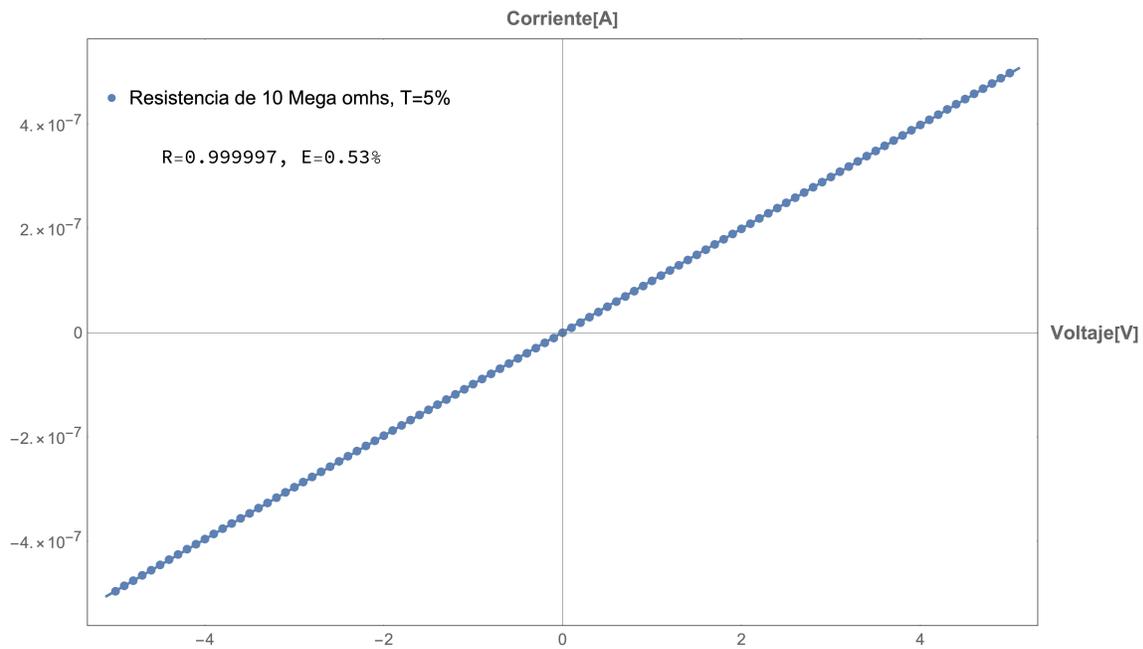
Pruebas de funcionamiento de equipo de conductividad

