



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE PELÍCULAS DELGADAS BASADAS EN
POLI (3,4 ETILENODIOXITIOFENO)/
POLI (SULFONATO DE ESTIRENO)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA

ISIDRO CRUZ CRUZ

ASESORA:
DRA. MARISOL REYES REYES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE PELÍCULAS DELGADAS BASADAS EN
POLI (3,4 ETILENODIOXITIOFENO)/
POLI (SULFONATO DE ESTIRENO)

ISIDRO CRUZ CRUZ

DRA. MARISOL REYES REYES
ASESORA DE TESIS

DR. RAÚL E. BALDERAS NAVARRO
SINODAL

DR. L. FELIPE LASTRAS MARTÍNEZ
SINODAL

DR. ROMÁN LÓPEZ SANDOVAL
SINODAL EXTERNO

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa e hijas que siempre me han motivado.

A doña Lidia y Rita, por su gran apoyo.

A la Dra. Marisol Reyes Reyes por la dirección y apoyo en éste trabajo de tesis.

Al Dr. Raúl E. Balderas Navarro por sus orientaciones y el interés mostrado.

Al Dr. Román López Sandoval por sus valiosas discusiones y correcciones.

Al Dr. L. Felipe Lastras Martínez por las observaciones realizadas.

Al Dr. José Nieto por su asesoría tanto en la construcción de la caja de guantes como en el uso del equipo de laboratorio.

Al Dr. Andrei Gorbachev por las facilidades otorgadas con el equipo de laboratorio.

A la Quím. Blanca Torres por su asesoría con los procesos y productos químicos.

A los técnicos Joaquín Ramírez y Francisco, por su ayuda y orientación en la construcción de los dispositivos que contribuyeron a la realización de esta tesis: la caja de guantes y el sistema mecánico para la medición de conductividad.

A Alan Sustaita y Emmanuel Segura, por el gran apoyo en la construcción de los dispositivos.

A Manuel Nápoles por su gran ayuda dentro y fuera del laboratorio.

A Patricia López y Guadalupe Carrizales por las facilidades prestadas en cuanto a material bibliográfico se refiere.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización del posgrado.

A las instancias de financiamiento SEP-PROMEP (UASLP-CA-24), CONACYT J48897-Y, FAI (no. C05-FAI-10-17.38) y PIFI (no. C06-PIFI-03.6.6) por su apoyo a través de los proyectos otorgados.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
1.1 CONCEPTOS	3
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	6
1.3 EL ESTADO CRISTALINO	8
1.4 FUERZAS MOLECULARES Y ENLACES QUÍMICOS EN POLÍMEROS	11
1.5 CRITERIOS PARA SOLUBILIDAD EN POLÍMEROS	13
1.6 POLÍMEROS CONJUGADOS	14
<i>1.6.1 Conjugación extendida</i>	<i>14</i>
<i>1.6.2 Diferencias entre polímeros conjugados y semiconductores inorgánicos</i>	<i>16</i>
<i>1.6.3 Conductores orgánicos</i>	<i>18</i>
1.6.3.1 Dopado y estabilidad	18
1.6.3.2 Polímeros degenerados y no degenerados	22
1.6.3.3 Excitaciones auto localizadas	23
<i>1.6.4 El sistema PEDOT/PSS</i>	<i>25</i>
1.6.4.1 PEDOT	26
1.6.4.2 PEDOT/PSS	28
1.6.4.3 Ventajas del uso de PEDOT/PSS	31
1.6.4.4 Conductividad	32
1.7 REFERENCIAS	39
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	44
2.1 MÉTODOS SUSTRATIVOS	44
2.2 MÉTODOS ADITIVOS	45
<i>2.2.1 Procesos químicos</i>	<i>45</i>
2.2.1.1 Inmersión o dip-coating	45
2.2.1.2 Método de Langmuir – Blodgett	47
2.2.1.3 Deposición química de vapores - CVD	48
2.2.1.3.1 Spray coating	49
2.2.1.3.2 LPCVD y UHVCVD	50
2.2.1.3.3 CVD activado térmicamente	50
2.2.1.3.4 PECVD	51
2.2.1.3.5 PCVD	51
<i>2.2.2 Procesos físicos</i>	<i>51</i>
2.2.2.1 Deposición física de vapores - PVD	51
2.2.2.1.1 Evaporación	52
2.2.2.1.2 Sputtering	53
2.2.2.1.2.1 Magnetron sputtering	55
2.2.2.1.2.2 Sputtering reactivo y no reactivo	56
2.2.2.1.2.3 RF Sputtering	56
2.2.2.1.3 MBE	57
2.2.2.2 Spin coating	58
2.2.2.3 Impresión	60
2.2.2.3.1 Litografía suave	60
2.2.2.3.1.1 MIMIC	61

2.2.2.3.1.2 Put-down.....	61
2.2.2.3.1.3 Lift-up.....	62
2.2.2.3.2 Inkjet printing.....	62
2.3 REFERENCIAS	65
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	67
3.1 ESPESOR Y RUGOSIDAD.....	68
3.1.1 Perfilómetro de aguja.....	69
3.1.2 Monitoreo con cristal de cuarzo.....	70
3.1.3 Interferometría.....	71
3.2 TÉCNICAS ELÉCTRICAS.....	71
3.2.1 Prueba de cuatro puntos.....	71
3.2.2 Método de Van der Paw.....	76
3.3 TÉCNICAS DE IMAGEN.....	77
3.3.1 MBS.....	77
3.3.1.1 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	79
3.4 REFERENCIAS.....	81
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	82
4.1 COMPUESTOS.....	82
4.1.1 Poli (3,4 etilendioxitiofeno)/poli (sulfonato de estireno), (PEDOT/PSS).....	82
4.1.2 Dimetil sulfóxido (DMSO).....	83
4.1.3 Alcohol polivinílico (PVA).....	84
4.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.....	86
4.3 DEPOSICIÓN Y SECADO.....	91
4.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MEDICIÓN DE ESPESORES	92
4.5 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	96
4.6 REFERENCIAS	99
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	100
5.1 ESPESORES.....	102
5.2 CONDUCTIVIDAD.....	104
5.3 ABSORCIÓN.....	114
5.4 MORFOLOGÍA	118
5.5 REFERENCIAS.....	124
CONCLUSIÓN.....	125

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los productos usados en la actualidad han sido bien conocidos en su estructura y reacciones antes de que se aplicaran a escala industrial. Sin embargo, algunos polímeros fueron producidos primero en escala industrial mucho antes de que fueran estudiados desde el punto de vista físico o químico. Lo usual en estos casos fue el empirismo en recetas, procesos y pruebas de control. En la siguiente tabla se muestran algunos polímeros de importancia comercial y sus fechas de introducción al mercado.

1839 caucho sintético	1943 polietileno ramificado, nylon 6, siliconas, poliuretanos.
1870 nitrocelulosa (celuloide)	1944 polietileno teraftalato
1909 baquelita	1950 poliéster
1911 poliestireno	1955 polietileno lineal
1912 PVC, policloropreno (neopreno), poli acetato de vinilo	1957 poli carbonato
1937 poliestireno	1960 Kevlar
1939 nylon 66	1970 elastómeros termoplásticos

El estudio de las propiedades poliméricas comenzó de manera gradual. Inicialmente todo fue llamado anómalo debido a la diferencia existente con las propiedades de los compuestos de bajo peso molecular. Como se comprobó después, las propiedades "anómalas" de los polímeros son normales para estos materiales, como consecuencia de su tamaño.

La aceptación de la hipótesis macromolecular vino como consecuencia de los esfuerzos de Hermann Staudinger quién en 1926 propuso fórmulas de cadena larga para el poliestireno, el caucho y el polioximetileno. Sus investigaciones fueron apoyadas por cuidadosas mediciones de peso molecular y por estudios de rayos X que mostraron compatibilidad entre éstas fórmulas y la estructura de la celulosa y otros polímeros. Por otro lado, los estudios realizados por Wallace Carothers suministraron evidencia cuantitativa que apoyaron el punto de vista macromolecular.

La industria de los plásticos comenzó con el uso del caucho natural. En 1839 Goodyear realiza la vulcanización, pocos años más tarde se comercializaron los derivados de la celulosa.

Como se sabe, el primer candidato para una aplicación tecnológica es un semiconductor inorgánico. La principal desventaja de estos materiales es su uso limitado en los sistemas biológicos. Por esta razón la tendencia actual es el uso de materiales orgánicos.

Una ventaja más del uso de los compuestos orgánicos consiste en la facilidad de fabricar dispositivos, por ejemplo, con una impresora de inyección de tinta. Esta tecnología no sólo es muy apropiada para países como el nuestro, sino que puede producir componentes electrónicos descartables. Por el contrario, un nuevo circuito de silicio, por ejemplo, requiere una planta de producción con un costo de varios millones de dólares. La inversión sólo se recupera después de que se venden cientos de miles de dispositivos.

Hasta hace algunos años hablar de electrónica plástica era un sueño, ya que los materiales orgánicos disponibles eran aislantes. Cuando se conocieron los semiconductores orgánicos bastó sólo un salto para sintetizar (accidentalmente) el primer conductor orgánico: el poliacetileno. La combinación de las propiedades electrónicas y ópticas de los conductores con las propiedades mecánicas y la procesabilidad de los polímeros hacen de los polímeros conductores materiales únicos y potencialmente útiles para un gran número de aplicaciones. Hoy el objetivo es mejorar la conductividad en semiconductores orgánicos y entender el mecanismo que lo hace posible.

En este trabajo de tesis nos enfocamos en el estudio de un semiconductor en particular: el poli (3,4 etilenodioxitiofeno): poli (sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS) debido a que este polímero conductor es considerado como una promesa tecnológica ya que, si se consigue obtener a partir de éste películas con una alta conductividad, podría ser usado en electrodos y alambres orgánicos, escudos electromagnéticos (como los bloqueadores de radar usados en la milicia) y muchas otras aplicaciones.

CAPÍTULO 1. PRINCIPIOS BÁSICOS.

En este capítulo nos centraremos en describir los conceptos básicos y propiedades químicas y físicas en los polímeros.

1.1 Conceptos.

La materia está formada por moléculas que pueden ser de tamaño "normal" o moléculas gigantes (macromoléculas) llamadas polímeros.

En lo que concierne a la ciencia de las macromoléculas, ésta está dividida entre los materiales biológicos y los no biológicos.

Un *polímero*^[1] es una molécula larga (generalmente orgánica) construida por la repetición de unidades químicas simples y pequeñas. En algunos casos la repetición es lineal. En otros casos las cadenas tienen ramificaciones o interconexiones que forman redes tridimensionales o radiales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o cercanamente equivalente al *monómero* o material de inicio desde el cual el polímero se forma, como se ilustra a continuación con algunos polímeros comunes.

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva
Polietileno	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -
Policloruro de vinilo (PVC)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	- $\text{CH}_2 - \text{CHCl}$ -
Poliisopreno (caucho natural)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	- $\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_2$ -

La reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina *polimerización*. La longitud de la cadena polimérica se especifica por el número de unidades repetitivas en la cadena. Este es el *grado de polimerización*. Mientras que, el peso molecular M del polímero es el producto del peso molecular M_0 de la unidad repetitiva y el grado de polimerización x .

$$M = xM_0 \quad (1.1)$$

Recordemos que el peso molecular o masa molar de una molécula es la suma de las masas atómicas de todos los átomos que la componen expresada en gr/mol.

Cabe mencionar que el tamaño de la cadena dependerá de parámetros como la temperatura o el tiempo de reacción, teniendo cada cadena un tamaño distinto y, por lo tanto, un peso molecular distinto, por lo que se habla de un peso molecular promedio para el polímero. Las opciones más comunes para definir este peso molecular son^[21-24]:

a) *Peso molecular promedio en número* M_n . Es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido entre el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra. Matemáticamente:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1.2)$$

b) *Peso molecular promedio en peso*, M_w . Se define como la suma de los productos de cada peso molecular por su abundancia:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (1.3)$$

donde $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i}$ es la fracción en peso de la especie de peso molecular M_i .

En las expresiones anteriores, N_i es el número de macromoléculas de peso molecular M_i . En general, se cumple que $M_n < M_w$.

Los enlaces de carbono en los polímeros no son equivalentes entre sí, por eso dependiendo del orden espacial (estereoquímico) de los enlaces, un polímero puede ser^{[21][51-81]}: *atáctico* (sin orden, fig. 1-1a), *isotáctico* (mismo orden, fig. 1-1b), o *sindiotáctico* (orden alternante, fig. 1-1c). A esta conformación espacial se le llama *tacticidad*. Las propiedades de un polímero pueden ser modificadas severamente según su estereoquímica.

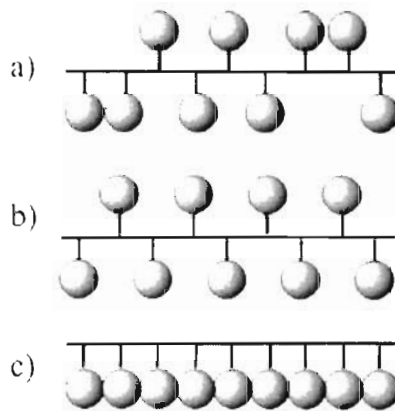


Figura 1 - 1. Diferentes tipos de polímeros: a) atáctico, b) sindiotáctico, c) isotáctico.

Cuando el polímero proviene de un único tipo de monómero se le llama *homopolímero* (fig. 1-2a) y si proviene de varios monómeros se le denomina *copolímero* o *heteropolímero* (figs. 1-2, b - e).

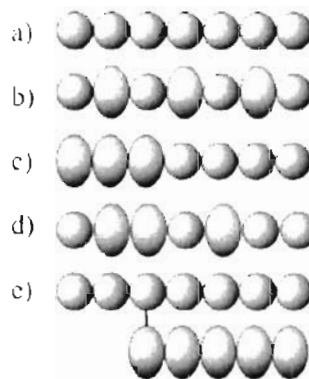


Figura 1 - 2. Clasificación de los polímeros según sus monómeros. a) Homopolímero. Copolímeros: b) alternante, c) bloque, d) aleatorio, e) de injerto.

En los copolímeros los monómeros pueden distribuirse de diferentes maneras, teniéndose según el diseño: copolímeros alternantes, en bloques, aleatorios y de injerto. El tipo de copolímero depende de la reacción de polimerización y de los catalizadores empleados.

Cabe mencionar que los extremos de los polímeros pueden ser distintos que el resto de la cadena polimérica, sin embargo es mucho más importante el resto de la cadena que estos extremos debido a que la cadena es de una gran extensión comparada con los extremos.

1.2 Clasificación de los polímeros

a) Según su estructura^{[3],[4],[8]}.

Polímeros lineales. Están formados por una única cadena de monómeros (fig. 1-3a).

Polímeros ramificados. Presentan cadenas laterales unidas a la principal cuya longitud es comparable con la de ésta (fig. 1-3b).

Polímeros entrecruzados. Son los polímeros que forman enlaces entre cadenas vecinas. Estos enlaces pueden ser tan complicados como para formar redes tridimensionales (fig. 1-3c).

Polímeros estrella. En estos materiales los extremos de varias cadenas poliméricas se encuentran unidos a un centro común (fig. 1-3d). Normalmente se usan como aditivos en aceites para motores.

Polímeros en escalera. Cuando se enlazan dos cadenas mediante diversos enlaces (fig. 1-3e).

Dendrimeros o polímeros en árbol. Tienen un alto grado de ramificación. Las ramas crecen a partir de otras ramas y así sucesivamente (fig. 1-3f). Se espera que algún día los dendrimeros puedan ser empleados para fabricar sangre artificial por sus propiedades particulares.

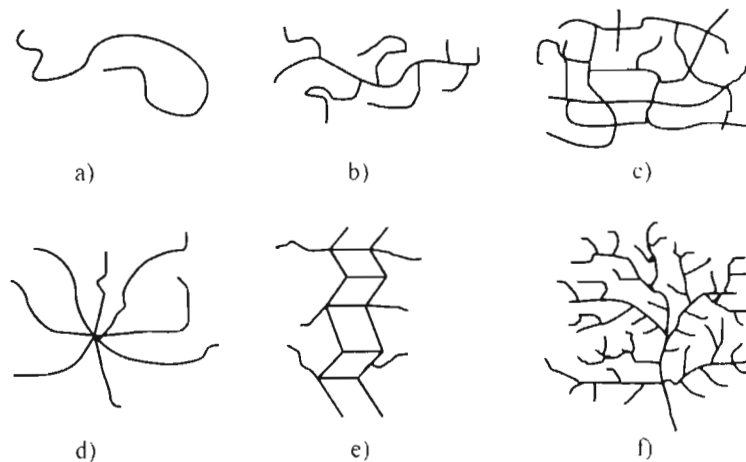


Figura 1 - 3. Clasificación de los polímeros según su estructura: a) lineales, b) ramificados, c) entrecruzados, d) estrella, e) escalera y f) dendrimeros o de árbol.

b) Según su origen¹⁵¹.

Polímeros naturales. Existen en la naturaleza muchos polímeros y las moléculas que forman los seres vivos son macromoléculas de polímeros. Por ejemplo, las proteínas, la celulosa, el hule o caucho natural, el ADN, etc.

Polímeros semi sintéticos. Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado.

Polímeros sintéticos. Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

c) Según su mecanismo de polimerización¹¹¹.

Polímeros formados por etapas. La cadena de polímero va creciendo gradualmente mientras existan monómeros disponibles, añadiéndose un monómero cada vez.

Polímeros formados por reacción en cadena. Cada cadena individual de polímero se forma a gran velocidad y luego queda inactiva, a pesar de estar rodeada de monómeros.

d) Según sus aplicaciones¹⁴¹⁻¹⁶¹.

Elastómeros. Son materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad, es decir, se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo.

Plásticos. Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término plástico se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.

Fibras. Presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.

Recubrimientos. Son sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo, resistencia a la abrasión.

Adhesivos. Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

e) Según su comportamiento a alta temperatura^{[11],[5]}.

Termoplásticos. Fluyen al calentarlos y se vuelven a endurecer al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos entrecruzamientos o ninguno. Los polímeros termoplásticos se subdividen a su vez en *crystalinos* y *amorfos* (véase sección 1.3).

Termoestables. Se descomponen químicamente al calentarlos, en vez de fluir. En general, este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.

f) Según su composición química^{[5],[8]}.

Polímeros inorgánicos, como las siliconas y los polisulfuros.

Polímeros orgánicos. Compuestos formados por cadenas de carbono principalmente. En la cotidianidad cuando se habla de polímeros, uno se refiere a este tipo de compuestos.

1.3 El estado cristalino.

El estado cristalino^{[2],[3],[6],[7]} en polímeros es en realidad un estado donde coexiste la fase cristalina (estado con orden de largo alcance) junto a la fase amorfa (orden de corto alcance) por lo que los polímeros cristalinos son bifísicos. Por esta razón estos materiales deberían ser denominados como semicristalinos. La unidad básica del polímero cristalino es la *lamella* o *crystalita* (fig. 1-4a) que consiste de apilamientos de cadenas plegadas. El espesor de un cristalito típico puede ser de sólo 100 Å o 200 Å, lo que quiere decir que sólo una porción de la cadena completa está involucrada en cada paquete.

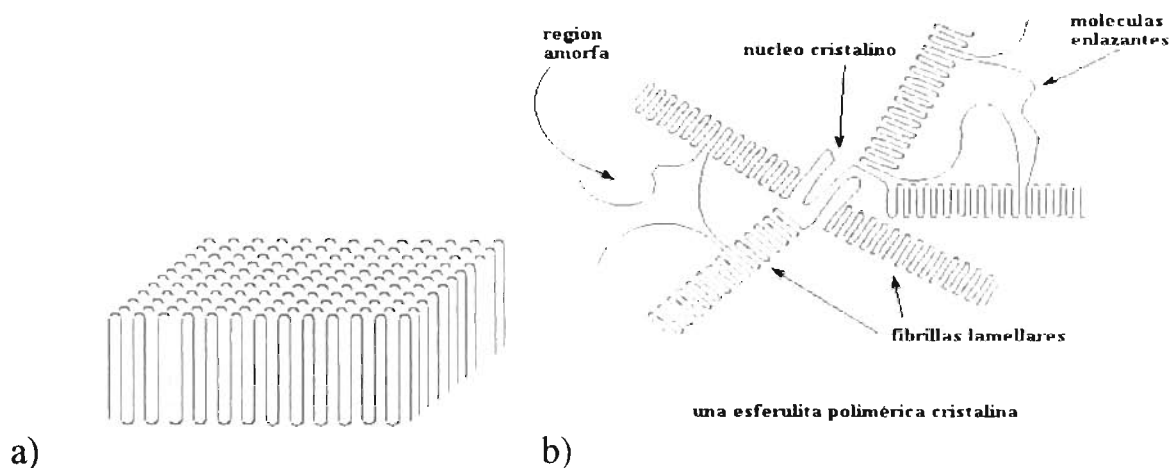


Figura 1 - 4. Representación esquemática de a) una lamella (o fibrilla lamellar) y b) una esferulita. Tomado de The Macrogallery^[3].

Como puede verse en la figura 1-4b, una única cadena polimérica puede formar parte tanto de una lamella cristalina como de una porción amorfa. Algunas cadenas incluso comienzan en una lamella, atraviesan la región amorfa y finalmente se unen a otra lamella.