B.1. Pruebas de dos y cuatro puntas para las resistencias

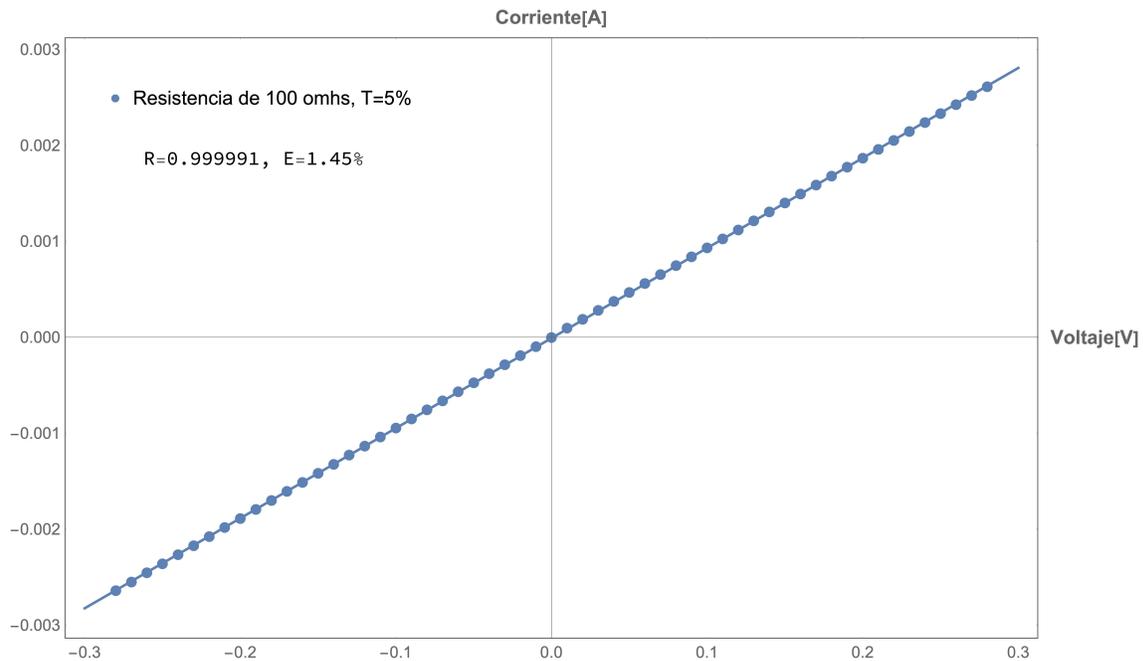
A continuación se presentan las gráficas obtenidas de las pruebas de funcionamiento del método de dos y cuatro puntas con una resistencia de 100Ω y con una resistencia de $10M\Omega$. Para las pruebas de funcionamiento se realizaron cinco mediciones con cada resistencia y se promediaron los resultados de voltaje y corriente obteniendo las gráficas presentadas en las figuras B.1. Se puede observar que para las pruebas de resistencias altas los valores obtenidos caen dentro del intervalo de tolerancia del 5 %, por lo que indican un buen funcionamiento del sistema, para las pruebas con una resistencia baja se observa que se cumple el comportamiento lineal. Los valores obtenidos superan el valor de la tolerancia del 5 %, por lo que además se comprueba de manera indirecta que el método de 2 puntas es mejor para medir altas resistencias.

B.2. Pruebas al Si (100)

En la figura B.2 se presentan las pruebas realizadas a una muestra del sustrato de Si (100) donde se observa claramente la curva característica de un semiconductor así como una respuesta de corriente del orden de $\mu\Omega$, por lo que las mediciones realizadas en las películas se verían afectadas si lo que se estuviera midiendo fuera el Si en vez del fullereno o la porfirina, por lo que esto apoya a que las medidas obtenidas para las películas delgadas sean verídicas.