Los cristales poliméricos se pueden obtener a partir de una solución (formando monocristales) o a partir del fundido y dejándose enfriar, formando *esferulitas* (fig. 1-4b). Cuando el nivel de cristalinidad aumenta, la esferulita se funde. La cristalinidad hace que los materiales sean opacos y resistentes, pero también quebradizos.

La estructura de un polímero afecta en gran medida a la cristalinidad. Los cristales se forman cuando existe estructura regular (pocas o ninguna ramificación y/o sustituyentes), alta simetría, poca flexibilidad, fuerzas intermoleculares grandes (por la presencia de grupos polares), enfriamiento lento del producto fundido o por deformación.

Cuantitativamente, la cristalinidad viene expresada como la fracción en peso de la fase cristalina presente en la masa polimérica, según la ecuación:

$$X_c = \frac{W_c}{W} \quad (1.4)$$

donde W_c es el peso de la fase cristalina, W es el peso total de la muestra y X_c es el índice de cristalinidad, cuyo valor oscila entre 0.4 para polímeros poco cristalinos y 0.95 para muestras muy bien cristalizadas de polímeros con constitución muy regular (como el polietileno).

Algunos métodos para determinar la cristalinidad son: medición de volúmenes específicos, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, calorimetría diferencial de barrido y microscopía óptica^{[3],[4]}.

Dos conceptos relacionados con la cristalinidad son la *temperatura de transición vítrea* T_g y la *temperatura de fusión* T_m . La transición vítrea sólo le ocurre a los polímeros amorfos. Cuando el polímero se enfría por debajo de la temperatura T_g , se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio. Por el contrario, por encima de este valor, es blando y flexible. En cuanto a la fusión, es una transición que experimentan los polímeros cristalinos con el aumento de la temperatura y consiste en el cambio de la fase cristalina a la fase líquida.

Como puede observarse en la figura 1-5, en el calentamiento de un material cristalino hay un cambio brusco en el volumen al pasar por el punto de fusión que implica la adición de una calor latente (de fusión) y un cambio en la capacidad calorífica, mientras que en un material amorfo, a la temperatura T_g , sólo hay un cambio en la pendiente de la curva del volumen específico frente a la temperatura (cambio en la capacidad calorífica) pero no un calor latente.

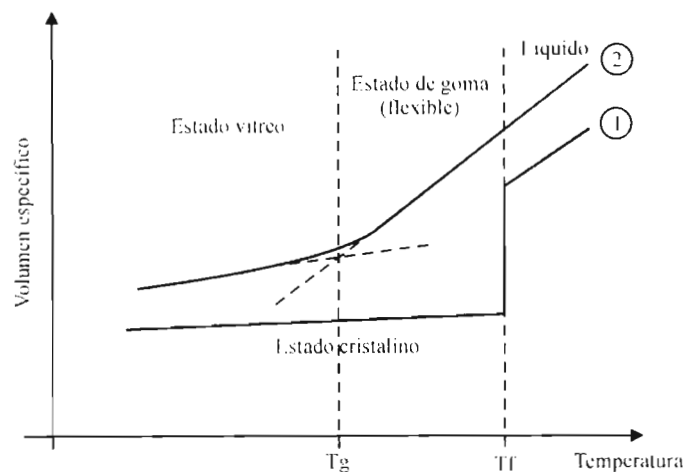


Figura 1 - 5. Cambio del volumen de un polímero en función de la temperatura. La gráfica 1 corresponde a un polímero cristalino y la gráfica 2 a un polímero amorfo.

Por último, el valor de T_g aumenta con la presencia de radicales voluminosos, grupos rigidizantes, grupos polares y enlaces cruzados. Por el contrario, su valor disminuye con la

presencia de aditivos (como los plastificantes), radicales flexibles, grupos no polares o por falta de simetría^{[4],[6]}.

1.4 Fuerzas moleculares y enlaces químicos en polímeros.

Una vez clasificados los polímeros es importante estudiar sus propiedades y sus orígenes. Es bien conocido que, por ejemplo, los polímeros presentan excelente resistencia mecánica debido a las fuerzas intermoleculares presentes, que a su vez dependen de su composición química. Las fuerzas presentes en los polímeros pueden ser de varias clases. como a continuación se describe.

a) Fuerzas de enlace primarios. Los enlaces atómicos primarios son aquellos que desarrollan grandes fuerzas interatómicas. Se rompen a temperaturas de entre 1000 K y 5000 K. A esta categoría pertenecen los enlaces iónicos, covalentes y metálicos.

Enlace iónico. No es usual encontrarlo en sustancias macromoleculares, excepto en el uso de iones divalentes que proveen entrecruzamientos entre grupos carboxilo (-COOH) en resinas naturales y en ionómeros (clase de termoplásticos con grupos carboxilo ionizables).

Enlace covalente. Es el enlace predominante en polímeros.

Coordinado. Este enlace, también llamado semipolar, es similar al enlace covalente por compartirse electrones para producir una configuración estable, sólo que los electrones los comparte un solo átomo. Tiene propiedades entre el enlace covalente y el iónico. No existen polímeros que contengan estos enlaces y que hayan alcanzado comercialización.

Metálico. No es utilizado en sistemas poliméricos.

De los estudios de las posiciones de los átomos en las moléculas y la energía de formación y disociación molecular, es posible asignar energías y longitudes típicas a enlaces primarios (véase tabla 1-1 para algunos enlaces primarios típicos). Los ángulos entre enlaces sencillos sucesivos incluyen los arreglos atómicos usuales en polímeros entre 105° y 113°, no muy lejos del ángulo tetrahedral de 109° 28'.

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Energía de disociación (KJ/mol)
C - C	1.54	347
C = C	1.34	611
C - H	1.10	414
C - N	1.47	305
C ≡ N	1.15	891
C - O	1.46	360
C = O	1.21	749
C - F	1.35	473
O - H	0.96	464
N - H	1.01	389

Tabla 1 - 1. Longitudes y energías de enlaces primarios típicos^[9].

b) *Fuerzas de enlace secundarios*. Estas fuerzas son débiles. Se disocian a temperaturas de entre 100 K y 500 K. A esta categoría pertenecen las fuerzas dipolares, fuerzas de inducción dipolar, las fuerzas de dispersión (fuerzas de Van der Waals o de London) y los enlaces de hidrógeno (que pueden considerarse como fuerzas dipolares)^[9].

De las fuerzas de enlace secundarios, las que contribuyen ampliamente a las propiedades físicas de los polímeros son las fuerzas dipolares (fuertemente dependientes de la temperatura) y las fuerzas de dispersión (casi independientes de la temperatura) provenientes éstas de dipolos transitorios presentes en moléculas de muy baja polaridad. Los dipolos transitorios producen atracciones electrostáticas muy débiles en las moléculas, pero en los polímeros las fuerzas de atracción llegan a ser considerables ya que la fuerza de atracción incrementa rápidamente de manera directamente proporcional al volumen molecular^[9].

Entre las propiedades determinadas por estos enlaces están la volatilidad, viscosidad, tensión superficial, fricción, miscibilidad y solubilidad. Éstas propiedades están relacionadas a su vez con la energía cohesiva.

La *energía cohesiva* es la energía total necesaria para remover una molécula de un líquido o sólido a una posición lejana de sus vecinos. A la energía cohesiva por unidad de volumen se le llama *densidad de energía cohesiva*.

La tendencia de una molécula de volatilizarse de un líquido es una función de su energía total traslacional y por lo tanto de la temperatura. El punto de evaporación depende de

la relación entre la energía traslacional y la energía cohesiva^[1], por lo tanto, el punto de evaporación es función del peso molecular. A altos pesos moleculares la energía cohesiva total por molécula es mayor que la energía de los enlaces primarios y las moléculas se descomponen antes de que se volatilicen.

El punto de fusión también se relaciona con la energía cohesiva, pero se agrega otro factor importante: el orden molecular o entropía. Las moléculas simétricas, que tienen baja entropía de fusión, funden a altas temperaturas comparadas con sus similares menos simétricas.

Una molécula que contiene fuertes grupos polares ejerce correspondientemente fuerzas atractivas sobre sus vecinos. Esto se refleja en altos puntos de fusión y ebullición y otras manifestaciones de alta densidad de energía cohesiva. En general, los polímeros tienen un punto de fusión menor a 200 °C.

1.5 Criterios para solubilidad en polímeros.

Disolver un polímero es un proceso lento que ocurre en dos pasos^{[1]. [2]. [4]. [6]}. Primero, las moléculas del solvente se difunden lentamente en el polímero produciéndose un conglomerado gelatinoso. Esto es todo lo que puede suceder por ejemplo en polímeros con fuerzas intermoleculares altas debidas a entrecruzamientos, cristalinidad o fuertes enlaces de hidrógeno. Pero si éstas fuerzas pueden ser superadas por la introducción de interacciones fuertes entre el polímero y el solvente, el gel se desintegra gradualmente hasta una verdadera solución. Esto puede ser acelerado por un proceso de agitación. En algunos casos el proceso de solución puede llevarse a cabo lentamente (por días o incluso semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

Las relaciones de solubilidad en sistemas poliméricos son más complejas que aquellas de compuestos de bajo peso molecular por las diferencias entre los tamaños de las moléculas

del polímero y el solvente, la viscosidad del sistema y los efectos de la textura y peso molecular del polímero.

De lo anteriormente dicho, es claro que la topología del polímero es altamente importante en la determinación de su solubilidad. Los polímeros entrelazados no se disuelven. Por lo menos el grado de interacción entre el solvente y el polímero está determinado por la extensión del entrecruzamiento: si es ligero, puede disolverse, de lo contrario, no se disolverá apreciablemente en contacto con algún solvente.

La ausencia de solubilidad, sin embargo, no implica entrecruzamiento. Existen otros factores como altas fuerzas intermoleculares o cristalinidad.

En general, las especies con ramas son más solubles que sus contrapartes lineales del mismo tipo químico y peso molecular.

1.6 Polímeros conjugados.

Hasta aquí hemos descrito las propiedades generales aplicables a cualquier tipo de polímero. En esta sección nos enfocaremos en los polímeros con enlaces dobles y sencillos alternados (o sistemas poli conjugados), finalizando con uno de los polímeros más importantes en la actualidad: poli (3,4 etilenodioxitiofeno).

1.6.1 Conjugación extendida.

Desde su origen los polímeros sintéticos han reemplazado a muchos materiales inorgánicos. Inicialmente los polímeros sintéticos disponibles eran buenos dieléctricos, por lo que existían aplicaciones en las que no se podían usar, es decir, aquellas que requerían de conducción electrónica. Actualmente es posible diseñar moléculas orgánicas con una conductividad eléctrica apreciable. Como en otros casos, los sistemas biológicos muestran la forma. Como es bien sabido, en la fotosíntesis la luz es absorbida, transformada en una carga

electrónica y transmitida a la región de síntesis de productos. El cable molecular que realiza el proceso es un caroteno, como el responsable del color naranja de la zanahoria (fig. 1-6).

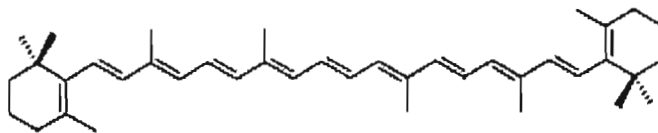


Figura 1 - 6. β - caroteno, un polímero conductor natural ^[10].

Una característica estructural de estas moléculas es que poseen lo que se llama conjugación extendida, esto es, los átomos de carbono en la cadena están unidos entre sí por una sucesión de enlaces simples (σ) y dobles (π) alternados. Los electrones π están altamente deslocalizados y son fácilmente polarizables por lo que pueden moverse a lo largo de la cadena y transmitir cargas electrónicas. La melanina posee una configuración similar.

La naturaleza intrínseca cuasi unidimensional y la deslocalización extendida en la cadena y entre cadenas de los electrones π son importantes para las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de los sistemas poli conjugados. La morfología compleja de los polímeros determina sus propiedades físicas. En general, la longitud de conjugación, lo fuerte de la interacción entre cadenas y la extensión del desorden son algunos de los parámetros significativos que gobiernan las propiedades físicas de los polímeros conjugados^[11].

El comportamiento de los sistemas poli conjugados es muy diferente con respecto a los polímeros convencionales. En el caso de materiales como el polietileno, el número de monómeros en una cadena es de miles o millones. En muchos casos, los polímeros convencionales son solubles en solventes comunes, procesables y altamente manejables. Por otro lado, los sistemas poliméricos conjugados tienen, en general, unos cuantos cientos de monómeros en una cadena. Los enlaces sencillos y dobles alternantes hacen las cadenas más rígidas en comparación con las cadenas no conjugadas. Estos sistemas no son, como consecuencia, solubles ni manejables al menos que se introduzcan grupos laterales en la cadena principal o iones dopantes para agregar solubilidad y procesabilidad.

Un sistema poli conjugado con completo balance de cargas solo será un semiconductor, con una banda prohibida entre 0.8 eV y 4 eV^{[11],[12]}. Si se rompe el balance de electrónico por inyección (reducción) o extracción (oxidación) de electrones la cantidad de portadores de

carga aumenta (dopado) y la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. Si se usa el material sin dopar, se tiene un semiconductor.

1.6.2 Diferencias entre polímeros conjugados y semiconductores inorgánicos.

Los materiales orgánicos e inorgánicos tienen propiedades diferentes cuando se encuentran divididos en ensambles (partículas, alambres, películas, esferas huecas, etc.) de dimensiones nanométricas. Esto se debe a:

a) La estructura del material. En los materiales inorgánicos (con estructura atómica) la relación entre la cantidad de átomos superficiales a átomos dentro del ensamble cambia drásticamente. Los átomos superficiales tienen propiedades diferentes porque no pueden compartir todos sus electrones con otros átomos iguales. En los polímeros la estructura fundamental es la molecular.

b) La existencia de efectos cuánticos. Esto hace posible que los compuestos inorgánicos puedan usarse en la fabricación de confinamientos cuánticos como pozos, alambres y puntos. La desventaja se encuentra en que, cuando se disminuyen las dimensiones las propiedades son diferentes a las del bulto. En los polímeros no existen cambios derivados al disminuir el tamaño del material desde centímetros a nanómetros, por lo que se pueden diseñar sistemas de dimensiones nanométricas usando las propiedades medidas en escala macroscópica.

c) Mecanismo de generación de carga debido a la incidencia de fotones. En los semiconductores inorgánicos el proceso está bien establecido^{[13],[14]}. Esto es, debido a que estos materiales son sólidos cristalinos típicos, su estructura electrónica puede ser descrita en términos de la teoría de bandas de energía. Como es bien conocido, para un semiconductor la estructura electrónica consiste de una banda de conducción y una banda de valencia separadas por una banda prohibida de energía, cuyo tamaño dependerá del tipo de material. Esta banda prohibida será indirecta si la transición del portador de carga entre las bandas se hace con un cambio en su momento (con el correspondiente cambio en el vector de onda a través de una interacción con un fonón), o directa en caso contrario. Por ejemplo, en el caso del silicio

cristalino la banda prohibida (indirecta) es de alrededor de 1.12 eV, mientras que para el arsenuro de galio (banda prohibida directa) es de 1.4 eV.

La mayoría de los semiconductores inorgánicos tienen una banda prohibida entre 0.1 eV y 2.2 eV la cual es comparable con la energía de los fotones con frecuencias en el rango del visible. Por esto un fotón de luz visible tendrá la suficiente energía para excitar un electrón de la banda de valencia hasta la banda de conducción del material. Como una consecuencia de este simple evento, dos portadores de carga son producidos: un electrón en la banda de conducción y un "hueco" en la banda de valencia. El hueco es simplemente un estado electrónico vacío, el cual puede ser ocupado por otros electrones en la banda de valencia y que es considerado como un portador independiente de carga positiva.

Para el caso de los polímeros conductores^[15], el primer cuestionamiento que surge en este tipo de materiales está relacionado con la conexión que pudiese existir entre semiconductores inorgánicos y orgánicos. Las primeras evidencias mostraban que los polímeros conductores también actuaban como semiconductores y sus propiedades aparentaban ser análogas a la de los semiconductores inorgánicos. Sin embargo, surgía de manera natural la pregunta de cómo es posible tal analogía, cuando es bien sabido que la cristalinidad es un factor crucial para el origen de bandas de energía en el estado sólido.

Las características de los enlaces π son la fuente de las propiedades semiconductoras de estos polímeros. Primeramente, los enlaces π están deslocalizados en la molécula, por lo que de la mecánica cuántica el traslape de los orbitales p produce dos orbitales, un orbital enlazante π y un orbital antienlazante π^* . El orbital π de más baja energía produce la banda de valencia y el orbital π^* de más alta energía forma la banda de conducción. La diferencia de energía entre los dos niveles produce lo que sería la banda prohibida que determina las propiedades ópticas y eléctricas del material. Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los polímeros semiconductores tienen una banda prohibida en el rango de 0.8 eV a 4 eV, por lo que son ideales para dispositivos opto electrónicos que operen en este rango de luz.

El mecanismo de conducción de carga parece ser más complejo en polímeros conductores que para semiconductores inorgánicos. La acción de un fotón incidente en un polímero conductor excita un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción,

resultando así un enlace entre el electrón y el hueco generado llamado excitón. El movimiento a través del material de este acoplamiento electrón - hueco es el responsable de muchas de las propiedades encontradas en la mayoría de los dispositivos basados en polímeros conductores.

Otra diferencia entre los materiales inorgánicos y los polímeros es que éstos se constituyen de carbono, con pocos elementos adicionales como nitrógeno, oxígeno, hidrógeno o azufre, por lo que su disponibilidad en la Tierra es casi infinita porque pueden obtenerse del petróleo, gas, carbón o biomasa. Los metales y semiconductores inorgánicos son escasos (con pocas excepciones como el silicio) y de disponibilidad limitada. Además algunos son tóxicos y/o provocan daño ambiental. Por el contrario, los polímeros son intrínsecamente biodegradables. La tabla 1-2 presenta en resumen las principales diferencias entre semiconductores inorgánicos y orgánicos.

	Inorgánico	Orgánico
Estructura	Atómica	Molecular
Disponibilidad	Escasa	Infinita
Toxicidad	Tóxicos en su mayoría	Intrínsecamente biodegradables
Diversidad	Limitada	Ilimitada
Conductividad	Alta	Baja
Procesabilidad	Baja	Buena
Efectos cuánticos	Grandes	Inexistentes

Tabla 1 - 2. Principales diferencias entre semiconductores orgánicos e inorgánicos.

1.6.3 Conductores orgánicos.

1.6.3.1 Dopado y estabilidad.

Los polímeros conductores, también llamados metales sintéticos, fueron descubiertos a principios de los años 70 por accidente. Durante el proceso de polimerización del poliacetileno un estudiante del profesor H. Shirakawa agregó más catalizador del necesario, lo que provocó cambios importantes en la estructura del polímero. Shirakawa, MacDiarmid y Heeger publicaron dos artículos en los que mostraban que la conductividad del poliacetileno podía

aumentar mil millones de veces al doparlo con vapores de yodo^[16]. La utilización de polímeros conductores permite combinar, en un solo material, las propiedades eléctricas y ópticas de los conductores metálicos con las múltiples ventajas de los plásticos: inercia química, solubilidad, flexibilidad, baja densidad, bajo costo y procesabilidad. En la figura 1-7 se muestran algunos polímeros conductores comunes.

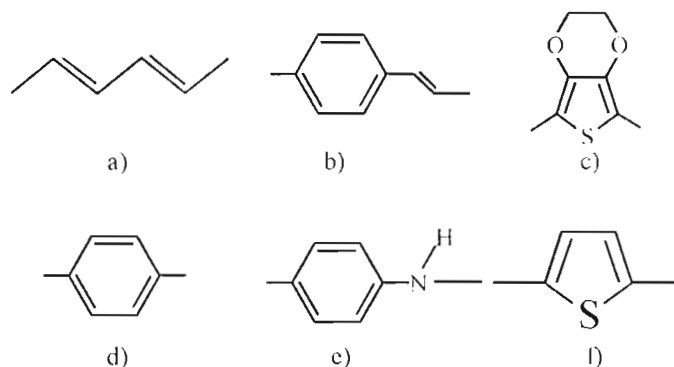


Figura 1 - 7. Estructura de algunos polímeros conductores típicos^[12]: a) poliacetileno, b) poli (p-fenileno vinileno), c) poli (3,4 etilenodioxitiófono), d) poli (p-fenileno), e) polianilina y f) politiofeno.

La conductividad de los sistemas poli conjugados sin dopar es de 10^{-10} S/cm a 10^{-6} S/cm por lo que se les puede considerar en la frontera aislante semiconductor. La densidad de portadores de carga en los polímeros conductores puede variar por varios órdenes de magnitud (cerca de 8 ordenes) debido al dopado. En sistemas completamente dopados la densidad de portadores puede ser tan alta como 10^{22} cm⁻³. En la figura 1-8 se comparan las propiedades eléctricas de algunos materiales típicos tanto orgánicos como inorgánicos.

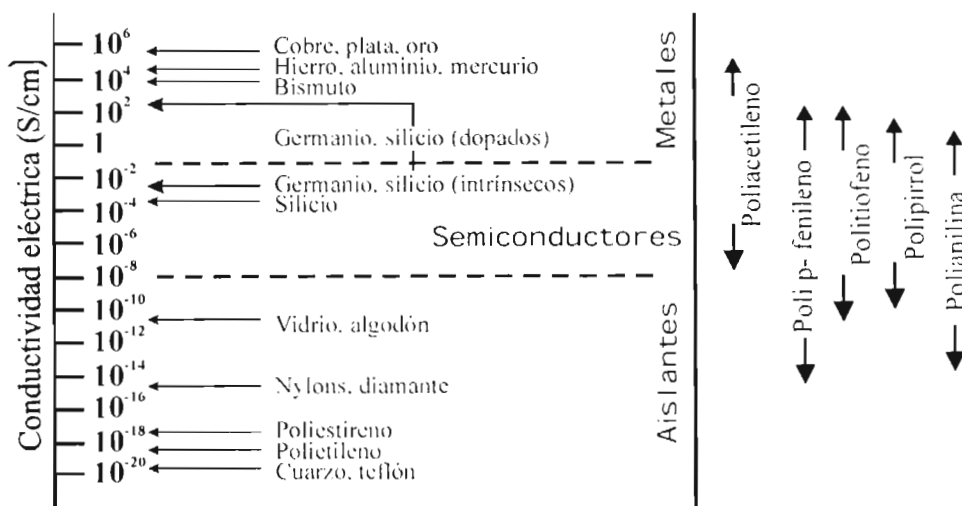


Figura 1 - 8. Propiedades eléctricas de algunos materiales importantes y polímeros conductores^[11]

Los procesos de dopado en sistemas poliméricos y semiconductores inorgánicos no son idénticos. En semiconductores inorgánicos los dopantes como el fósforo y el boro son sustituyentes para los sitios atómicos, de tal manera que se generan electrones y huecos dependiendo de la valencia del dopante. En polímeros conductores los dopantes no son sustitucionales, sino intersticiales y en este caso los iones dopantes son intercalados entre las cadenas. El mecanismo de dopado es muy similar al proceso de intercalación en estructuras de capas bidimensionales como el grafito. Los iones del dopante pueden oxidar (como I, ClO₄, PF₆, BF₄, etc.) para crear una carga positiva o reducir (como K, Na, Rb, etc.) para crear una carga negativa en la cadena, dependiendo del proceso redox. Durante el proceso de dopado, los dopantes se difunden aleatoriamente entre las cadenas del polímero y el sistema dopado puede tener una estructura cristalina (medible o no medible) o desordenada. En la tabla 1-3 se muestran conductividades de algunos polímeros conjugados.

Polímero	Dopante	Conductividad (S/cm)	Referencia
Polipirrol	HClO ₄	4x10 ²	[17]
	FeCl ₃	2x10 ⁴	[18]
	AsF ₅	3.6x10 ³	[19]
	I ₂	1.7x10 ⁴ -1.7x10 ⁵	[20]-[23]
	Na	1.8x10 ³	[24]
	Rb	3x10 ³	[24]
	FeCl ₃	190, 130	[25]
	FeCl ₃	3	[25]
	PF ₆	240 – 1500	[26], [27]
	FeCl ₃	1.9 – 33.5	[28]
Politiofeno	ClO ₄	10 – 100	[29]
	AsF ₆	97	[30]
	ClO ₄	36	[31]
	ClO ₄	40	[32]
	BF ₄	270	[33]
	PF ₆	370	[34]
	I ₂	6 – 12	[35], [36]
	FeCl ₃	0.5	[37]
Poli (3-octiltiofeno)	NOPF ₆	0.05	[38]
	FeCl ₃	1 – 180	[38]
Poli (3-hexiltiofeno)	FeCl ₃	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁷	[39]
Poli (p-fenileno vinileno)	SO ₃	10	[40]
	FeCl ₃	35	[41]
Polianilina	CSA/m-cresol	100	[42]
	HCl	3.8x10 ⁻⁴ – 1.3	[43]
	H ₃ PO ₄	58	[44]
	H ₃ PO ₄	40	[45]
	HCl	350	[46]

Tabla 1 - 3. Conductividades eléctricas de varios polímeros conjugados en estado dopado. Extraído de [11].

Entre los polímeros heterocíclicos destacan los polímeros basados en anillos de pirrol, furano y tiofeno (fig. 1-9), pues poseen una estabilidad ambiental excelente además de buenas propiedades eléctricas y ópticas ^{[12], [47]}. Cabe mencionar que se le llama *estabilidad* a la habilidad que tiene un polímero para retener sus propiedades útiles. Existen muchos factores externos que degradan un polímero tales como calor, luz, oxígeno, ozono, tensión mecánica, humedad y contaminantes atmosféricos.

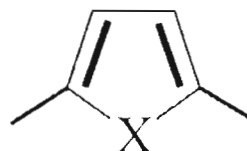


Figura 1 - 9. Polímeros heterocíclicos destacados. Polipirrol (X = NH), polifurano (X = O) y politiofeno (X = S).

En la tabla 1-4 se resumen las características de algunos conductores orgánicos típicos.

Polímero	Orientabilidad	Cristalinidad	σ (S/cm)
Poliacetileno	alta	80%	$10^4 - 10^5$
PPV	alta	80%	10^4
Polianilina	baja	50%	400
Polipirrol	baja	40%	300
PEDOT	baja	40%	300
Poli(3 metiltiofeno)	baja	40%	400

Tabla 1 - 4. Detalles de algunos polímeros conductores dopados en el estado metálico^[48]. Los valores mostrados corresponden a muestras de alta calidad.

Un criterio a tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse. La utilización de polímeros heterocíclicos, como los politiofenos, permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización (fácil oxidación) y/o alta afinidad electrónica (fácil reducción).

1.6.3.2 Polímeros degenerados y no degenerados.

Los estados base de los polímeros conjugados pueden ser divididos en dos tipos: degenerados y no degenerados. La curva de energía total de un sistema degenerado en el estado base está mostrada esquemáticamente en la figura 1-10 como función de una coordenada de deformación estructural R . Para sistemas no degenerados, véase la figura 1-11. El prototipo de los polímeros degenerados es el *trans*-poliacetileno. Hay dos estructuras estables (A y B en la figura 1-10) con enlaces $C - C$ y $C = C$ alternados, mientras que la estructura con longitudes de enlace iguales $C - C$ (C en la figura 1-10) es inestable. Las dos estructuras estables son idénticas y tienen la misma energía total (sistema degenerado).

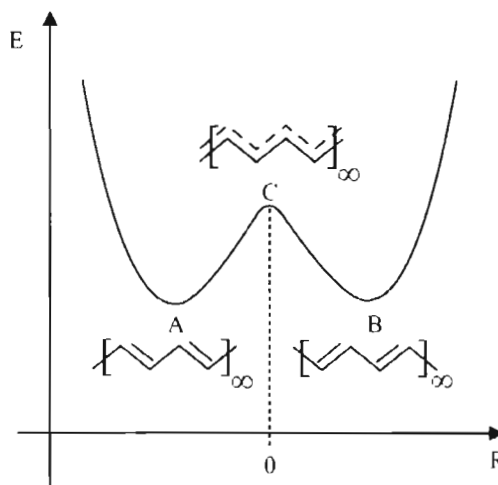


Figura 1 - 10. Energía total como función de una coordenada de deformación estructural R para el *trans*-poliacetileno^[11].

Por otro lado, un polímero no degenerado tiene dos estructuras distintas en el estado base (fig. 1-11), por ejemplo, la *aromática* y la *quinoidea* para polímeros heterocíclicos (fig. 1-11a). La mayoría de los polímeros conjugados son no degenerados.

Como se puede observar en la figura 1-11a, para un politiofeno, suponiendo un cambio de estructura de una aromática a una quinoidea, la energía de la estructura quinoidea es mayor que la aromática. Es conveniente mencionar que a las estructuras de los polímeros heterocíclicos se les llama aromáticas (o benzoideas) y quinoideas por la semejanza que existe con las estructuras del benceno y la quinona, respectivamente.

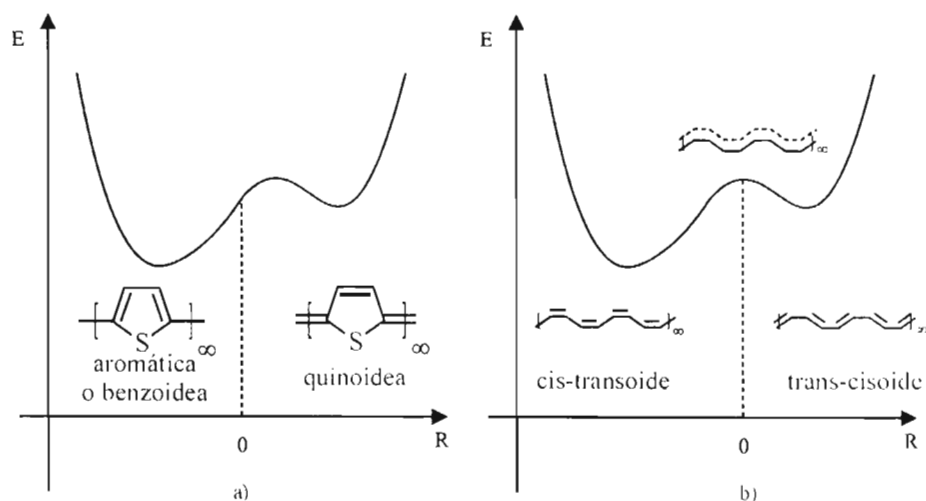


Figura 1 - 11. Diagrama de energía total como función de una coordenada de deformación estructural R para polímeros no degenerados^[11]. Se muestran las estructuras para a) politiofeno y b) cis-poliacetileno.

1.6.3.3 Excitaciones auto localizadas.

Los tipos de excitaciones auto localizadas dependen de la degeneración de los estados base^{[11],[49]}. El principal proceso de dopaje químico es la reacción de oxidación (o reducción) de las cadenas del polímero conjugado. Consideremos el politiofeno (fig. 1-12) como un polímero no degenerado típico. En el caso del dopado aceptor (oxidación), muchos electrones son removidos de una cadena polimérica. Cuando un electrón se remueve de una cadena polimérica infinita, la carga $+e$ y el spin $\frac{1}{2}$ se localiza sobre varias unidades repetitivas con cambios estructurales (figura 1-12a). A esta excitación auto localizada se le llama *polarón positivo*. Estos cambios estructurales asociados con la transferencia de carga son debidos a una interacción electrón - red (electrón - fonón). La geometría de equilibrio del estado cargado es diferente del estado neutral. Cuando otro electrón se remueve, una carga $+2e$ se localiza sobre diversos anillos (figura 1-12b), formándose un *bipolarón positivo* con carga $+2e$ y sin spin. Si un bipolarón es inestable, se forman dos polarones como se muestra esquemáticamente en la figura 1-12c. Aunque la carga y el spin se representan bien localizados en un átomo de carbono en la figura 1-12, se debe entender que se extiende sobre varios anillos con cambios geométricos en el polímero real. Por otro lado, en el caso de un dopado dador se pueden

formar polarones y bipolarones negativos. El *solitón*, otro tipo de excitación autolocalizada, se puede formar solamente en polímeros degenerados como el trans-poliacetileno.

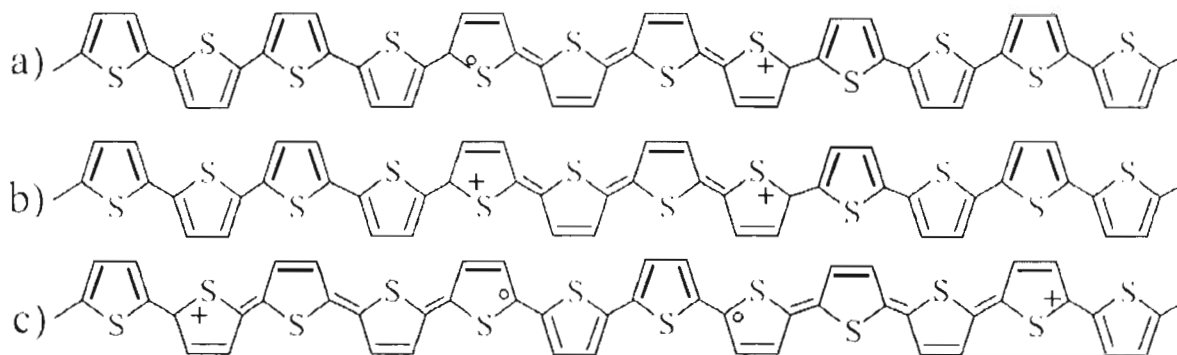


Figura 1 - 12. Estructuras esquemáticas de excitaciones auto localizadas en el politiofeno^{[11] [49]}: a) un polarón positivo b) un bipolaron positivo c) dos polarones positivos.

Los polímeros conductores son parcialmente cristalinos y parcialmente amorfos por lo que consisten tanto de estados localizados como deslocalizados. Por esta razón, la estructura de las cadenas poliméricas, la interacción entre cadenas, el desorden y el nivel de dopado determinan la estabilidad de los portadores tales como solitones, polarones, bipolarones y portadores libres. Por lo tanto, debido a la coexistencia de estados localizados y deslocalizados, así como la presencia de varios portadores de carga, un amplio rango de comportamientos, desde el régimen metálico al aislante pueden observarse en las propiedades de transporte de los polímeros conductores dopados.

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la oxidación o la reducción de las moléculas poliméricas causa la aparición de estados electrónicos situados en la banda prohibida (E_g), que facilitan el proceso de conducción. En la figura 1-13 se representa esquemáticamente la estructura de bandas del politiofeno, que tiene una banda prohibida de ~ 2.2 eV (fig. 1-13a) en el estado neutro.

En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia (llamado HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía (llamado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabiliza. Esto lleva a la aparición de dos estados situados en la banda prohibida (figura 1-13b) y se forma el polarón positivo. En el

lenguaje químico es un radical catiónico. Cuando se forma un bipolarón positivo, lo que en terminología química es un dicatión (dopado P) aparecen dos estados electrónicos vacíos en la banda prohibida (figura 1-13c). Al aumentar el nivel de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas (figuras 1-13d y 1-13e). En el dopado de tipo N la situación es similar.

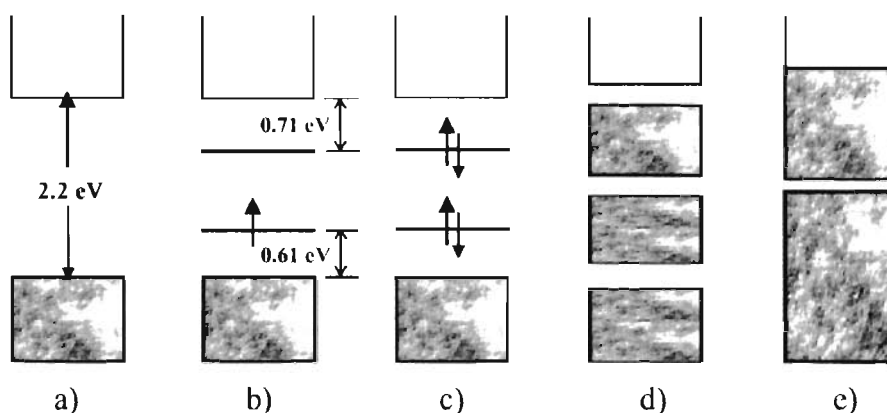


Figura 1 - 13. Representación esquemática de la estructura de bandas del poliofeno: a) sin dopar, b) con un polarón, c) nivel de dopado intermedio con estados bipolarónicos en el gap, d) formación de bandas bipolarónicas a un nivel de dopado mayor y e) a un nivel de dopado hipotético del 100%. Imagen adaptada de [50]

Actualmente existe una gran variedad de aplicaciones para los polímeros conductores en baterías orgánicas, visores electrocrómicos, dispositivos semiconductores (OLED's, transistores), escudos electromagnéticos, fuentes de energía renovable, tecnología de películas delgadas, sensores, dispositivos electromecánicos y fotovoltaicos, ventanas inteligentes, entre otras. Sin embargo, las aplicaciones más revolucionarias se encuentran en el campo de la biomedicina.

1.6.4 El sistema PEDOT/PSS

Como se mencionó anteriormente, los polímeros heterocíclicos destacan por su superior estabilidad ambiental. En los últimos años se han sintetizado derivados de éstos polímeros para mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas. Uno de los derivados del poliofeno es el PEDOT.

1.6.4.1 PEDOT

El polímero conductor que ha atraído atención considerable desde que fue reportado por primera vez en 1992 por la estabilidad electroquímica superior (originada en la carga positiva del azufre) y transparencia en el estado dopado^[51] es el poli (3,4 etilenodioxitiofeno) (PEDOT o PEDT, fig. 1-14). Es un polímero conjugado lineal termoestable, con una banda prohibida muy baja entre 1.5 eV y 1.6 eV^[52]. El PEDOT es polimerizado desde su monómero tiofeno EDOT (3,4 etilenodioxitiofeno) y fue desarrollado durante la década de 1980 en los laboratorios de Bayer^[53], quienes funcionalizaron las posiciones 3 y 4 del tiofeno con el sustituyente cíclico 3,4 dioxi resultando una alta regularidad de la columna polimérica y un significativo potencial de oxidación bajo. El PEDOT exhibe gran aumento de estabilidad relativa al polipirrol y se le considera hasta ahora el más estable de los polímeros conductores disponibles^{[54]-[56]}.

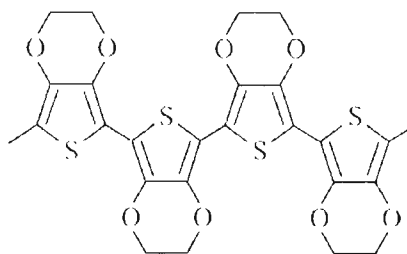


Figura 1 - 14. Representación esquemática del poli (3,4 etilenodioxitiofeno) - PEDOT^[51].

El PEDOT se prepara por métodos de oxidación química estándar (ciclos redox) o por polimerización electroquímica^{[57]-[59]}. Las películas depositadas de esta forma tienen una conductividad alta (cerca de 550 S/cm)^{[60],[61]}, son transparentes, mecánicamente durables e intrínsecamente insolubles en solventes comunes. Otras formas de sintetizarlo incluyen polimerización en fase vapor^[62], soluciones coloidales para la formación de esferas huecas^[63], plantillas de cristal líquido^[64] o de alúmina^[65], así como micelas^{[66],[67]} para la formación de nanoestructuras con forma de barras, esferas, tubos o fibras, CVD^[68] para deposición en sustratos flexibles porosos como papel o algodón, técnicas de impresión^{[69][70]} y deposición selectiva en fase vapor de películas delgadas en combinación con impresión de micro contacto (μCp)^[71].

Es conveniente mencionar que los sistemas unidimensionales de PEDOT sintetizados a la fecha, como nanotubos, nanobarras o fibras, pueden transportar de manera eficiente electrones y excitaciones ópticas por lo que ofrecen innovaciones para el desarrollo de dispositivos opto electrónicos. Algunos autores^{[66],[67]} consideran que éstas nano estructuras son posibles sustitutos para los nanotubos de carbono por la alta cristalinidad existente, alto nivel de dopado y excelente conductividad.

La figura 1-15 y la tabla 1-5 muestran una comparación entre el polipirrol y el PEDOT (nombre comercial Baytron). De las pruebas realizadas^[51] en una atmósfera con vapor de agua y una temperatura entre 100 °C y 120 °C por un tiempo de 1000 hr, se observa que la conductividad del PEDOT no se ve afectada de manera apreciable, mientras que en el polipirrol decremента de manera considerable.

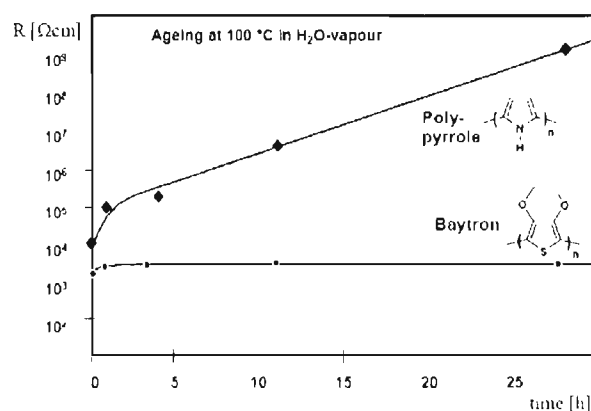


Figura 1 - 15. Comparación entre la estabilidad del polipirrol y el poli (3,4 etilenodioxitiofeno)^[51].

	Polipirrol	PEDOT (Proceso DMSE)
Concentración	10-12%	1%
Solvente	Orgánico / agua	Agua
Olor	Fuerte	Menos fuerte
Reactividad	Alta	Baja
Conductividad	< 10 ⁻² S/cm	< 10 ⁻¹ S/cm
Deposición en cobre	0.2 - 0.3 mm/min	3 - 5 mm/min

Tabla 1 - 5. Comparación entre el polipirrol y Baytron. Información obtenida de H. C. Starck.

Sobre la base de estudios espectroscópicos, diversos autores^{[172]-[174]} le han asignado al PEDOT dos tipos de estructuras resonantes, la aromática (o benzoidea) y la quinoidea. Ambas

estructuras pueden presentarse, pero en el PEDOT neutro la estructura aromática es la dominante, mientras que la estructura quinoidea es dominante en el estado dopado.

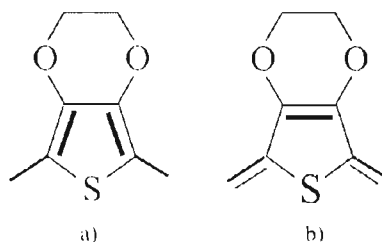


Figura 1 - 16. Estructuras a) aromática y b) quinoidea del PEDOT.