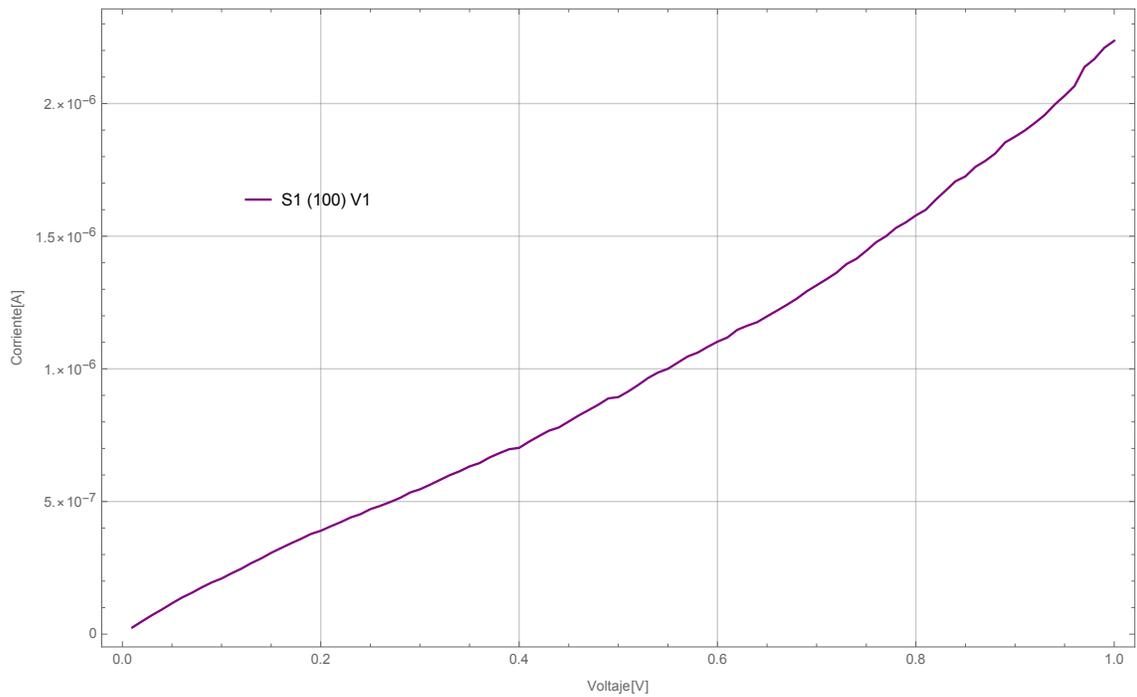


(a) Se observa una gráfica V-I, prueba de resistencia de $10M\Omega$.

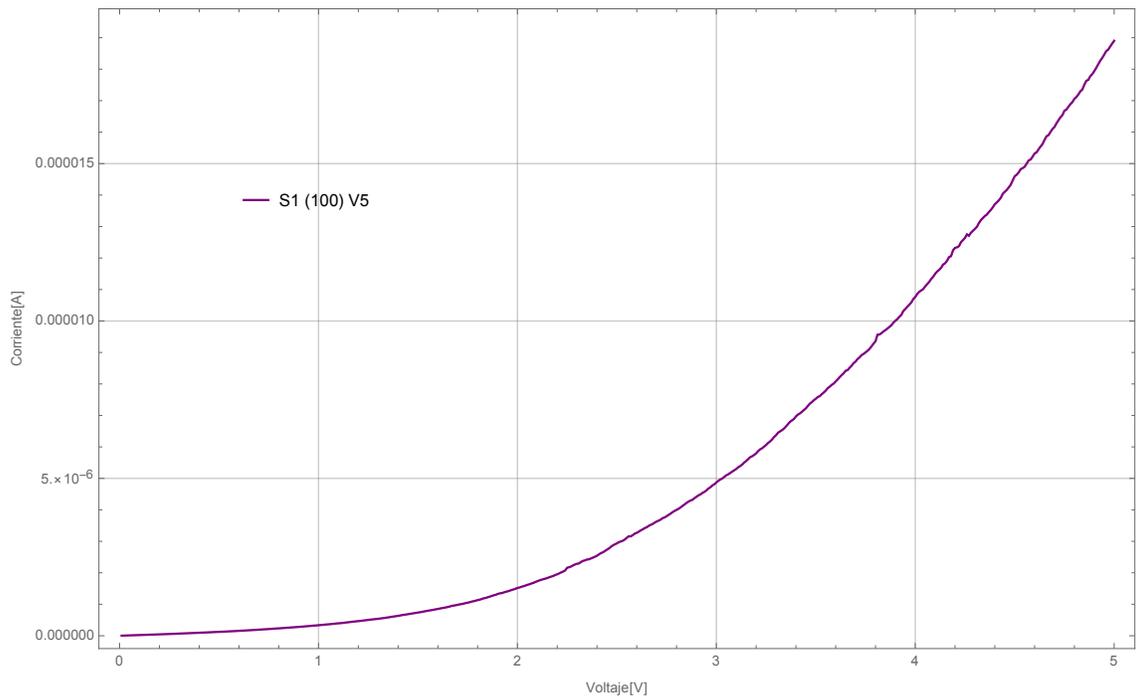


(b) Se observa una gráfica V-I, prueba de resistencia de 100Ω .