1.6.4.2 PEDOT/PSS

El PEDOT, al ser un polímero semiconductor termoestable, no puede ser procesado con facilidad. El PEDOT se hace conductivo y procesable con el dopado. Entre los dopantes utilizados (véase tabla 1-6) están PF_6 ^{[75][76]}, BF_4 , CF_3CO_3 ^{[77][78]}, ClO_4 y el sulfonato de p-tolueno (tosilato). Comúnmente se usa como dopante el poli anión PSS, poli (sulfonato de estireno), también llamado poli (ácido estireno sulfónico). El PSS actúa como balanceador dopante de carga durante la polimerización, obteniéndose así el sistema PEDOT/PSS, cuya representación esquemática se puede ver en la figura 1-17. Comercialmente el PEDOT/PSS (Baytron P) se encuentra bajo la forma de una dispersión acuosa que tiene una conductividad entre 1 S/cm y 10 S/cm, dependiendo de los parámetros de síntesis utilizados. En la tabla 1-7 se muestran las características de distintos grados comerciales de PEDOT/PSS.

Polímero	σ (S /cm)	Dopante
PEDOT/PSS	1	PSS, a partir del poli (sulfonato de sodio p-estireno).
PEDOT/PSS	80	PSS, a partir del poli (ácido p-estireno sulfónico).
PEDOT/PSS	50	PSS, a partir del poli (ácido p-estireno sulfónico).
PEDOT/Tos(Na)	400	sulfonato de sodio p-tolueno.
PEDOT/Tos(H)	450	ácido p-tolueno sulfónico.
PEDOT/PSS ^{a)}	0.03	Disponible comercialmente.
PEDOT/PSS ^{b)}	30	Disponible comercialmente.
PEDOT/Tos ^{c)}	125	tosilato.
PEDOT/ ClO_4 ^{c)}	650	perclorato.

Tabla 1 - 6. Conductividades eléctricas de polímeros preparados química o electroquímicamente con dopado P. a) y b) preparado químicamente, b) fue tratado con N-metil-2-pirrolidona (NMP), c) Preparado en una solución de acetonitrilo. Como se puede observar, la conductividad depende tanto del dopante como del proceso de síntesis. Datos obtenidos de Zotti et. al.^[79]

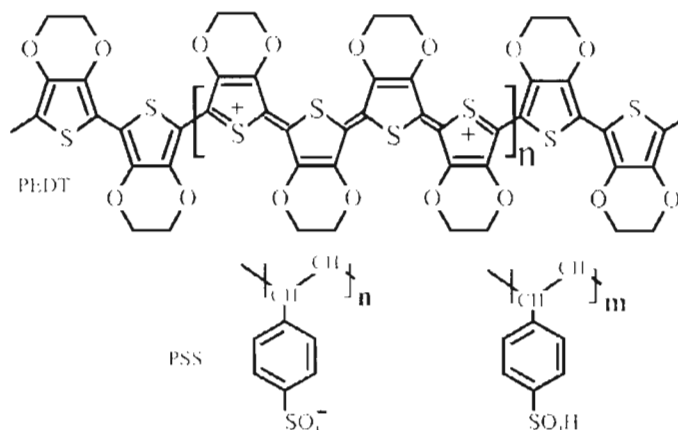


Figura 1 - 17. Esquema del sistema polimérico PEDOT/PSS^[56].

Grado	σ (S/cm)	Razón PEDOT:PSS (en peso)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Viscosidad (mPa s)
Baytron P	~1	1 : 2.5	80	80
Baytron P V2	~3			80
Baytron PH	~0,3			25
Baytron P TP Al 4083	~10 ⁻³	1 : 6	42	30
Baytron P TP.CH 8000	~10 ⁻⁵	1 : 20	22	20
Baytron P LS	~1			80
Baytron P HS	~1			> 200
Baytron P LV	~1-2			10
Baytron P HC	~5-10			120

Tabla 1 - 7. Grados comerciales de Baytron P. Información obtenida de H. C. Starck

En cuanto a las propiedades ópticas de las películas de PEDOT/PSS, éstas tienen una transmitancia de ~90% en el rango visible^[80] y un máximo de absorción entre 500 nm y 700 nm^[81], dependiendo del grado de dopado. En la figura 1-18 se muestran las características generales de la estructura electrónica inducida por el dopado y las correspondientes bandas de absorción óptica del sistema PEDOT/PSS. Como se mencionó anteriormente, el polarón es el estado esperado cuando el sistema está ligeramente dopado mientras que el bipolarón es el estado esperado cuando el sistema está fuertemente dopado. Los polarones y bipolarones exhiben diferentes espectros de absorción: el estado polarónico produce tres picos anchos (fig. 1-18b), mientras que el estado bipolarónico solamente produce un solo pico ancho (fig 1-18c).

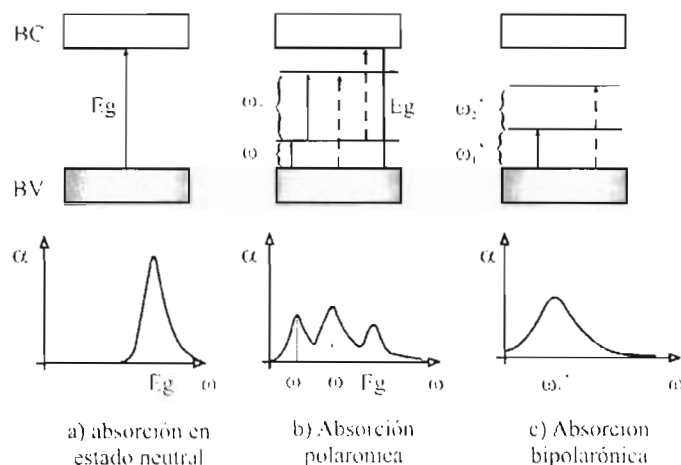


Figura I - 18. Estructura electrónica de polarones y bipolarones en el PEDOT/PSS. Las líneas verticales muestran las transiciones electrónicas. Las líneas discontinuas se consideran no permitidas ya sea por simetría o por la regla de selección de dipolos. Adaptada de [82]

Otras de las características del PEDOT/PSS son:

- Se puede depositar fácilmente por spin-coating.
- Es un buen material conductor de huecos.
- Posee excelente estabilidad térmica.
- Tiene excelente procesabilidad en solución acuosa, por lo que se le puede usar como tinta conductora en impresoras de inyección.
- Su conductividad es menor que la de algunos otros polímeros conductores por uno o dos órdenes de magnitud y menor que la del ITO (óxido de indio dopado con estaño, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) por alrededor de tres órdenes de magnitud.
- Las películas exhiben funciones de trabajo desde ~ 4.8 eV hasta ~ 5.2 eV, dependiendo del proceso de síntesis^{[83]-[86]}.

El PEDOT/PSS se ha empleado como material de recubrimiento antiestático, capa transportadora de huecos para diodos emisores de luz orgánicos (OLED's)^{[87]-[89]}, electrodo para capacitores, fotodiodos, celdas fotovoltaicas^{[90]-[92]}, transistores FET^{[93]-[94]}, detectores de vapor^[95] y por la reversibilidad entre el color azul en el estado sin dopar y su cuasi transparencia en la región visible en el estado dopado también se le puede usar en dispositivos electro crómicos^[96].

1.6.4.3 Ventajas del uso de PEDOT/PSS

Antes de mencionar las ventajas del PEDOT/PSS, es conveniente resaltar las desventajas de otros polímeros conductores. El poliacetileno, por ejemplo, aunque tiene una conductividad mayor que el PEDOT/PSS en su estado dopado, no es suficientemente estable para aplicaciones tecnológicas^[98]. El polipirrol, al contrario del PEDOT/PSS, se hace menos transparente cuando se aumenta el dopado, además de que es insoluble e infundible. Los compuestos de la familia de las polianilinas son procesables y de bajo costo, pero producen agentes tóxico-cancerosos como las benzidinas en su descomposición. El politiofeno y el poli(p-fenileno vinileno) no son tóxicos, pero no son fáciles de procesar^{[12], [56]}.

Actualmente la alta resistencia de los electrodos orgánicos baja la funcionalidad de los dispositivos y el calentamiento Joule generado por el flujo de corriente a través de los electrodos orgánicos decreta su tiempo de vida. Para los dispositivos opto electrónicos se requiere que al menos un electrodo sea transparente. Aunque el ITO es usado frecuentemente como el electrodo transparente en dispositivos flexibles, su flexibilidad mecánica es limitada y ocurren rupturas cuando el sustrato se dobla.

Algunas mejoras debidas al uso del PEDOT/PSS que se han reportado son:

- En dispositivos fotovoltaicos poliméricos, el factor de llenado mejora cuando se usa PEDOT como electrodo y la eficiencia cuántica externa incrementa cuando se usa PEDOT como una capa intermedia entre el ITO y una capa polimérica semiconductor^{[90]-[92]}.
- En OLED's, la combinación ITO/PEDOT incrementa la eficiencia del dispositivo y el tiempo de vida, además de que reduce el voltaje de operación. Los efectos benéficos de una película de PEDOT entre el ITO y el polímero semiconductor están relacionados con la reducción de la barrera en la inyección de huecos en la interfase del ánodo^[87].
- Los dispositivos sensores de vapor fabricados con PEDOT/PSS mostraron, en promedio, mejor respuesta al diferenciar un amplio conjunto de vapores^[95].

- Los electrodos conductores de PEDOT/PSS pueden ser usados en sistemas vibratorios por su compatibilidad mecánica con los polímeros piezoeléctricos. Éstos electrodos exhiben estabilidad y durabilidad y son más compatibles que los electrodos inorgánicos (ITO, Ag). Los dispositivos pueden operar de manera estable a alta frecuencia y a un campo eléctrico alto^[97].

1.6.4.4 Conductividad

Diversos grupos de investigación han observado que la conductividad en películas de PEDOT/PSS es fuertemente afectada por el proceso de síntesis, el tipo de dopante en el ciclo redox, los solventes usados^{[58],[99]-[103]}, la razón de PEDOT a PSS en la dispersión acuosa obtenida y el tamaño promedio de las partículas (véanse las tablas 1-6 y 1-7 como ejemplo).

Por ejemplo, el grupo de Lefebvre^[57] observó al sintetizar el PEDOT/PSS que la conductividad en los polímeros con un alto contenido de PSS (y bajo contenido de PEDOT) es baja. Al preparar películas con éstos polímeros sintetizados, observaron por microscopía electrónica de barrido la presencia de aglomeraciones de formas irregulares y concluyeron que el tamaño de las partículas es pequeño cuando el contenido de PSS es bajo, por lo que existe una correlación inversa entre el tamaño de partículas y la conductividad del polímero en bulto, i. e. al decrecer el tamaño de partícula, la conductividad incrementa.

Por otro lado, Garreau y su grupo^[81] encontraron en estudios espectro-electroquímicos realizados *in situ* que la estructura del PEDOT/PSS cambiaba durante el proceso de oxidación (dopado), debido a la presencia de polarones y bipolarones (fig. 1-17). Además encontraron que el cambio en la estructura era similar a la que sucede en el politiofeno, es decir, existía un cambio de una estructura aromática a una quinoidea.

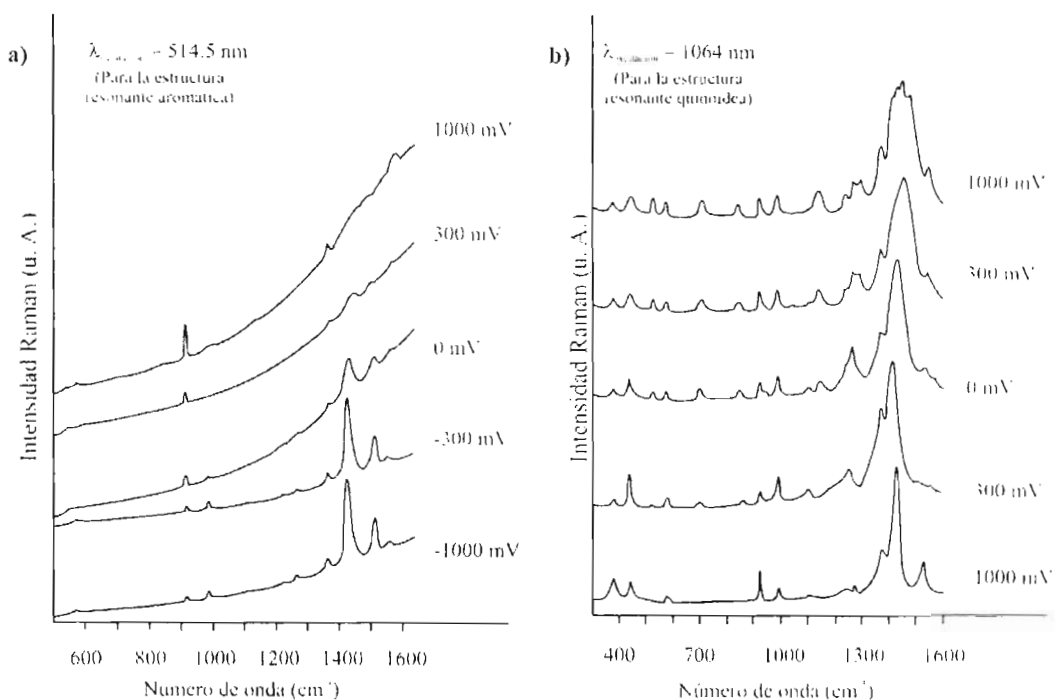


Figura 1 - 19. Espectros Raman durante el proceso de oxidación del PEDOT. a) disminución de la intensidad de los picos debido al cambio de la estructura aromática a la quinoidea. b) aumento en la intensidad de los picos debido a la presencia de polarones / bipolarones. Tomado de [81].

Como se mencionó anteriormente, la anisotropía en polímeros conductores se atribuye a la influencia de la orientación del polímero (y por lo tanto, de su morfología) en la longitud de conjugación efectiva y la razón de transferencia de carga entre cadenas. Entender y mejorar la conductividad del PEDOT ha sido complicado en parte por la dificultad en controlar el orden estructural a nanoescala de las partículas de PEDOT. Los métodos por spin coating y polimerización química permiten orientar^[64] las cadenas poliméricas paralelamente al sustrato, sin embargo, la orientación en el plano es generalmente aleatoria y deficiente. Por esta razón, actualmente se usan solventes para mejorar la conductividad del PEDOT/PSS.

MacDiarmid y Epstein^[104], al estudiar la polianilina dopada, reportaron que un cambio del solvente induce un cambio en la conductividad, mientras que su conformación molecular cambiaba de helicoidal compacta a helicoidal expandida o lineal, llamándole a esto el “*efecto de dopado secundario*”. Ellos describieron el dopante secundario como “una sustancia aparentemente inerte que produce un incremento en la conductividad de un polímero conjugado dopado primariamente”. El dopante secundario “difiere de un dopante primario en

que las nuevas propiedades mejoradas persisten aún después de remover el dopante secundario”.

En el caso del PEDOT, en una conformación helicoidal expandida (o lineal) los anillos de tiofeno vecinos en las cadenas están orientados casi en el mismo plano, por lo que los electrones π deben deslocalizarse sobre dicha cadena.

Diversos grupos de investigación aún no se ponen de acuerdo sobre el mecanismo que hace que la conductividad aumente en el sistema PEDOT/PSS. Algunos resultados reportados son los siguientes:

Kim et. al.^[105] al realizar estudios por difracción de rayos X en sus muestras preparadas con diferentes solventes (DMSO, N,N dimetil formamida, THF, agua) no observaron aumento en la cristalinidad, por lo que deducen que el solvente no contribuye al cambio de la estructura de las muestras. El aumento de la conductividad lo atribuyen a que éstos solventes polares tienen una constante dieléctrica alta, por lo que inducen un fuerte efecto de apantallamiento entre los contraiones y los portadores de carga, el cual reduce la interacción de Coulomb entre el PEDOT cargado positivamente y el dopante PSS cargado negativamente.

Jönsson et. al.^[106] concluyen de sus experimentos que la mezcla de solventes induce mejoras en la conductividad, sin importar la razón de PEDOT a PSS de la dispersión. Agregan que la razón PEDOT:PSS en la superficie de las películas es más del doble cuando se mezclan los solventes en la solución PEDOT/PSS, por lo que proponen que un factor importante en el incremento de la conductividad es el cambio en la morfología en la película polimérica inducido por la presencia de la mezcla de solventes en la solución durante la deposición. El exceso de PSS es eliminado de la superficie de los granos de PEDOT/PSS en la película, creando una mejor conexión entre los granos conductivos de PEDOT/PSS y así se mejoran las vías de transporte de carga. El exceso de PSS se “lava” de la superficie durante el proceso de formación de la película, pero permanece en el bulto uniformemente distribuido.

Crispin^{[107],[108]} y su grupo reportan que el efecto de dopado secundario está asociado con una separación de fases en la película inducida por el solvente, es decir, la formación de pequeñas islas ricas en PEDOT separadas por partículas de PSS, formándose así una red tridimensional conductora. Observaron un incremento en la razón de PEDOT a PSS y una

disminución en el tamaño de las partículas de PSS, asociado esto con el cambio en la morfología y composición superficial. Las propiedades requeridas para los dopantes secundarios son: alta solubilidad en agua, alto punto de ebullición y alta constante dieléctrica.

El grupo de Kim^[109] menciona que la morfología de la película puede ser modificada por las condiciones de secado, por lo que éstas deben considerarse como un parámetro importante en la determinación de la conductividad. De los análisis de espectros infrarrojos que realizaron observaron que cuando las películas se hornean a temperatura alta, cerca del punto de ebullición del solvente, éste se elimina completamente de la película. Agregan además que el hecho de que la transparencia óptica no se vea afectada por el incremento en la conductividad sugiere que existe un incremento en la movilidad de la carga y no en la concentración de portadores libres.

Ionescu-Zanetti et. al.^[110] al usar técnicas de AFM encontraron que las películas de PEDOT/PSS tienen una estructura *paracristalina* que consiste de lamellas moleculares de PEDOT y PSS. La orientación de la lamella muestra una clara correlación con la anisotropía conductiva. En particular, la conductividad es mayor en la dirección paralela al plano de orientación lamellar.

Hulvat y Stupp^[64] utilizan plantillas de cristal líquido para ordenar las cadenas de PEDOT/PSS en forma normal o paralela al plano del sustrato. Observaron que la conductividad es mayor en orientación paralela que en orientación perpendicular al plano.

Ouyang^{[111],[112]} y su grupo afirman que:

- a) Los grupos polares de los solventes son esenciales para el incremento de la conductividad y que ésta es independiente del espesor de la película. Por otro lado, observaron que el aumento en la conductividad no se debe al lavado de cadenas de PSS de la superficie, como lo propusieron Jönsson y su grupo, ya que las concentraciones fueron las mismas en cualquier parte y sin embargo en algunos casos la conductividad aumentó y en otros no. También observaron que el aumento en la conductividad no se debía al uso de solventes polares de alta constante dieléctrica, ya que hubo aumento en la conductividad cuando se

emplearon glicol de etileno ($\epsilon = 37$) o DMSO ($\epsilon = 49$) pero no lo hubo cuando se usó metanol ($\epsilon = 38$) o nitrometano ($\epsilon = 39$).

- b) El proceso de calentamiento o post horneado no tiene importancia para el aumento de la conductividad cuando se agrega un aditivo líquido. Lo que sí es importante es que el aditivo sea líquido para que la conductividad aumente y provea espacio para la reorientación de las cadenas poliméricas. La razón más importante para el aumento de la conductividad es la interacción entre el solvente y el polímero.
- c) De la espectroscopía Raman observaron que las estructuras aromática y quinoidea están presentes antes del tratamiento del PEDOT/PSS pero que después la estructura quinoidea se hace la más dominante, por lo que la transformación de la estructura resonante después del tratamiento indica el cambio conformacional de las cadenas de PEDOT de helicoidal (compacta) a lineal. Este cambio en la conformación explica el porqué el grado de dopado de la película no cambia después del tratamiento, la formación de dominios largos en la superficie de las películas y su comportamiento hidrofóbico. El solvente cambia la solubilidad de la película, lo que indica el incremento de la interacción entre cadenas después del tratamiento.
- d) La presencia de dos o más grupos polares en una molécula pueden formar enlaces de hidrógeno a los grupos sulfonato (o ácido sulfónico) del PEDOT/PSS. La interacción de corto alcance entre el momento dipolar grande del EDOT ($\mu = 1.87$ D, calculado por ellos) y el momento dipolar del solvente puede ser la fuerza que maneja el cambio conformacional de las cadenas de PEDOT. El papel del enlace de hidrógeno es importante para el aumento de la conductividad. Este cambio conformacional de las cadenas de PEDOT en la película puede hacer que la cadena se empaque mejor, pero no significativamente como para incrementar la cristalinidad de la película, por lo que no se puede detectar por difracción de rayos x.

- e) Observaron aumento en la conductividad cuando sumergieron las películas secas de PEDOT/PSS en el solvente por unos minutos. Esto indica que el solvente afecta la conformación de las cadenas solamente cuando la película se ha formado y no cuando el polímero se encuentra en solución.
- f) No se observa gran diferencia en el espectro de absorción antes y después del tratamiento.

Ashizawa^[113] y Snaith^[114] mencionan que la causa por la que el solvente reduce significativamente la resistencia de la película de PEDOT/PSS es la formación de una red altamente conductora, que extiende la longitud de localización de los portadores de carga y reduce la barrera de energía efectiva existente entre los granos de PEDOT/PSS presentes. El solvente actúa como plastificador que después de un tratamiento térmico puede ser eliminado de la película.

Cho y Lee^{[80],[115]} al realizar microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos x atribuyen el aumento de la conductividad con tratamiento térmico al incremento en el grado de cristalinidad o al aumento en el tamaño de los dominios cristalinos.

Bagchi y su grupo^[116], confirmaron usando SAX (small-angle X-ray scattering) que las cadenas de PEDOT tienen una transición de helicoidal compacta (en agua) a helicoidal expandida al agregar el solvente. Esta expansión inducida por el solvente hace que las cadenas mejoren su organización.

El grupo de Döbbelin^[117] utilizó líquidos iónicos, es decir, aditivos no volátiles de bajo peso molecular con buena estabilidad química, baja flamabilidad, presión de vapor despreciable y alta conductividad iónica. Al igual que Crispin^{[107],[108]}, observaron que los líquidos iónicos ensanchan los dominios de PSS y se induce una separación de fase de dominios con PSS en exceso rodeados por una fase de granos de PEDOT conductor unidos. Agregan que después de una concentración crítica no hay aumento en la conductividad porque los líquidos iónicos inducen ruptura en algunos puntos de la red tridimensional conductora.

De las conclusiones obtenidas por todos estos grupos, notamos que existe una coincidencia en afirmar que el aumento de la conductividad está íntimamente relacionado con

la orientación de las cadenas poliméricas en las películas depositadas y que a su vez, ésta orientación está relacionada de manera directa con la morfología superficial. Aún no se ha determinado qué parámetros en particular permiten orientar de manera favorable las cadenas de PEDOT/PSS, a excepción de los métodos mencionados anteriormente que incluyen métodos especiales de síntesis o el uso de plantillas.

En la tabla 1-8 se resumen los resultados más importantes obtenidos por varios grupos en el aumento de la conductividad por efecto del dopado secundario.

Solvente	Razón PEDOT/PSS:solvente	σ_{inicial} (S /cm)	σ_{obtenida} (S /cm)	Referencia
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	4:1 ^a	0.03	30	[79]
THF + poliacetato de vinilo		23.9 – 35.1	360	[95]
THF + policaprolactona		23.9 – 35.1	260	[95]
Dimetilsulfóxido (DMSO)	4:1 ^b		43	[97]
N,N Dimetil formamida (DMF)	3:1 ^a	0.8	30	[105]
DMSO	3:1 ^a	0.8	80	[105]
Sorbitol + NMP	33:1	0.05-0.075	30-48	[106]
Glicol de dietileno	19:1 ^a	0.006	10	[108]
Glicerol	17:1 ^a		77.52	[109]
Glicol de etileno	1:1 ^b	0.4	160	[111]
Meso-eritritol	17:1 ^a	0.4	155	[111]
Glicol de etileno		0.4	200	[112]
DMSO		0.4	143	[112]
Glicol de etileno	4:1 ^a	0.015	3.5	[113]
(Bmim)BF ₄		14	136	[117]
(Bmim)Br		14	118	[117]
DMSO		0.072	30	[118]
DMSO	5:1 ^b	0.04	0.8	[119]

Tabla 1 - 8. Conductividades obtenidas por diversos grupos por adición de solventes a la solución de PEDOT/PSS.
a) razón en peso, b) razón en volumen.

1.7 Referencias

- [1] Billmeyer, Fred W. Jr., "*Textbook of polymer science*", third edition, Wiley – Interscience (1984).
- [2] Sperling, L.H., "*Introduction to physical polymer science*", third edition, John Wiley (2001)
- [3] University of Southern Mississippi, Dept. of Polymer Science. *The Macrogalleria*. Disponible en <http://www.pslc.ws/macrog/index.htm>
- [4] Navarro Arhuata, J. H., "*Química Física de los Polímeros: apuntes de Química Física Avanzada*", Departamento de Química Física, Instituto de Ciencias Moleculares, Universitat de Valencia. Disponible en http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/tema_polimeros.pdf
- [5] Nicholson, J. W., "*The Chemistry of Polymers*", third edition, University of Greenwich (2006).
- [6] Seymour, R. B., "*Introducción a la química de los polímeros*", Reverté, (1998).
- [7] Fried, J. R., "*Polymer science and technology*", Prentice-Hall (1995)
- [8] García Ruiz, P. A., "*Polímeros: Estructura y propiedades*", Departamento de Química Orgánica, Universidad de Murcia. Disponible en <http://www.um.es/qcba/Docencia.html>
- [9] Huheey, J. E., "*Química inorgánica : principios de estructura y reactividad*", 4a ed., Oxford University Press (1993)
- [10] http://www.chm.bris.ac.uk/motm/carotene/beta-carotene_structure.html
- [11] Nalwa, H. S., Edit. "*Handbook of advances electronic and photonic materials and devices, V. 8: Conducting polymers*", Academic Press (2001).
- [12] "*Handbook of conducting polymers*" 2nd ed. (eds: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds), Dekker, New York, (1998).
- [13] Kittel, C., "*Introduction to solid state physics*", 4th. ed., John Wiley (1971).
- [14] McKelvey, J. P., "*Solid state physics : for engineering and materials science*", Krieger , (1993)
- [15] Brubce, C., Dyaknov, O, Parasi, J., "*Organic photovoltaic*", Springer (2003)
- [16] (a) Sirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. - *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578 (1977), (b) Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H.; Louis, E. J., Gao, S. C., McDiarmid, A. G. - *Phys. Rev. Lett* 39 1098, (1977).
- [17] Masubuchi, S., Kazama, S., Mizoguchi, K., Shimizu, F., Kume, K., Matsushita, R., Matsuyama, T., *Synth. Met.* 69 71 (1995)
- [18] Kaneko, H., Ishiguro, T., *Synth. Met.* 65, 141 (1994)
- [19] Tritthart, W., Leising, G., *Synth. Met.* 57, 4878 (1993)
- [20] Kaneko, H., Nogami, Y., Isohiguro, T., Nishiyama, H., Ishimoto, H., Takahashi, A., Tsukamoto, J., *Synth. Met.* 57, 4888 (1993)
- [21] Yoon, C. O., Reghu, M., Heeger, A. J., Park, E. B., Park, Y. W., Akagi, K., Shirakawa, H., *Synth. Met.* 69, 79 (1995)

- [22] Cao, Y., Smith, P., Heeger, A. J., *Synth. Met.* 41 – 43, 181 (1991)
- [23] Zuzok, R., Roth, S., Kremer, F., *Synth. Met.* 41 – 43, 193 (1991)
- [24] Park, E. B., Yoo, Y. S., Park, J. Y., Park, Y. W., Akagi, K., Shirakawa, H., *Synth. Met.* 69, 61 (1995)
- [25] Machida, S., Miyata, S., Techagumpuch, A., *Synth. Met.* 31, 311 (1989)
- [26] Yamaura, M., Sato, K., Hagiwara, T., *Synth. Met.* 41 – 43, 439 (1991)
- [27] Reghu, M., Yoon, C. O., Moses, D., Heeger, A. J., *Synth. Met.* 64, 53 (1994)
- [28] Stanke, D., Hallenselben, M. L., Toppare, L., *Synth. Met.* 72, 159 (1995)
- [29] Tourillon, G., Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.* 135, 173 (1982)
- [30] Kaneto, K., Kohno, Y., Yoshino, K., Inuishi, Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 382 (1983)
- [31] Tanaka, S., Sato, M., Kaeriyama, K., *Makromol. Chem.* 185, 1295 (1984)
- [32] Ito, M., Shioda, H., Tanaka, K., *J. Polym. Sci.* 24, 147 (1986)
- [33] Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 185 (1984)
- [34] Roncali, J., Yassar, A., Garnier, F., *J. Chem. Phys.* 86, 85 (1989)
- [35] Yamamoto, T., Morita, A., Maruyama, T., Zhou, Z. H., Kanbara, T., Sanechika, K. *Polym. J.* 22, 187 (1990)
- [36] Nalwa, H. S., *Angew. Makromol. Chem.* 188, 105 (1991)
- [37] Yamamoto, T., Maruyama, T., Zhou, Z. H., Miyazaki, Y., Kanbara, T., Sanechika, K., *Synth. Met.* 41, 345 (1991)
- [38] Heffer, G. W., Pearson, D. S., *Synth. Met.* 44 341 (1991)
- [39] Shimomara, M., Kaga, M., Nakayama, N., Miyauchi, S., *Synth. Met.* 69, 313 (1995)
- [40] Sakomoto, A., Furukawa, Y., Tasumi, M., Noguchi, T., Ohnishi, T., *Synth. Met.* 69, 439 (1995)
- [41] Mertens, R., Nagels, P. Callaerts, R., Roy, M. V., Briers, J., Geise, H. J., *Synth. Met.* 51, 55 (1992)
- [42] Santos, J. R. Jr, Malmonge, J. A., Conceicao Silva, A. J. G., Motheo, A. J., Mascarenhas, Y. P., Mattoso, L. H. C., *Synth. Met.* 69, 141 (1995)
- [43] Yan, H., Tushima, N., *Synth. Met.* 69, 151 (1995)
- [44] Boara, G., Sparpaglione, M., *Synth. Met.* 72, 135 (1995)
- [45] Yoon, C. O., Kim, J. H., Sung, H. K., Lee, K., Lee, H., *Synth. Met.* 81, 75 (1996)
- [46] Monkman, A. P., Adams, P., *Synth. Met.* 40, 87 (1991)
- [47] a) Frommer, J. E., Chance, R. R., “*Electrical and electronic properties of polymers: a state-of-the-art compendium*”, John Wiley, New York, (1988) b) Chan, H.S.O., Choon, S. - *Prog. Polym. Sci.* 23, 1167 (1998) c) Martín, R. E., Diederich, F. - *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, 1350 1999 d) Yamamoto, T., *Macromol. Rapid Commun.* 23, 583 (2002).
- [48] Ahlskog, M., Menon, R., *J. Phys: Condens. Matter.* 10, 7171 (1998)
- [49] Casanovas, J. et al., “*La modelización molecular como herramienta para el diseño de nuevos polímeros conductores*”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 239 (2005). Disponible en http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000400006&lng=en&nrm=iso
- [50] Brédas, J. L., Thémans, B., Fripiat, J. G., André, J. M., *Phys. Rev. B* 29, 6761 (1984).
- [51] Heywang, G., Jonas, F. *Adv. Mater.* 4, 116 (1992)
- [52] Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G., Jonas, F., *J. Electroanal. Chem.* 369, 87 (1994)

- [53] Bayer, A. G., *Eur. Pat.* 339340, 1988.
- [54] Jonas, F., Schreder, L., *Synth. Met.* 41 – 43. 831 (1991)
- [55] Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M., Inganas, O., *Polymer*, 35, 1347 (1994)
- [56] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R., *Adv. Mater.* 12, 481 (2000).
- [57] Lefebvre, M.; Qi, Z.; Rana, D.; Pickup, P. G., *Chem. Mater.* 11, 262 (1999).
- [58] Yang, N., Zoski, C. G., *Langmuir* 22. 10338 (2006)
- [59] Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Louwet, F., Groenendaal, L., Crispin, X., Osikowicz, W., Salaneck, W., *Macromolecules* 36, 3337 (2003)
- [60] Pettersson, L. A. A., Carlsson, F., Inganäs, O., Arwin, H., *Thin Solid Films*, 356. 313 (1998).
- [61] Pettersson, L. A. A., Johansson, T., Carlsson, F., Arwin, H., Inganäs, O., *Synth. Met.* 101, 198 (1999).
- [62] Winther-Jensen, B., West, K., *Macromolecules* 37, 4538 (2004)
- [63] Han, M. G., Foulger, S.H., *Chem. Commun.* 2154 (2004)
- [64] Hulvat, J. F., Stupp, S. I., *Adv. Mater.* 16, 589 (2004)
- [65] Han, M. G., Foulger, S. H., *Chem. Commun.* 1, 1 (2005)
- [66] Han, M. G., Foulger, S. H., *Small* 2 1164 (2006)
- [67] Feng, W., Li, Y., Wu, J., Noda, H., Fujii, A., Ozaki, M., Yoshino, K., *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 186220 (2007)
- [68] Lock, J. P., Im, S. G., Gleason, K. K., *Macromolecules* 39, 5326 (2006)
- [69] Tan, L., Kong, Y. P., Panga S. W., Yee A. F., *J. Vac. Sci. Technol. B* 22. 2486 (2004)
- [70] Lu, J., Pinto, N. J., MacDiarmid, A. G., *J. Appl. Phys.* 92, 6033 (2002)
- [71] Lee, B. H., Cho, Y. H., Shin, H., Kim, J., Lee, J., Lee, H., Sung, M. M., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27, 1633 (2006)
- [72] Garreau, S.; Duvail, J. L.; Louarn, G., *Synth. Met.* 2002, 125, 325.
- [73] Łapkowski, M.; Pron, A., *Synth. Met.* 79, 110 (2000).
- [74] Dkhissi, A., Louwet, F., Groenendaal, L., Beljonne, D., Lazzaroni, R., Brédas, J. L., *Chem. Phys. Lett.* 359, 466 (2002).
- [75] Kiebooms, R., Aleshin, A., Hutchison, K., Wudl, F.J., *Phys. Chem. B* 101, 11037 (1997)
- [76] Aleshin, A., Kiebooms, R., Menon, R., Wudl, F., Heeger, A. J., *Physical Review B* 56, 3659 (1997)
- [77] Aleshin, A. N., Kiebooms, R., Yu, H., Levin, M., Shlimak, I., *Synth. Met.* 94. 157 (1998)
- [78] Aleshin, A. N., Kiebooms, R., Heeger, A. J., *Synth. Met.* 101, 369 (1999)
- [79] Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Louwet, F., Groenendaal, L., Crispin, X., Osikowicz, W., Salaneck, W., Fahlman, M., *Macromolecules*, 36, 3337 (2003)
- [80] Cho, S., Lee, K., *Journal of the Korean Physical Society* 46, 973 (2005)
- [81] Garreau, S., Louarn, G., Buisson, J. P., Froyer, G., Lefrant, S., *Macromolecules*, 32 (20), 6807 (1999).
- [82] Hwang, J., Tanner, D. B., Schwendeman, I., Reynolds J. R., *Phys. Rev. B* 67, 115205 (2003)
- [83] Koch, N., Ghijsen, J., Pireaux, J. J., Schwartz, J., Johnson, R. L., Elschner, A., Kahn, A., *Appl. Phys. Lett.* 82, 70 (2003)

- [84] Huang, J., Miller, P. F., Wilson, J. S., De Mello, A. J., De Mello, J. C., Bradley, D. D. C., *Adv. Funct. Mater.* 15, 290 (2005)
- [85] Koch, N.m, Vollmer, A., *Appl. Phys. Lett.* 89, 162107 (2006)
- [86] Koch, N.m, Vollmer, A., Elschner, A., *Appl. Phys. Lett.* 90, 043512 (2007)
- [87] Brown, T. M., Kim, J. S., Friend, R. H., Cacialli, F., Daik, R., Feast, W., *J. Appl. Phys. Lett.* 75, 1679 (1999)
- [88] Brewer, P. J., Huang, J., Lane, P. A., De Mello, A. J., Bradley, D. D. C., De Mello, J. C., *Phys. Rev. B* 74, 115202 (2006)
- [89] Lane, P. A., Brewer, P. J., Huang, J., Bradley, D. D. C., De Mello, J. C., *Phys. Rev. B* 74, 125320 (2006)
- [90] Arias, A. C., Granström, M., Thomas, D. S., Petritsch, K., Friend, R. H., *Phys. Rev. B*, 60, 1884 (1999)
- [91] Roman, L. S., Mammo, W., Pettersson, L. A. A., Anderson, M. R., Inganäs O., *Adv. Mater.* 10, 774 (1998)
- [92] Granström, M., Petritsch, K., Arias, A. C., Lux, A., Andersson, M. R., Friend, R. H., *Nature (London)* 395, 257 (1998).
- [93] Kang, H. S., Kang, H.-S., Lee, J. K., Joo, J. Lee, M. S., Kim, M. S. Lee, J. Y., *J. Nonlinear Optical Phys. & Materials*, 13, 633 (2004)
- [94] Becker, E., Parashkov, R., Ginev, G., Schneider, D., Hartmann, S., Brunetti, F., Dobbertin, T., Metzendorf, D., Riedl, T., Johannes, H.-H., Kowalsky, W., *App. Phys Lett.* 83, 4044 (2003)
- [95] Sotzing, G. A., Briglin, S. M., Grubbs, R. H., Lewis, N. S., *Anal. Chem.* 72, 3181 (2000)
- [96] Heuer, H.W., Wehrmann, R., Kirchmeyer, S., *Adv. Funct. Mater.* 12, 89 (2002)
- [97] Lee, C. S., Joo, J., Han, S., Koh, S. K., *Appl. Phys. Lett.* 85, 1841 (2004)
- [98] Naarmann, H., *Adv. Mater.* 2, 345 (1990)
- [99] Paik, W.; Yeo, I. H.; Suh, H.; Kim, Y.; Song, E., *Electrochim. Acta*, 45, 3833 (2000).
- [100] Lisowska-Oleksiak, A.; Kazubowska, K.; Kupniewska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 501, 54 (2001).
- [101] Bund, A.; Neudeck, S., *J. Phys. Chem. B*, 108, 17845 (2004).
- [102] Syritski, V., Gyuresanyi, R. E.; Opik, A.; Toth, K., *Synth. Met.*, 152, 133 (2005).
- [103] Niu, L.; Kvarnstrom, C.; Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 569, 151 (2004).
- [104] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., *Synth. Met.*, 65, 103 (1994)
- [105] Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E., Joo, J., *Synth. Met.* 126, 311(2002)
- [106] Jönsson, S. K. M., Birgersson, J., Crispin, X., Greczynski, G., Osikowicz, W., Van Der Gon, A. W. D., Salaneck, W. R., Fahlman, M., *Synth. Met.*, 139, 1 (2003).
- [107] Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., Denier Van Der Gon A. W., Louwet, F., Fahlman, M., Groenendaal, L., De Schryver, F., Salaneck, W. R., *J. Pol. Sci. B: Pol. Phys.* 41, 2561 (2003)
- [108] Crispin, X., Jakobsson, F. L. E., Crispin, A., Grim, P. C. M., Andersson, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Van der Auweraer, M., Salaneck, W. R., Berggren, M., *Chem. Mater.*; 18, 4354 (2006).
- [109] Kim, W. H., Kushto, G. P., Kim, H., Kafafi, Z. H., *J. Pol. Sci. B: Pol. Phys.* 41, 2522 (2003)

- [110] Ionescu-Zanetti, C., Mechler, A., Carter, S. A., Lal, R., *Adv. Mater.* 16, 589 (2004)
- [111] Ouyang, J., Chu, C. W., Chen, F. C., Xu, Q., Yang Y., *J. Macromolecular Sci. Part A* 41, 1497 (2004)
- [112] Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C. W., Yang, Y., Li, G., Shinar, J., *Polymer* 45, 8443 (2004)
- [113] Ashizawa, S., Horikawa, R., Okuzaki, H., *Synth. Met.* 153, 5 (2005)
- [114] Snaith, H. J., Kenrick, H., Chiesa, M., Friend, R. H., *Polymer* 45 2573 (2005)
- [115] Cho, S., Park, S. h., Lee, K., *Journal of the Korean Physical Society* 47, 474 (2005)
- [116] Bagchi, D., Menon, R., *Chem. Phys. Lett.* 425, 114 (2006)
- [117] Döbbelin, M., Marcilla, R., Salsamendi, M., Pozo-Gonzalo, C., Carrasco, P. M., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D., *Chem. Mater.*, 19, 2147 (2007)
- [118] Xue, F., Su, Y., *IEEE transactions on electron devices* 52, 1982 (2005)
- [119] Lim, J. A., Cho, J. H., Park, Y. D., Kim, D. H., Hwang, M., Choa, K. *Appl. Phys. Lett.* 88, 082102 (2006)

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

La formación de películas sobre un sustrato puede hacerse de manera sustractiva o aditiva por procesos químicos o físicos. En el primer caso, el sustrato pierde algunos de sus componentes en la superficie y en regiones cercanas a esta por la acción química o física. Las películas que así se obtienen están en contacto óptimo con el sustrato y tienen una composición diferente. Suelen ser algo porosas. En el caso aditivo, la película tiene una composición muy diferente a la del sustrato en casi todos los casos. Su adhesión es buena y suelen ser algo compactas.

2.1 Métodos sustractivos.

Lixiviación superficial. Es un proceso químico que consiste en exponer una superficie al ataque de una solución. Industrialmente se han obtenido películas de buena calidad en vidrio para usarse como recubrimientos antirreflejantes. Se ha encontrado que las películas formadas por lixiviación utilizadas en componentes ópticos de láseres de alta potencia resisten los daños del láser.

Bombardeo de partículas de alta energía. Es un proceso físico que consiste en el bombardeo de partículas de alta energía a baja presión, produciéndose modificaciones superficiales en los sustratos. La energía de las partículas utilizadas está entre 40 keV y 100 keV.

Se ha encontrado que estas películas son muy estables y resistentes a ácidos concentrados. El espesor de la película depende del tipo de partículas utilizadas.