Figura B.1: Gráficas de V-I, donde se prueba el equipo midiendo dos resistencias por el método de dos puntas.



(a) Se observa una gráfica V-I de una muestra de Si (100) en el intervalo 0-1 volts.



(b) Se observa una gráfica V-I de una muestra de Si (100) en el intervalo 0-5 volts.

Figura B.2: Gráficas de V-I, donde se prueba el equipo midiendo una muestra de si (100) por el método de dos puntas.

Apéndice C

Trazado de circuito eléctrico

Es muy sencillo crear los circuitos impresos, solo es necesario seguir los siguientes pasos:

1. **Diseño del circuito:** en primer lugar se dibuja el diseño original del circuito impreso tal como queremos que quede terminado, es necesario que sea en color negro. Para ello podemos utilizar un programa de diseño de circuitos impresos o simplemente un programa que ayude a dibujar, es importante que se trace en espejo el circuito, ya que al momento de transferirlo se invertirá.
2. **Impresión del circuito en papel:** se debe imprimir en un papel que sea vinílico y con una impresora que utilice toner, si no se hace en este papel no se transferirá el toner a la placa fenólica.
3. **Preparar la superficie de cobre:** con una lija fina no. 3 de agua y propanol se lima del lado del cobre la placa fenólica, hasta que se elimine el esmalte o cualquier rastro de óxido o manchas en el cobre. Al concluir el lijado se tiene que limpiar con un trapo o un pedazo de papel impregnado de propanol.
4. **Pasar el dibujo al cobre:** consiste en hacer que el dibujo del impreso que tenemos sobre el papel quede sobre la cara de cobre. Para eso es necesario asegurar que el dibujo no se mueva, por lo que se recomienda que se rocote el papel un poco más grande que la placa para que se pueda fijar en la parte inferior con ayuda de cinta adhesiva. Una vez fijado el papel, se pasa una plancha por un periodo de tiempo de al menos tres minutos, haciendo presión y moviendo constantemente. Al concluir el planchado es necesario esperar que la placa llegue a temperatura ambiente y posteriormente se procede a retirar el papel, en ese momento debe quedar plasmado el circuito en la placa. En caso de que queden lugares donde no se plasmó el toner, se rellenan con ayuda de un plumón negro permanente.
5. **Preparación del ácido:** el ácido que se utiliza es cloruro férrico ($FeCl_3$). Para que el ácido funcione correctamente y pueda actuar sobre el cobre debe estar a una temperatura comprendida entre 20 y 50 grados centígrados. La proporción que se debe usar es $\frac{2}{3}$ de cloruro férrico y $\frac{1}{3}$ de agua.
6. **Ataque químico:** una vez preparado el ácido se sumerge la placa fenólica, preferentemente ésta tiene que estar cubierta por completo por el ácido. Se procede a agitar con suavidad por un periodo de tiempo entre 3-10 minutos (dependiendo de la concentración del ácido). El ataque químico terminará cuando se observe el circuito trazado en color negro y el resto de la

placa se encuentre sin cobre, es decir, será de un color blanco. Se procede a enjuagar la placa en agua y posteriormente se limpiará primero con propanol y papel para quitar los restos de la tinta y después con acetona y papel para remover los restos de toner, obteniéndose una placa que sólo mantendrá cobre en los lugares que cubría la tinta y el toner.

7. **Pruebas y arreglos finales:** con un multímetro se verifica que el circuito conduzca la electricidad, en caso de ser así se puede proceder a perforar los lugares donde se desee introducir componentes electrónicos con ayuda de un taladro y posteriormente soldar con un cautín las piezas en sus respectivos lugares. En caso de que en algún lugar del circuito se pierda la conducción, se puede proceder a cubrir con un fino alambre de cobre, un poco de soldadura o volver a realizar todo el proceso de impresión en una nueva placa fenólica.