2.2 Métodos aditivos.

En lo que concierne a los métodos aditivos, como se mencionó anteriormente, existe una gran cantidad de técnicas o métodos, tanto físicos como químicos. Algunos de éstos métodos pueden considerarse tanto físicos como químicos, como sucede con el spin coating o el método de Langmuir-Blodgett, por lo que esta clasificación no es rigurosa.

2.2.1. Procesos químicos.

Entre los procesos químicos tenemos dip coating, el método de Langmuir-Blodgett y CVD con sus diferentes variantes. A continuación se describen estas técnicas.

2.2.1.1 Inmersión o dip-coating.

La técnica por inmersión o dip-coating consiste en la inmersión de un sustrato (fig. 2-1a) a velocidad constante en una solución durante un determinado tiempo, y luego se le extrae a velocidad controlada (fig. 2-1b). El sustrato puede sumergirse a una temperatura dada o calentarse después de la inmersión para activar la reacción química (fig 2-1c). El espesor de la película y otras propiedades (como el índice de refracción) se ven afectadas por la temperatura, mientras que el control del tiempo de contacto es muy importante cuando los sustratos son porosos.

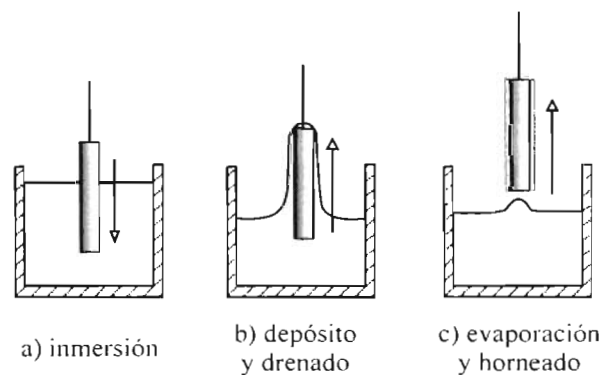


Figura 2 - 1. Proceso de dip coating

Durante la inmersión se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño (fig. 2-2). El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes, esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial.

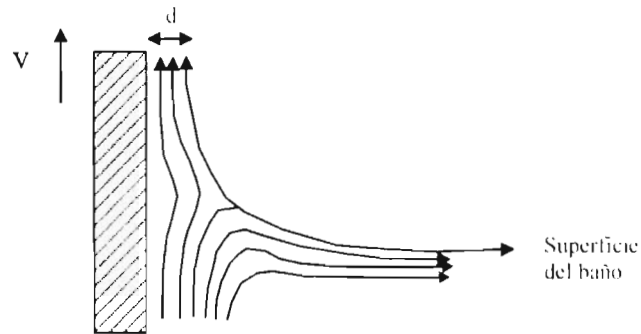


Figura 2 - 2. Corrientes líquidas presentes en el proceso de dip coating.

Cuando la velocidad V con la que se retira el sustrato y la viscosidad del líquido η son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor resulta de la fuerza viscosa de arrastre y del drenado producido por la fuerza de gravedad g ^{[1][2]}:

$$d = c \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

donde $c = 0.8$ para líquidos newtonianos. ρ = densidad del líquido, g = aceleración gravitatoria.

Si η y V no son suficientemente grandes, debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial γ , paralela a la de gravedad:

$$d = 0.94 \left(\frac{\eta V}{\gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.94 (\eta V) \gamma^{-\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Una limitación de esta técnica está en el espesor. Es difícil producir películas con espesores mayores a $0.5 \mu\text{m}$ a menos que se usen aditivos en las soluciones o recubrimientos múltiples.

2.2.1.2 Método de Langmuir – Blodgett

Esta técnica se usa para películas orgánicas. Proviene del trabajo combinado de Langmuir en la preparación de monocapas en interfaces aire-agua, y el de Blodgett en la transferencia de estas películas a soportes sólidos^{[3]-[4]}. Basada en la alineación espontánea de moléculas anfifílicas (moléculas con regiones hidrofílicas e hidrofóbicas bien definidas) en la interfase aire-agua, la técnica de Langmuir-Blodgett permite la incorporación de monocapas o multicapas mediante transferencias repetidas, de compuestos anfifílicos en la superficie de una gran variedad de sustratos.

Para depositar la película, se deposita una pequeña cantidad de solución sobre la superficie de agua purificada contenida en un tanque abierto. Después de la evaporación del solvente, la monocapa resultante del compuesto orgánico se comprime con un deslizador hasta que se forma un cuasi-sólido con el espesor de una molécula. El sustrato se sumerge repetidamente en el agua con velocidad constante y lenta, transfiriéndose así una monocapa cada vez que se atraviesa la superficie. De esta manera se pueden construir películas de gran perfección monocapa a monocapa (ver fig. 2-3).

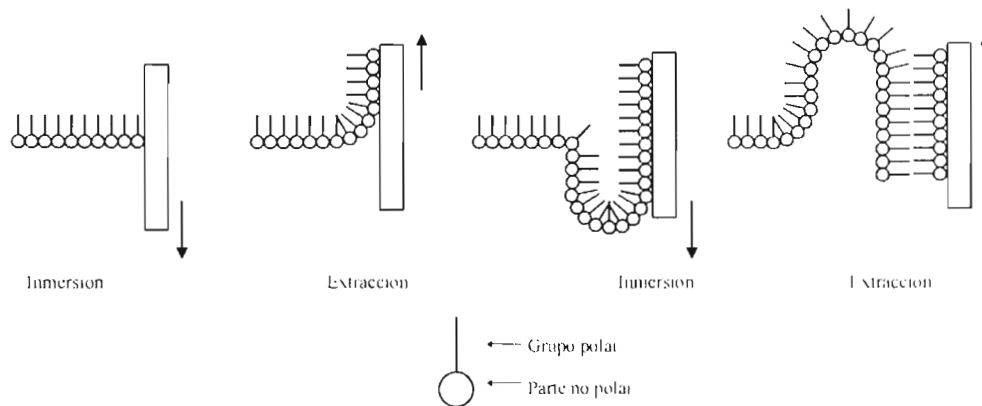


Figura 2 - 3. Representación esquemática del método de Langmuir-Blodgett

Generalmente las películas están libres de huecos y se pueden depositar espesores de alrededor de $1\mu\text{m}$ o incluso más. También es posible “dopar” la película interponiendo una o más capas de materiales diferentes o mezclando varios tipos de moléculas en la solución de recubrimiento. Con algunos materiales es posible formar multicapas.

El problema fundamental en el uso de esta técnica consiste en la ausencia de estabilidad mecánica debida al carácter débil de la adsorción física de las moléculas anfifílicas y el sustrato. Por esta razón, el ordenamiento estructural de las películas de Langmuir-Blodgett, resulta ser sumamente sensible a cambios moderados de temperatura o presión y al eventual contacto de la película con solventes que pudieran estabilizar la forma disuelta del compuesto anfifílico.

2.2.1.3 Deposición química de vapores - CVD

Los procesos CVD (chemical vapor deposition) tienen un grupo muy importante de métodos de formación de películas. Básicamente los procesos consisten en la síntesis de un material en la que los constituyentes en fase vapor reaccionan químicamente hasta formar películas delgadas sólidas que se condensan en el sustrato (fig. 2-4). La reacción puede tomar lugar cerca de o en el sustrato. La activación de la reacción se puede llevar a cabo por varios medios como aplicación de calor, campos eléctricos de alta frecuencia, luz o rayos X, arcos eléctricos, bombardeo electrónico o acción catalítica en la superficie del sustrato. Los parámetros del proceso influyen marcadamente en las propiedades de las películas depositadas, parámetros como temperatura del sustrato, presión del gas, concentración de los reactivos, razón de flujo, etc.^[5]

La mayoría de las reacciones a baja temperatura necesitan que el sustrato tenga una temperatura entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, así que mientras la deposición de películas inorgánicas es posible, no lo es tanto para películas orgánicas. La mayoría de los compuestos orgánicos pueden tolerar temperaturas de alrededor de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Existen algunos cuantos procesos que se realizan a menos de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el sustrato.

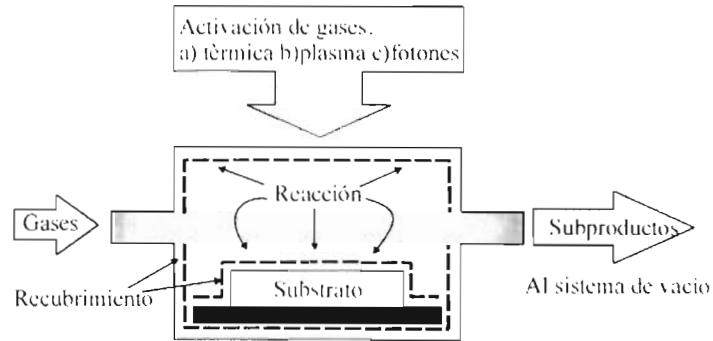


Figura 2 - 4. Esquema general de los procesos CVD.

Los procesos CVD difieren unos de otros en los medios por el que se inician las reacciones químicas (proceso de activación) y las condiciones del proceso. A continuación se describen algunos procesos comunes.

2.2.1.3.1 Spray coating.

Como ejemplo de los procesos APCVD (atmospheric pressure CVD) o CVD a presión atmosférica, tenemos el spray coating.

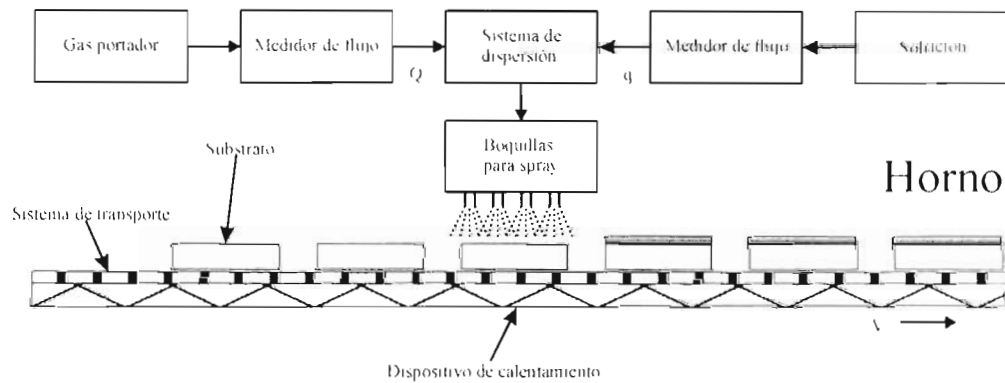


Figura 2 - 5. Esquema para la deposición por spray coating^[5].

Este proceso no se considera tradicionalmente un proceso CVD. En la figura 2-5 se muestra un diagrama esquemático de un equipo de spray coating. La solución se dispersa y transporta por medio de un gas portador, comúnmente aire, nitrógeno o argón, dependiendo del tipo de reacción. La conversión de la solución a un aerosol formado de gotas muy finas se realiza neumáticamente en el sistema de dispersión. Se obtienen mejores resultados usando

agitación ultrasónica intensa para formar el aerosol. Las propiedades de este aerosol dependen de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad del dispositivo ultrasónico. Cuando se incrementa la frecuencia ultrasónica el diámetro medio de las gotas decrementa.

Una deposición por spray coating se puede describir por unos cuantos parámetros tales como el flujo del gas portador Q , concentración de la solución C , flujo de la solución q , radio de las gotas r , distancia d entre la boquilla y el sustrato, temperatura del entorno gaseoso T_e , temperatura del sustrato T_s y la velocidad a través del horno v ^[5].

La temperatura del sustrato es un parámetro muy importante. Si es alta, la razón de deposición puede incrementarse, mientras que si es baja, se favorece la incorporación de los productos de la reacción en las capas crecidas.

2.2.1.3.2 LPCVD y UHVCVD.

LPCVD (low pressure CVD) o CVD a baja presión^[6] se usa cuando los materiales de inicio son poco estables, por lo que tienden a descomponerse a grandes distancias de la superficie calentada produciéndose poca adherencia y contaminación con subproductos de la reacción. Cuando se reduce la presión se incrementa el camino libre medio de las moléculas del gas y se evita la condensación de los subproductos de la reacción. En LPCVD no se requiere de gas portador y se posibilita una deposición uniforme de un gran número de sustratos a la vez. Se usan presiones en el rango de 1 mtorr - 1 torr y temperaturas entre 600 °C y 900 °C. En cuanto al proceso UHVCVD (ultra high vacuum CVD) o CVD a ultra alto vacío, se realiza a presiones inferiores a 10^{-8} torr

2.2.1.3.3 CVD activado térmicamente.

La reacción química se favorece trabajando a temperaturas elevadas (400 - 1000 °C). Existen diferentes métodos^[6] para conseguir la activación térmica del proceso: calentamiento del sustrato mediante una resistencia local o bien calentamiento de la región del reactor donde tiene lugar la reacción.

2.2.1.3.4 PECVD.

La deposición CVD mejorada por plasma (PECVD)^{[5]. [6]} utiliza la presencia de una descarga eléctrica en forma de plasma en el interior del reactor el cual provoca que las moléculas de los gases pasen a estados de energía elevada favoreciendo la velocidad de reacción. Generalmente, estas descargas se hacen con fuentes de corriente alterna de alta frecuencia, con objeto de aumentar la eficiencia del proceso de deposición. Las temperaturas de deposición típicas del substrato son de 300 °C o menos y presiones entre 0.01 torr y 1 torr. Las películas obtenidas son usualmente amorfas. Un proceso PECVD tiene muchos parámetros y existen diferentes diseños de reactores de deposición, lo que hace casi imposible comparar resultados individuales. Ejemplos de estas técnicas son CVD asistida por plasma de radiofrecuencia (Rf plasma-assisted CVD) y CVD asistida por plasma de microondas (MPCVD).

2.2.1.3.5 PCVD.

El proceso CVD asistido por fotones (PCVD) también recibe el nombre de Laser Enhanced CVD (LECVD). La reacción química se induce por fuentes de calor ópticas como radiación UV intensa (proceso fotolítico) o láseres (proceso pirolítico)^[7].

2.2.2 Procesos físicos.

La deposición física usa medios termodinámicos o mecánicos para producir películas delgadas. A continuación se describen algunos procesos.

2.2.2.1 Deposición física de vapores - PVD.

Con las técnicas de deposición física de vapores (PVD) las películas se producen en superficies sólidas por condensación de elementos y compuestos desde la fase de vapor. La

deposición está basada en principios puramente físicos. En esencia, el proceso se divide en tres pasos:

1. Generación de los vapores por evaporación y sublimación.

2. Transporte del material evaporado a través de una atmósfera reducida desde la fuente hasta el sustrato. En el trayecto pueden ocurrir colisiones con moléculas de gases residuales dependiendo de las condiciones de vacío y la distancia entre el sustrato y la fuente.

3. Condensación en la superficie del sustrato.

Entre las técnicas PVD se tienen evaporación, pulverización catódica en alto vacío (sputtering) y MBE. Estas técnicas y sus variantes operan en condiciones de vacío.

2.2.2.1.1 Evaporación.

Para estos procesos la fuerza impulsora es el calor^[51-18]. Al aumentar la temperatura, el material que será depositado se funde y después se evapora. Las películas formadas son frágiles y de espesor uniforme. La deposición se realiza a presiones del orden de 10^{-7} torr por lo que el camino libre medio de los átomos o moléculas excede la distancia usual entre la fuente de evaporación y el sustrato. El vapor sigue una trayectoria recta con solo unas cuantas colisiones con el gas residual por lo que obedece leyes únicamente geométricas. Los métodos de evaporación disponibles son:

Calentamiento directo. El material a evaporar se coloca directamente entre dos electrodos y se hace pasar a través de él un flujo de corriente que lo calienta hasta sublimarlo. Ejemplo de tales materiales son C, Fe, Ti, Rh.

Calentamiento indirecto. Este método es el más común. El material de evaporación se coloca en un contenedor (hecho de Mo, Ta, W, C, Al_2O_3 , BeO, etc.) con forma de bote, crisol, resorte o barra. El contenedor se calienta con un flujo de corriente y a través de él se evapora el material a depositar. Una desventaja de este método es la posible contaminación de la película con reacciones químicas o evaporación relacionadas con el material del contenedor.

Calentamiento con haces electrónicos. Este método está establecido para la producción de películas de alta pureza (fig. 2-6). El material se coloca en un crisol enfriado con agua en

donde se funde sin que existan reacciones indeseables con las paredes. El uso de electrones de alta energía produce altas temperaturas en la superficie del material de evaporación. Las velocidades típicas de deposición están entre 1 nm y 10 nm por segundo. Entre las desventajas de éste método tenemos la producción de daños por rayos X y la variación del espesor de la película.

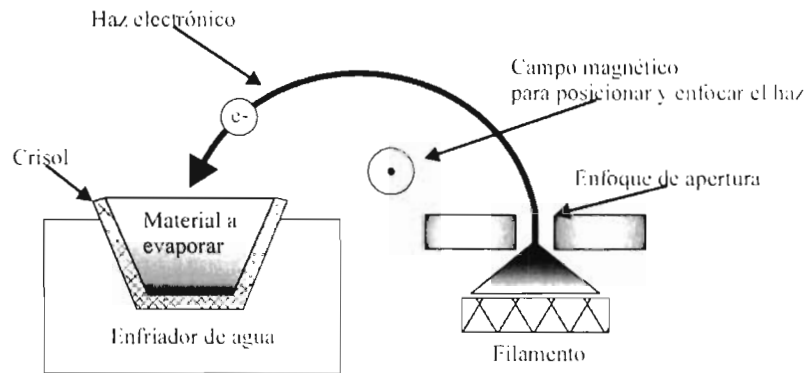


Figura 2 - 6. Evaporación por haces electrónicos.

2.2.2.1.2 Sputtering.

Este proceso^{[8].[9]} consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie (fig. 2-7). Es un proceso básicamente de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas. Como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es un método utilizado en la deposición de películas similar a la evaporación.

Los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases del proceso ionizados por un fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas del proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el

substrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada (~95%) por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

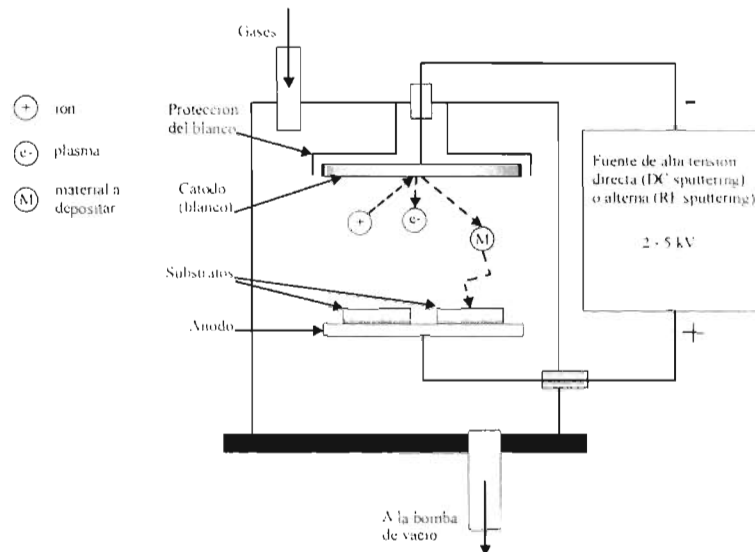


Figura 2 - 7. Esquema general de la deposición por sputtering

Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas del proceso. La intensidad del campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. El resto del espacio comprendido entre el cátodo y el ánodo lo ocupa el plasma, siendo el gradiente de potencial en esta zona prácticamente nulo. Las dimensiones de esta pequeña zona suele ser del orden del recorrido libre medio de los electrones en el gas.

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como son, la emisión de iones secundarios, la emisión de radiación, la emisión de electrones secundarios, etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases

nobles. También es posible depositar materiales compuestos por sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

Algunas variaciones del sputtering son sputtering reactivo (o no reactivo), DC sputtering, RF Sputtering y magnetron sputtering (DC o RF).

2.2.2.1.2.1 Magnetron sputtering.

Se le llama magnetron sputtering¹⁸¹ al proceso asistido por un campo magnético. La descarga normal no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Para aumentar el ritmo de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas del proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga y paralelos al cátodo. De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas del proceso con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposición (fig 2-8). El campo magnético es generado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo. El sputtering asistido por campo magnético permite la deposición a presiones del orden de 10^{-4} torr (en argón).

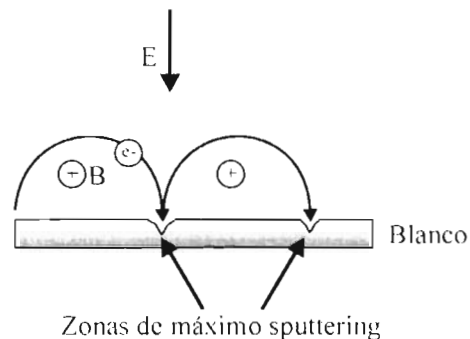


Figura 2 - 8. Deposición por magnetron sputtering

Una desventaja del magnetron sputtering es que la erosión del material no es uniforme y hay un gran desaprovechamiento del material.

2.2.2.1.2.2 Sputtering reactivo y no reactivo.

Se denomina sputtering no reactivo^[9] a aquel en el cual el gas del proceso no reacciona químicamente con el material de deposición. Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo el sputtering es de tipo reactivo. Comúnmente en estos tipos de procesos se utiliza una mezcla de dos clases de gas con concentraciones diferentes. Uno es un gas inerte y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de sputtering.

2.2.2.1.2.3 RF Sputtering.

Se utiliza para la deposición de dieléctricos^[10], ya que si se usa DC sputtering se necesitarían voltajes del orden de 10^{12} V. En este proceso se utiliza una fuente de corriente alterna de alta frecuencia (> 1 Mhz). La deposición ocurre cuando el blanco es negativo.

En la tabla 2-1 se hace un comparativo entre algunas de las técnicas mencionadas hasta el momento.

Proceso:	Evaporación térmica	Evaporación por haz electrónico	Sputtering	PECVD	LPCVD
Material	Metal o materiales de bajo punto de fusión	Ambos materiales y dieléctricos	Ambos materiales y dieléctricos	Principalmente dieléctricos	Principalmente dieléctricos
Uniformidad	Poca	Poca	Muy buena	Buena	Muy buena
Impurezas	Altas	Bajas	Bajas	Muy bajas	Muy bajas
Tamaño de grano	10 – 100 nm	10 – 100 nm	10 nm	10 – 100 nm	1 – 10 nm
Densidad de la película	Baja	Baja	Buena	Buena	Excelente
Velocidad de deposición	1 – 20 Å/seg	10 – 100 Å/seg	En metales: 100 Å/seg En dieléctricos: 1 – 10 Å/seg	10 – 100 Å/seg	10 – 100 Å/seg
Temperatura del sustrato	50 – 100 °C	50 – 100 °C	200 °C	200 – 300 °C	600 – 1200 °C
Costo	Muy bajo	Alto	Alto	Muy alto	Muy alto

Tabla 2 - 1. Comparación entre las tecnologías de deposición de películas delgadas típicas^[10]

2.2.2.1.3 MBE

La epitaxia por haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE)^{[8],[11],[12]} es una técnica de crecimiento epitaxial a través de la interacción de uno o más haces atómicos o moleculares sobre la superficie de un sustrato cristalino calentado. Las fuentes de materiales sólidos se colocan en celdas de evaporación que proveen una distribución angular de átomos o moléculas en un haz. En la figura 2-9 se indica el esquema de un sistema típico de crecimiento por MBE.

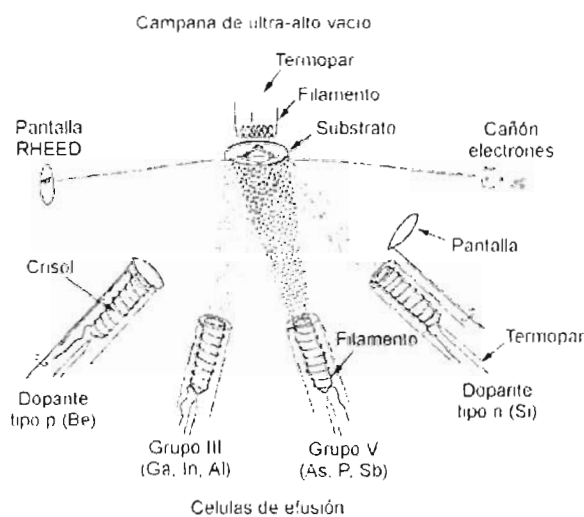


Figura 2 - 9. Esquema básico de la deposición por MBE^[12].

El sustrato se calienta hasta la temperatura requerida y de ser necesario se rota para mejorar la homogeneidad en el crecimiento. Los haces moleculares deben cumplir la condición de que el camino libre medio de las partículas debe ser mayor que las dimensiones de la cámara de crecimiento, por lo que se necesitan condiciones de ultra alto vacío.

Entre las ventajas se tienen un buen control de espesores con precisión de una capa atómica, baja temperatura de crecimiento (100 °C – 500 °C), posibilidad de fabricar estructuras complicadas y caracterización in situ. Las desventajas están relacionadas con el sistema de vacío (como la necesidad de romper el vacío para rellenar las células de efusión), complejidad de instalación y uso, baja velocidad de crecimiento (entre 100 nm/hr y 500 nm/hr) y costos de utilización.

2.2.2.2 Spin coating.

Este proceso incluye la deposición de una pequeña cantidad de un fluido en el centro de un sustrato y hacerlo girar después a alta velocidad. La aceleración centrípeta hace que el fluido se extienda hacia la orilla del sustrato dejando una película delgada del fluido en la superficie. El espesor final de la película y otras propiedades dependen de la naturaleza del fluido (viscosidad, velocidad de evaporación, sólidos presentes, tensión superficial, etc.) y de los parámetros elegidos para el proceso como la velocidad rotacional final y la aceleración^[13].

Uno de los factores más importantes en el spin-coating es la reproducibilidad. Variaciones sutiles en los parámetros que definen el proceso pueden resultar en variaciones drásticas en la película depositada.

Un proceso típico de spin-coating consiste de los siguientes pasos^{[5][14]}:

1.- Deposición.

Consiste en depositar un fluido sobre la superficie del sustrato. Existen dos métodos comunes de deposición: la dispensa estática y la dispensa dinámica.

La dispensa estática consiste en la deposición de una pequeña cantidad del fluido en el centro del sustrato, que puede ir de 1 ml a 10 ml dependiendo de la viscosidad y del tamaño del sustrato. Si la viscosidad es alta o el tamaño es grande, se requiere una mayor cantidad de fluido para garantizar un recubrimiento total. La dispensa dinámica es el proceso en el que se deposita el fluido mientras el sustrato gira a baja velocidad, comúnmente cerca de 500 rpm. Esto sirve para distribuir el fluido sobre todo el sustrato sin desperdiciar tanta solución. Es un método ventajoso cuando entre el fluido y el sustrato existe poca adhesión pudiéndose eliminar sitios vacíos que aparecerían de otra forma.

2.- Moldeado de la película.

Después del paso de la deposición se acelera hasta una velocidad relativamente alta para adelgazar el fluido hasta un valor cercano o igual al espesor final. Las velocidades típicas van desde 1500 rpm hasta 6000 rpm dependiendo de las propiedades del fluido y del sustrato. Este paso puede durar desde 10 segundos hasta unos cuantos minutos. La combinación de la velocidad angular y el tiempo seleccionado para este paso definen generalmente el espesor

final de la película. En general, se obtienen películas muy delgadas con altas velocidades angulares y tiempos grandes. El proceso de spin-coating involucra un gran número de variables que tienden a cancelar y promediar, por lo que es conveniente permitir el tiempo suficiente para que esto ocurra.

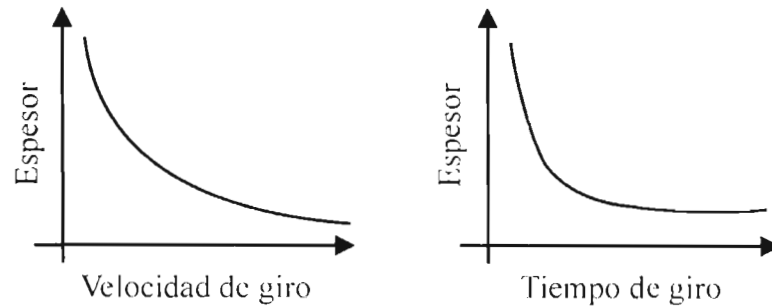


Figura 2 - 10. Variación del espesor en spin coating.

Variaciones de ± 50 rpm pueden causar un cambio en el espesor del 10%. En la figura 2-10 se puede observar como afectan la velocidad angular y el tiempo al espesor de las películas.

3.- Secado.

El secado se utiliza para eliminar el exceso de solventes de la película resultante. Este paso es útil para películas gruesas y tiene la ventaja de incrementar la estabilidad física de la película antes de su manejo. En algunos casos pueden ocurrir derrames al retirar el sustrato del spin coater por lo que generalmente se utiliza una velocidad moderada de alrededor del 25% de la velocidad alta para permitir el secado sin cambiar significativamente el espesor de la película.

La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas principales opuestas: la centrífuga y el rozamiento viscoso. El espesor d de una película es proporcional a la velocidad rotacional Ω ^[14]:

$$d \approx \Omega^{-n} \quad (2.3)$$

Donde n es dependiente de la evaporación del solvente. Si no existe evaporación, el espesor varía con la velocidad rotacional y el tiempo t según la siguiente expresión:

$$d \approx \Omega^{-1} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Si la velocidad de evaporación es constante:

$$d \approx \Omega^{-2/3} \quad (2.5)$$

En muchos casos, la evaporación varía como:

$$d \approx \Omega^{-1/2} \quad (2.6)$$

Las ecuaciones para los espesores de las películas pueden ser afectadas por la formación de una capa superficial durante el proceso de spin-coating. La formación de esta capa es causada por la diferencia en las propiedades del material que gira cerca de la interfase con el aire y las propiedades del fluido en bulto. Si la capa se forma rápidamente en el proceso de spin-coating, ocurrirá poca evaporación y el valor de n es cercano a 1. En caso contrario existirá gran evaporación y el valor de n se acercará a $1/2$.

2.2.2.3 Impresión

Esta técnica se utiliza sobre todo en la fabricación de dispositivos. Consiste en usar el material que se desea depositar como tinta de impresión. En general existen dos métodos: de contacto (litografía suave) y no contacto (inyección de tinta)^{[15]-[16]}.

2.2.2.3.1 Litografía suave.

La litografía suave designa un conjunto de métodos para moldear materiales y se le considera un complemento de la litografía común. Sus ventajas son:

- Posibilidad de modelar materiales sensibles al ultravioleta sin degradar su funcionamiento y modelar directamente materiales no reactivos al UV.
- Posibilidad de modelar superficies no planas y extensas.
- Posibilidad de controlar la química durante el modelado.
- Posibilidad de generar estructuras 3D.
- Idealmente no existen límites por difracción. Resolución de unos cuantos nanómetros.
- Corto tiempo entre una idea y el prototipo

Algunos de los métodos de litografía suave son^[15]: micromolding in capillaries (MIMIC), Put-down, Lift-up, microcontact printing (μ CP), μ TM (microtransfer molding), REM (replica molding), SAMIM (solvent-assisted micromolding) y SE (soft embossing) entre otros. Estos métodos presentan ligeras variaciones. A continuación se describen los más característicos. Una descripción más detallada de estos métodos la proporcionan Y. Xia y G. M. Whitesides^[17].

2.2.2.3.1.1 MIMIC.

MIMIC (fig. 2-11) consiste en colocar un molde con relieves de cara a un sustrato y ponerlos en contacto, formándose así unos capilares. El siguiente paso es llenar estos capilares con el material que se desea depositar. La fuerza capilar se encarga de llenar los capilares. El tiempo de llenado depende de la viscosidad, la presión diferencial en los capilares, la tensión superficial y la geometría de los capilares. Finalmente, el moldeado termina agregando calor, luz UV o algún agente químico para adherir el material de depósito.

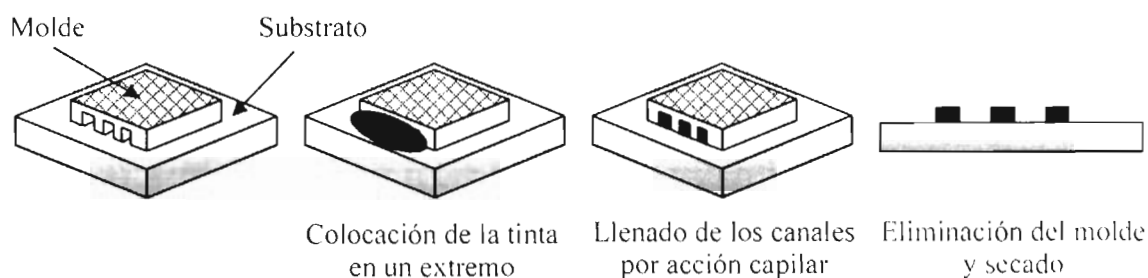


Figura 2 - 11. Proceso de deposición MIMIC.

2.2.2.3.1.2 Put-down.

Como se observa en la figura 2-12, básicamente consiste de tres pasos: aplicación de una película al molde (por dip coating, spin coating o spray coating), aplicación del molde al sustrato y retiro del molde.



Figura 2 - 12. Técnica put - down.

2.2.2.3.1.3 Lift-up.

Este proceso (fig. 2-13) es en cierta forma el inverso del put-down. El molde tiene un patrón invertido, la película se aplica al sustrato en lugar del molde y se remueven las partes indeseables.

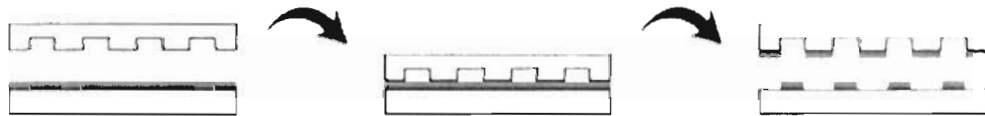


Figura 2 - 13. Técnica lift-up.

Con técnicas de litografía suave se han depositado materiales como oro^[18], polímeros termoplásticos y termoestables^{[19],[20]} con espesores desde ~5 nm hasta ~200 nm.

2.2.2.3.2 Inkjet printing.

Materiales como biomoléculas o polímeros se procesan mas convenientemente a partir de una solución. por lo que la impresión por inyección de tinta es una buena elección para la deposición. Esta técnica se ha utilizado en los últimos años en la fabricación de transistores orgánicos, displays poliméricos, estructuras biopoliméricas, etc. Los aspectos que se deben tener en cuenta en este proceso son la formulación de la tinta, diseño del sistema y el cabezal de impresión, elección y preparación del sustrato y el control de la evaporación del solvente empleado. La velocidad de la tinta al salir del cabezal de impresión es de aproximadamente 2 m/seg.

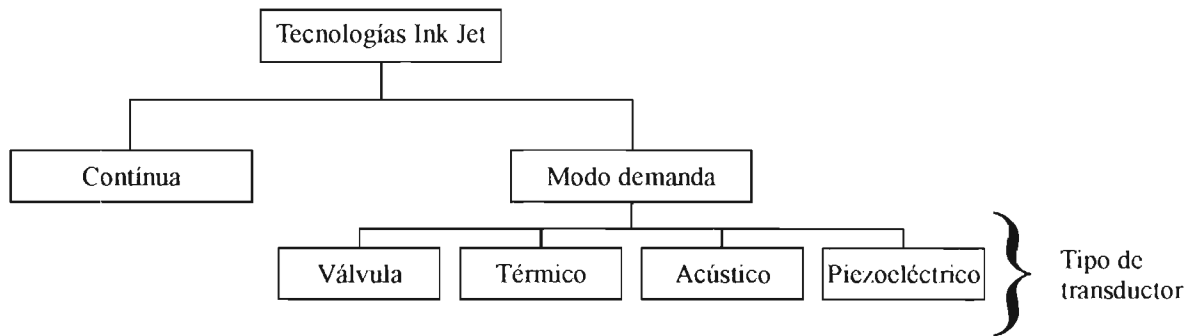


Figura 2 - 14. Tecnologías ink-jet.

Las ventajas de la impresión por inyección son:

- Flexibilidad (no requiere de un molde o máscara)
- Es una técnica de no contacto, por lo que existe bajo impacto con el sustrato.
- Se eliminan procesos intermedios (como en fotolitografía)
- El material de deposición se usa de manera eficiente. Como comparación, en spin coating se desperdicia alrededor del 95% del material.

Las distintas tecnologías de impresión se pueden agrupar en dos categorías: inyección continua y por demanda (figuras 2-15 y 2-16, respectivamente).

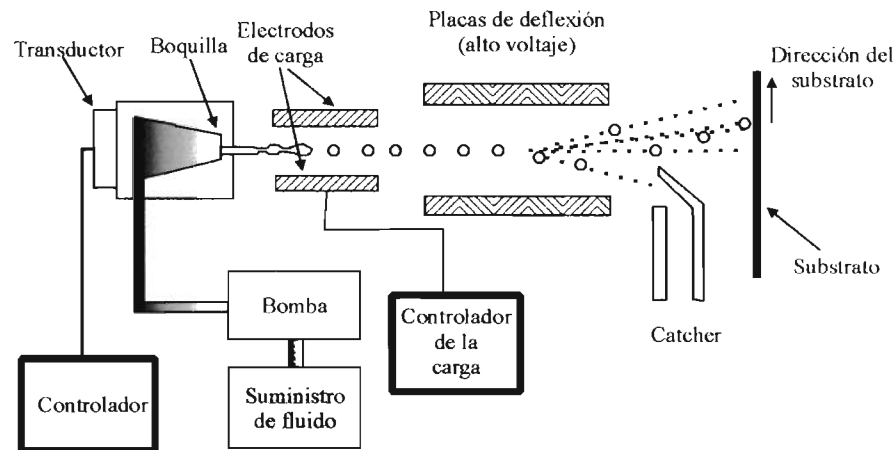


Figura 2 - 15. Tecnología ink jet continua.

En el modo de inyección continua el material de impresión se suministra en todo momento, controlándose la deposición con placas de deflexión y un “catcher” para interrumpir la impresión en determinados momentos.

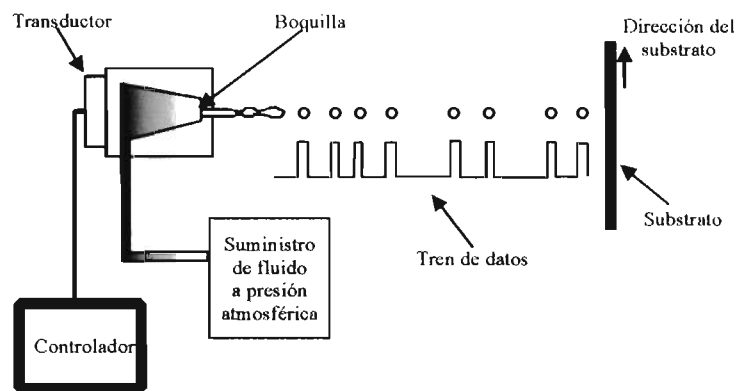


Figura 2 - 16. Tecnología ink jet drop-on demand.

En cuanto a la impresión drop-on demand, un transductor imparte la energía a un volumen de fluido. Esta energía se puede suministrar a través de transductores acústicos, térmicos o piezoeléctricos que provocan aumento en la presión del fluido y lo expulsan por una boquilla a alta velocidad (fig. 2-17).

Con técnicas de impresión por inyección de tinta se pueden depositar materiales poliméricos^{[21],[22],[23]} con adición de solventes adecuados y materiales inorgánicos en suspensión, como plata^[24] o cobre^[25], con espesores de 100 nm aproximadamente.

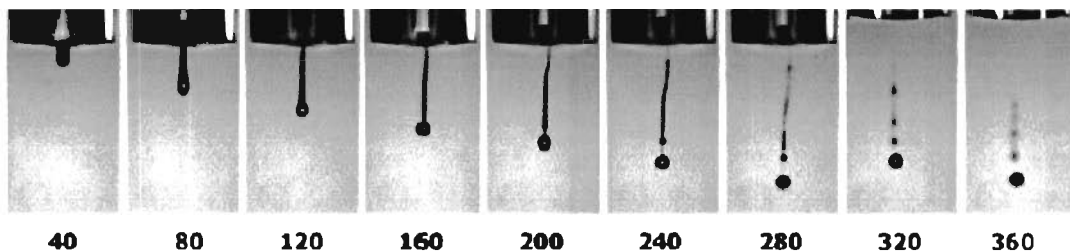


Figura 2 - 17. Serie de fotografías mostrando la expulsión de una gota de poliestireno como función del tiempo^[21]. El tiempo se indica en μ s.

En la siguiente tabla se muestra la comparación entre la resolución alcanzada (tamaño mínimo de deposición) para los distintos métodos de impresión.