Apéndice D

Interacción Radiación-Materia

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, la naturaleza de las interacciones están determinadas 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 D.1 se esquematizan algunas de las interacciones posibles de la radiación con materia. [59]

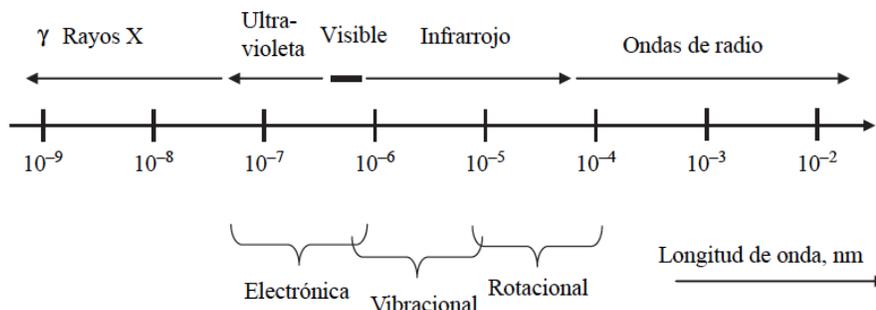


Figura D.1: Espectro electromagnético (desde ondas de radio hasta rayos X). Se indican los tipos de transiciones posibles que pueden ocurrir en átomos o moléculas, inducidas por radiación de diferentes longitudes de onda.

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.

D.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:

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

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:

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

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.

D.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 [60]:

- 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 intervalos visible o UV cercano del espectro electromagnético.
- 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 intervalo 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] ERICK ROLANDO MARTÍNEZ LORÁN, "*Propiedades electrónicas de películas multicapa de fullereno c60 con tetrafenilporfirina*", *Tesis de Maestría*, (2014)
- [2] GUADALUPE MENDOZA URIBE y JOSÉ LUIS RODRÍGUEZ-LÓPEZ, "*La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*", *Perfiles Latinoamericanos*, Enero–Junio, (2007)
- [3] R. P. FEYNMAN, "*There's plenty of room at the bottom*," *Journal of Microelectromechanical Systems* 1, 60 (1992).
- [4] CHARLES KITTEL, "*Introduction to solid state physics.*", *eighth edition*, *Jhon Wiley and Sons Inc*, (2005).
- [5] HENRY SNAITH ET AL., "*Light Intensity, Temperature, and Thickness Dependence of the Open-Circuit Voltage in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*," *Physical Review B* 74, no. 4, (Julio 2006).
- [6] CATHERINE E. HOUSECROFT, ALAN G. SHARPE, "*Inorganic Chemistry*", *Pearson Prentice Hall; 2nd Edition*, (2005).
- [7] DAVID J. GRIFFITHS, "*Introduction to Electrodynamics*", *fourth edition*, *Pearson*, (2003).
- [8] LAW, KOCK YEE, "*Organic photoconductive materials: recent trends and developments*". *Chemical Reviews*, *American Chemical Society*. 93: 449–486, (1993).
- [9] PENG WANG ET AL., "*A Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with an Amphiphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Electrolyte*," *Nature Materials* 2, no. 6 (Junio 2003).
- [10] QING WANG ET AL, "*Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells †*", (2006).
- [11] H LIN ET AL., "*Progresses in Dye-Sensitized Solar Cells*", *Materials Science and Engineering B* 161, no. 1–3, (Abril 2009).
- [12] KYUNGTAE LEE ET AL., "*Selective Positioning of Organic Dyes in a Mesoporous Inorganic Oxide Film*", *Nature Materials* 8, no. 8, (Agosto 2009).
- [13] 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, (CH)_x*", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977).

- [14] A. R. ASHRAFI, M. V. DIUDEA (EDS.), *"Distance, Symmetry, and Topology in Carbon Nanomaterials"*, *Carbon Materials: Chemistry and Physics Book 9*, Springer, Cham, (2016).
- [15] R. L. MENG, D. RAMIREZ, X. JIANG, P. C. CHOW, C. DIAZ, K. MATSUSHI, S. C. MOSS, P. H. HOR, AND C. W. CHU, *"Growth of large, defect-free pure C60 single crystals"*, *Applied Physics Letter* 59, (1991).
- [16] W. KRÄTSCHMER, L. D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS, AND D. R. HUFFMAN, *"Solid C60: a new form of carbon"*, *Nature* 347, (1990).
- [17] G. GENSTERBLUM, L.-M. YU, J.-J. PIREAUX, P. THIRY, R. CAUDANO, J.-M. THEM-LIN, S. BOUZIDI, F. COLETTI, AND J.-M. DEBEVER, *"C60 growth on Si(100), GaSe(0001) and GeS(001)"*, *Appl. Phys. A* 56, (1993).
- [18] T. B. SINGH, N. MARJANOVIC, G. J. MATT, S. GÜNES, N. S. SARICIFTCI, A. MONTAIGNE RAMIL, A. ANDREEV, H. SITTE, 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).
- [19] P. PEUMANS, A. YAKIMOV, AND S. R. FORREST, *"Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells"*, *J. Appl. Phys.* 93, (2003).
- [20] T. PULLERITS AND V. SUNDSTRÖM, *"Photosynthetic light-harvesting pigment–protein complexes: toward understanding how and why, why"*, *Acc. Chem. Res.* 29, (1996).
- [21] M. GOUTERMAN *"Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin"*, *J. Chem. Phys.* 30, (1959).
- [22] J. WALUK AND J. MICHL, *"Perimeter model and magnetic circular dichroism of porphyrin analogs"*, *J. Org. Chem.* 56, (1991).
- [23] P. ROTHEMUND, *"A new porphyrin synthesis. the synthesis of porphin1"*, *J. Am. Chem. Soc.* 58, (1936).
- [24] D. F. MARSH, R. E. FALVO, AND L. M. MINK, *"Microscale synthesis and 1H NMR analysis of tetraphenylporphyrins"*, *Journal of Chemical Education* 76, (1999).
- [25] M. GOUTERMAN, *"Spectra of porphyrins"*, *J. Mol. Spectrosc.* 6, (1961).
- [26] 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, (1998).
- [27] 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, (1996).
- [28] 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.*, (2009).

- [29] 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.*, (2008).
- [30] 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, (2005).
- [31] H. IMAHORI, "Giant multiporphyrin arrays as artificial light-harvesting antennas", *J. Phys. Chem. B* 108, (2004).
- [32] 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, (2009).
- [33] 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).
- [34] F. SEDONA, M. DI MARINO, M. SAMBI, 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).
- [35] 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", *Apply Physics Letter* 68, (1996).
- [36] "Low Level Measurements Handbook". Keithley Instruments Inc. (2013).
- [37] ZIMNEY, E.J., DOMMETT, G.H.B., RUOFF, R.S., DIKIN, D., "Correction factors for 4-probe electrical measurements with finite size electrodes and material anisotropy: a finite element study", *Meas. Sci. Technol.* 18, 2067-2073 (2007).
- [38] RITO MIJARES CASTRO, "Electrónica", *Patria*, (2014).
- [39] RAYMOND T. TUNG "The physics and chemistry of the Schottky barrier height", *Appl. Phys. Rev.* 1, (2014).
- [40] G. GENSTERBLUM, L.-M. YU, J.-J. PIREAUX, P. THIRY, R. CAUDANO, J.-M. THEM-LIN, S. BOUZIDI, F. COLETTI, AND J.-M. DEBEVER, "C60 growth on Si(100), GaSe(0001) and GeS(001)", *Appl. Phys. A* 56, (1993).
- [41] J. H. SEO, S. J. KANG, C. Y. KIM, S. W. CHO, K. H. YOO, AND C. N. WHANG, "Energy level alignment between C60 and Al using ultraviolet photoelectron spectroscopy", *Appl. Surf. Sci.* 252, (2006).
- [42] 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, (1997).

- [43] E. ALVAREZ-ZAUICO, H. SOBRAL, E. MARTÍNEZ-LORAN, "Morphological, Optical and Electrical Characterization of the Interfaces in Fullerene-Porphyrin Thin Films", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 19, 1–8, American Scientific Publishers, (2019).
- [44] MICHAEL CÖLLE, MICHAEL BÜCHEL, DAGO M. DE LEEUW, "Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories", *Organic Electronics*, (2006).
- [45] KUMATANI, A., LI, Y., DARMAWAN, P. ET AL., "On Practical Charge Injection at the Metal/Organic Semiconductor Interface", *Sci Rep* 3, (2013).
- [46] S. NOLEN AND S. T. RUGGIERO, "Tunneling in multilayer fullerene/Al₂O₃ fullerene/ge systems," *Phys. Rev. B* 58, (1998).
- [47] 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, (2000).
- [48] K. NORRMAN AND F. C. KREBS, "Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and 18O₂ isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, (2006).
- [49] 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, (1995).
- [50] GRIFFITH, J.S. AND L.E. ORGEL, "Ligand Field Theory", *Q. Rev. Chem. Soc.* , 11, 381-383, (1957).
- [51] GUNNARSSON, O., "Superconductivity in fullerenes", *Reviews of Modern Physics* 69, (1997).
- [52] LI, J. C., WANG, Y., BA, D. C. "Characterization of Semiconductor Surface Conductivity by Using Microscopic Four-Point Probe Technique", *Physics Procedia*, 347–355, (2012).
- [53] PETER D. W. BOYD, CHRISTOPHER A. REED, "Fullerene-Porphyrin Constructs", *Acc. Chem. Res.* 38, 235-242, (2005).
- [54] ALAN L. BALCH, MARILYN M. OLMSTEAD "Structural chemistry of supramolecular assemblies that place flat molecular surfaces around the curved exteriors of fullerenes", *Coordination Chemistry Reviews* 185–186 (1999).
- [55] HOUSE J.E. "Inorganic Chemistry", *Academic Press*, (2008).
- [56] HENNING ZETTERGREN, MANUEL ALCAMÍ, AND FERNANDO MARTÍN "First- and second-electron affinities of C₆₀ and C₇₀ isomers", *PHYSICAL REVIEW A* 76
- [57] CHEN, H.L.; PAN, Y.H.; GROH, S.; HAGAN, T.E.; RIDGE, D.P. "Gas-Phase Charge-Transfer Reactions and Electron Affinities of Macrocyclic, Anionic Nickel Complexes - Ni(SALEN), Ni(Tetraphenylporphyrin), and Derivatives.", *J. Am. Chem. Soc.*, (1991).
- [58] M. GOUTERMAN, "Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphyrin," *J. Chem. Phys.* 30, (1959).

- [59] L. V. AZÁROFF AND J. J. BROPHY, "*Electronic Processes in Materials*", (McGraw-Hill, (1963)).
- [60] U. PLATT AND J. STUTZ, "*Differential optical absorption spectroscopy principles and applications*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2008).
- [61] DONALD R. ASKELAND, "*The Science and Engineering of Materials*", PWS Publishers, USA, (1985).
- [62] SCHRODER, D.K., "*Semiconductor Material and Device Characterization*", John Wiley & Sons, Nueva Jersey (2006).
- [63] H.M. ZEYADA, M.M. EL-NAHASS, M.M. MAKHLOUF, ".*Electronic transport mechanisms in tetraphenyleprophyrin thin films*", *Current Applied Physics* 11, (2011).