Método	Resolución
Soft embossing	25 nm
Ablación láser	70 nm
Deposición inducida por láser	1 μ m
Impresión por inyección de tinta	50 μ m
μ CP	35 nm
Replica molding	30 nm
Microtransfer molding	1 μ m
MIMIC	1 μ m
SAMIM	60 nm

2.3 Referencias

- [1] Brinker, C.J., Scherer, G.W., *"Sol-Gel Science"*, Academic Press INC, 1990.
- [2] Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Santos, E. V., Jiménez, *"Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis"*. Disponible en <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED>
- [3] Godínez, L. A., *Revista de la Sociedad Química de México*, 43, 219 (1999)
- [4] Ulman, A. *"Introduction to thin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly"*, Academic Press (1991).
- [5] Pulker, H. K., *"Thin films science and technology V. 6: Coatings on glass"*, Elsevier 1984
- [6] Pierson, H. O., *"Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications"*, Noyes publications, 1992
- [7] Mazunder, J., Kar, A., *"Theory and application of laser chemical vapor deposition"*, Plenum Press, 1995
- [8] Mattox, D. M., *"Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing"*, Noyes Publications, 1998
- [9] Sánchez Barricarte, J. M., trabajo académicamente dirigido: *"Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente"*, Departamento de física aplicada, Universidad de Zaragoza. Disponible en: http://www.unizar.es/departamentos/fisica_aplicada/tads/historico.htm
- [10] Chen, E., *"Fabrication techniques II: Deposition"*, Harvard University's Materials Research Science and Engineering Center. Disponible en <http://www.mrsec.harvard.edu/education/ap298r.php>
- [11] Rinaldi, F., "Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE)", Optoelectronics Dept., Ulm University Institute of Optoelectronics. Disponible en: <http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/forschung/jahresbericht/2002/>
- [12] González Sotos, L., "Técnicas de PVD: IV. Deposición epitaxial por haces moleculares", Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Disponible en: http://www.icmm.csic.es/fis/espa/cursos_f.html
- [13] Cee® Spin Coaters, Technical information, Brewer Science Inc. <http://www.brewerscience.com>
- [14] *Spin coating theory*. Disponible en la página de la IEEE Components, Packaging, and Manufacturing Technology Society. <http://www.cpmt.org/mm/pkglab/>
- [15] Magnus, K., Åsberg, P., *"My Little Guide to Soft Lithography or Soft Lithography for Dummies®"*. Linköping University Biomolecular and Organic Electronics. Disponible en http://www.bandwidthfoundry.com.au/soft_lithography_for_dummies.pdf
- [16] Wonderly, H., *"Inkjet printing"*, Flexible Display Center, Kent State University, Liquid Crystal Institute. Disponible en <http://fdc.lci.kent.edu/fdclinks.html>
- [17] Xia, Y., Whitesides, G. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37, 550 (1998)

- [18] Kumar, A., Whitesides G. M., *Appl. Phys. Lett.* 63 2002 (1993)
- [19] Tan, L., Kong, Y. P., Pang, S. W., Yee, A. F., *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 2486 (2004)
- [20] Hines, D. R., Ballarotto, V. W., Williams, E. D., Shao, Y., Solin, S. A., *J. Appl. Phys.* 101, 24503 (2007)
- [21] De Gans, B. J., Kazancioglu, E., Meyer, W., Schubert, U. S., *Macromol. Rapid Commun.* 25, 292 (2004)
- [22] Tekin, E., De Gans, B. J., Schubert, U. S., *J. Mater. Chem.* 14 2627 (2004)
- [23] Arias, A. C., Ready S. E., Lujan, R. Wong, W. S., Paul K. E., Salleo, A., Chabinye, M. L., Apte, R., Street R. A., Wu, Y., Liu, P., Ong, B., *Appl. Phys. Lett.* 85, 3304 (2004)
- [24] Liu, Z., Su, Y., Varahramyan, K., *Thin Solid Films* 478, 275 (2005)
- [25] Rozenberg, G. G., Bresler, E., Speakman, S. P., Jeynes, C., Steinke, J. H. G., *Appl. Phys. Lett.* 81, 5249 (2002)

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En cuanto a las técnicas de caracterización existen una gran cantidad de métodos y procesos. La diferencia está en el elemento o propiedad que es medido: luz (radiación electromagnética en general), electrones, iones, neutrones, átomos neutrales o fuerzas. En la tabla 3-1 se muestran diferentes técnicas usadas relacionadas con algunas necesidades particulares en la investigación.

Necesidades	Técnicas de caracterización.
Observar la muestra en escala macroscópica, microscópica o atómica.	Microscopía óptica Microscopía electrónica de barrido (MEB) Microscopía electrónica de transmisión (MET) Microscopías de barrido por sonda (MTS, MFA, etc.)
Conocer la estructura de la muestra: estructura interna, densidad. Escalas microscópica y atómica.	Difracción de rayos X Perfilometría de punta Monitores de cristales de cuarzo Elipsometría Difracción de electrones de baja energía Difracción de electrones de alta energía
Saber de qué está hecha la muestra: composición elemental, impurezas, estados químicos.	Espectroscopia electrónica de Auger Espectroscopia foto electrónica de rayos X
Conocer las propiedades ópticas de la muestra: índice de refracción, absorción, propiedades dieléctricas en función de la longitud de onda.	Elipsometría
Conocer las propiedades eléctricas: resistencia / conductancia, capacitancia.	Prueba de cuatro puntos, capacitancia.
Conocer las propiedades magnéticas: histéresis.	Resonancia ferromagnética
Conocer las propiedades mecánicas: tensión interna en películas / substratos, fricción, adhesión.	Medición de curvas de fuerza Pruebas de fricción. Pruebas de adhesión.

Tabla 3 - 1. Algunas necesidades presentes en la investigación y las técnicas que pueden emplearse.

A continuación se describen algunas de las técnicas comunes en la caracterización de películas delgadas.

3.1 Espesor y rugosidad.

El espesor es una cantidad que aparece en casi todas las ecuaciones usadas para caracterizar películas delgadas. La determinación del espesor requiere de métodos especiales. En algunos casos es posible medir el espesor durante la deposición, en otros sólo después de que ocurrió y otros más pueden emplearse en ambos casos. En la tabla 3-2 se mencionan algunos de los métodos empleados.

Método	Tipo de material	¿Se necesita calibración?	Espesor mínimo
Medición de intensidad óptica ^{1,2}	Metales, dieléctricos	Sí	Algunas monocapas
Interferencia óptica ²	Metales, dieléctricos	No	3 nm – 50 nm, según el método
Interferencia de rayos X ²	Metales	No	15 nm
Elipsometría ^{1,2}	Metales, dieléctricos	No	-
Monitoreo con cristal de cuarzo ^{1,2}	Metales, dieléctricos	Sí	Monocapas, según el cristal usado
Análisis químico ²	Metales	Sí	Monocapas
Mediciones de resistencia ^{1,2}	Metales	Sí	
Medición de emisión electrónica ^{1,2}	Alcalinos y alcalinotérreos	-	Fraciones de una capa atómica
Métodos de aguja ²	Metales, dieléctricos	-	1 nm
Mediciones de radioactividad ^{1,2}	Metales, dieléctricos	-	Monocapas

Tabla 3 - 2. Comparación entre algunos métodos comunes de medición de espesores en películas delgadas. Medición 1 – durante y 2 - después de la deposición^[1].

En cuanto a la rugosidad, dos tipos de parámetros que la definen^[2], entre otros, son los parámetros de amplitud y los parámetros espaciales.

a) Parámetros de amplitud.

Ra (del inglés roughness average) también denotado como CLA (center line average) o AA (arithmetic average). Es la media aritmética del valor absoluto de la desviación vertical desde la línea media a través del perfil (véase figura 3-1). Matemáticamente:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x) - m| dx \quad \text{con} \quad m = \frac{1}{L} \int_0^L z(x) dx \quad (3.1)$$

donde L es la longitud del barrido. $z(x)$ es el perfil o altura medida desde la línea de referencia y m es el promedio de todas las alturas.

Rq . Se define como la raíz cuadrada de la media aritmética del cuadrado de la desviación vertical desde la línea de referencia.

$$Rq^2 = RMS^2 = \frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx \quad (3.2)$$

b) Parámetros espaciales.

Np . Es la densidad de picos del perfil en número por unidad de longitud.

No . Número de veces en que el perfil cruza la línea media por unidad de longitud.

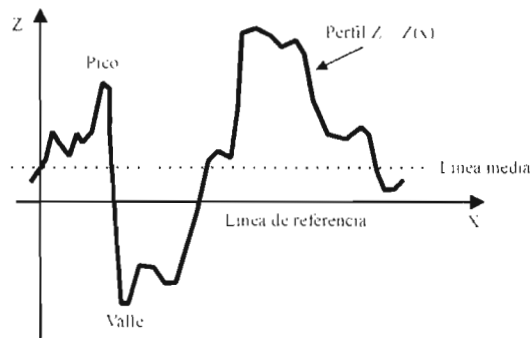


Figura 3 - 1. Parámetros que intervienen en la medición de la rugosidad.

Algunos métodos empleados en la determinación de espesores y/o rugosidad son el perfilómetro de aguja, el monitoreo con cristal de cuarzo y la interferometría.

3.1.1 Perfilómetro de aguja.

Básicamente consiste en un detector electromecánico que registra el movimiento vertical de una aguja cuando se mueve horizontalmente a velocidad constante a través de una muestra. Tiene una resolución vertical mínima de alrededor de 10 \AA . La resolución horizontal

depende del radio de la punta. Esta técnica permite medir rugosidad. Una desventaja del perfilómetro es que daña muestras suaves.

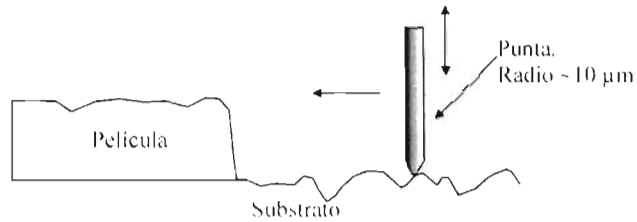


Figura 3 - 2. Esquema del funcionamiento del perfilómetro de aguja.

3.1.2 Monitoreo con cristal de cuarzo.

El elemento principal del método es la propiedad piezo eléctrica de un cristal de cuarzo. Unos electrodos se colocan en un disco delgado de ~0.3 mm de cuarzo que al aplicar un voltaje alternante lo deforman periódicamente, es decir, oscila. Las frecuencias de resonancia están entre 2 y 14 Mhz, según la geometría del cristal.

La deposición de una película en el cristal desplaza la frecuencia a valores más bajos, por lo que se puede conocer el espesor si se conoce la densidad a través de la relación¹¹

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{m_f}{m_q} \quad (3.3)$$

en donde $\Delta\nu$ es el cambio en la frecuencia de oscilación del cristal de cuarzo desde su frecuencia inicial ν , m_f y m_q son las densidades de masa por unidad de área de la película y el cristal de cuarzo, respectivamente.

Esta expresión tiene como restricciones:

- No es una expresión matemáticamente rigurosa.
- Las propiedades elásticas del material depositado son diferentes a las del cristal de cuarzo.
- El tamaño del cristal es finito.
- El área expuesta a la deposición es diferente a la del cristal, por la presencia de los electrodos.

A pesar de estos inconvenientes, la expresión anterior está de acuerdo con los resultados experimentales siempre y cuando se cumpla que $m_p/m_q \leq 2\%$.

3.1.3 Interferometría.

Existen varias técnicas que utilizan la interferencia de haces luminosos con diferentes caminos ópticos para determinar el espesor. Uno de estos métodos es el método de Swanepoel^[3], que se utiliza para medir espesores de alrededor de 1 μm a partir de las franjas de interferencia del espectro de transmisión.

3.2 Técnicas eléctricas.

3.2.1 Prueba de cuatro puntos.

El propósito de la prueba de cuatro puntas (four-point probe) es medir la resistividad de un material. La configuración de la prueba consiste de cuatro puntas conductoras igualmente espaciadas y colineales con un radio finito. Cada punta se monta sobre resortes en el extremo contrario para minimizar el daño durante la medición. Las puntas son parte de un sistema mecánico que puede subir o bajar sobre la muestra. Una fuente de corriente de alta impedancia se usa para suministrar corriente a través de las dos puntas exteriores, mientras que un voltímetro mide el voltaje a través de las dos puntas interiores para determinar la resistividad de la muestra (figura 3-3).

En cuanto a las puntas, el espaciado típico s es de ~ 1.5 mm. Se hacen normalmente de carburo de tungsteno o de osmio a escala comercial y últimamente se utilizan materiales superconductores como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. También pueden hacerse puntas con mercurio en tubos capilares^[4].

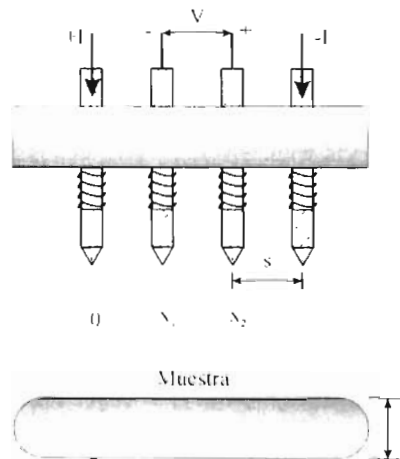


Figura 3 - 3. Parámetros usados en la prueba de cuatro puntos.

La prueba de cuatro puntos es preferible a la prueba de dos puntos porque las resistencias de contacto asociadas con las dos puntas no se pueden medir además de que no se requieren de contactos óhmicos.

A continuación se muestra una forma básica de obtener las ecuaciones necesarias para la medición de la resistividad de una muestra con este método. Para más detalles, véanse las referencias [5]-[9].

a) Muestra en bulto.

Si suponemos que la punta conductora es infinitesimal y la muestra es semi infinita en sus dimensiones laterales, con espesor $t \gg s$, tendremos un saliente esférico de corriente emanando de la punta. La resistencia diferencial ΔR es:

$$\Delta R = \rho \frac{dx}{A} \quad (3.4)$$

donde ρ es la resistividad del material, dx es el diferencial de longitud a lo largo de la línea de contacto entre las puntas y la muestra y A es el área transversal que atraviesa la corriente que fluye desde la punta.

Si integramos entre las puntas internas (en donde se mide el voltaje) y si se considera que el espaciado s entre las puntas es uniforme:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{2\pi} \quad (3.5)$$

Por superposición de la corriente i en las dos puntas externas, $R = \frac{V}{2i}$, por lo que la resistividad es:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (3.6)$$

b) *Hoja delgada.*

Para una muestra muy delgada ($t \ll s$) tendremos anillos de corriente en lugar de esferas, por lo que el área estará dada por $A = 2\pi \times t$. Entonces:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi xt} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(x) \Big|_{x_1}^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(2) \quad (3.7)$$

así, la resistividad de una hoja delgada es

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{V}{i} \quad (3.8)$$

Para una muestra de ancho finito y espesor no despreciable, la expresión anterior debe multiplicarse por factores de corrección f_1 y f_2 :

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{V}{i} f_1 f_2 \quad (3.9)$$

donde $f_1 = f_1(t/s)$ es el factor de corrección para espesores finitos y f_2 es la corrección para dimensiones laterales finitas.

Se puede demostrar que para una *frontera inferior aislante*:

$$f_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left[\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right]} \quad (3.10)$$

y para una *frontera inferior conductora*:

$$f_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left[\frac{\cosh(t/s)}{\cosh(t/2s)} \right]} \quad (3.11)$$

En cuanto a f_2 :

$f_2 = f_2(d/s)$ para una muestra circular de diámetro d .

$f_2 = f_2(a/d, d/s)$ para una muestra rectangular de ancho d y largo a . En este caso, las puntas son colocadas a lo largo de la muestra.

Los factores de corrección asociados a f_1 y f_2 para distintas geometrías pueden encontrarse en las referencias [5]-[10]. La figura 3-4 muestra de forma gráfica los factores de corrección f_2

Existen varias mejoras en diseño de la prueba de cuatro puntos, incluyéndose un diseño microscópico ^{[9],[11],[12]}.

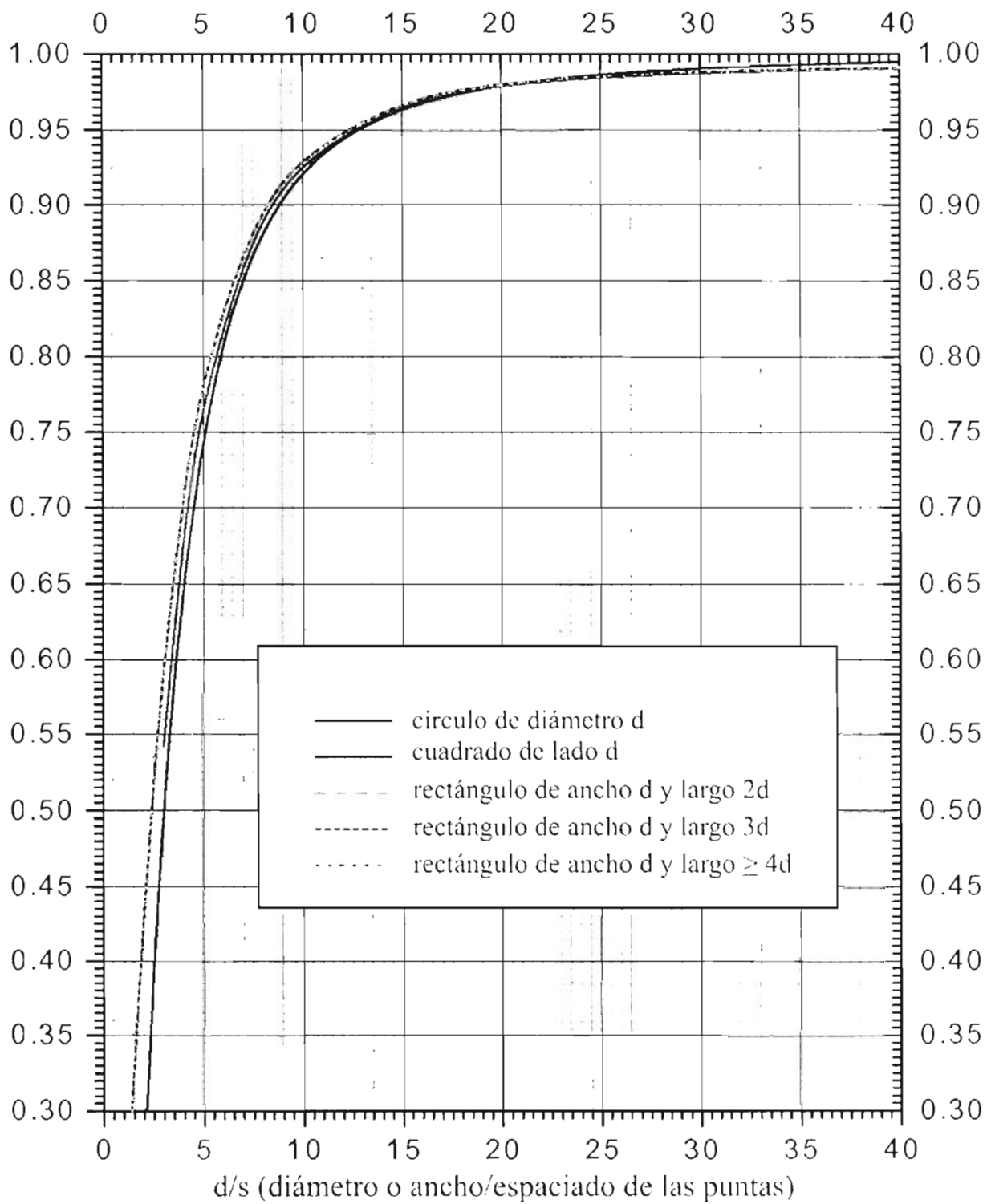


Figura 3 - 4. Factores de corrección f_2 para dimensiones laterales finitas según Smiths^[5]

3.2.2 Método de Van der Paw.

Este método^[13] está basado en el efecto Hall y se usa para medir resistividad, movilidad y tipo de portadores de carga presentes. De manera similar al método de cuatro puntas, también se utilizan cuatro puntas, dos para suministrar corriente constante y dos para medir voltaje. Este método tiene la ventaja de que se puede aplicar a cualquier tipo de geometría, a condición de que los contactos se coloquen en la periferia de la muestra.

Se requieren de dos series de mediciones, una sin campo magnético para la determinación de la resistividad promedio y otra con campo magnético para la determinación del signo y movilidad de los portadores.

En la figura 3-5 se pueden observar las configuraciones necesarias. Cada contacto, designado con números del 1 al 4, se conecta a un escáner que permite aplicar corriente y medir voltajes según las tablas 3-3 y 3-4.

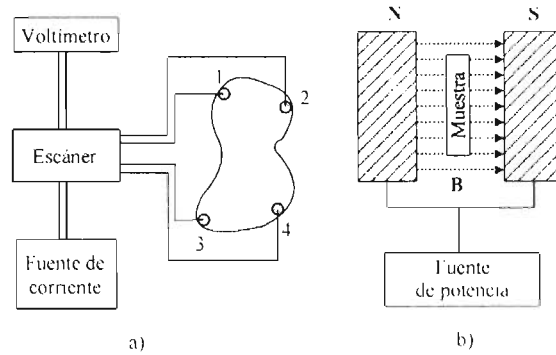


Figura 3 - 5. Configuraciones para el método de Van der Paw: a) medición de resistividad promedio y b) signo y tipo de portadores de carga.

Designación del voltaje	Corriente aplicada entre	Voltaje medido entre
V ₁	1-2	3-4
V ₂	2-1	3-4
V ₃	2-3	4-1
V ₄	3-2	4-1
V ₅	3-4	1-2
V ₆	4-3	1-2
V ₇	4-1	2-3
V ₈	1-4	2-3

Tabla 3 - 3. Designación de voltajes para la primera serie de mediciones, sin campo magnético.

Designación del voltaje	Flujo	Corriente aplicada entre	Voltaje medido entre
V ₁	+B	1-3	4-2
V ₂	+B	3-1	4-2
V ₃	+B	2-4	1-3
V ₄	+B	4-2	1-3
V ₅	-B	1-3	4-2
V ₆	-B	3-1	4-2
V ₇	-B	2-4	1-3
V ₈	-B	4-2	1-3

Tabla 3 - 4. Designación de voltajes para la segunda serie de mediciones, con campo magnético.

De las primeras mediciones se obtienen dos valores para la resistividad ρ :

$$\rho_A = \frac{1.1331 f_A t_s}{I} (V_2 + V_4 - V_1 - V_3) \quad (3.12)$$

$$\rho_B = \frac{1.1331 f_B t_s}{I} (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) \quad (3.13)$$

donde t_s es el espesor de la muestra en cm. V_1 a V_8 son los voltajes en volts medidos según la tabla 3-3. I es la corriente en amperes y, finalmente, f_A y f_B son los valores de la función de Van der Paw. Los valores de ésta función se obtienen gráficamente de la expresión

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \operatorname{arcCosh}\left(\frac{1}{2} e^{\frac{0.693}{f}}\right) \quad (3.14)$$

donde $Q = Q_A$ para $f = f_A$, $Q = Q_B$ para $f = f_B$, con $Q_A = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3}$ y $Q_B = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7}$

Finalmente la resistividad promedio se obtiene de

$$\rho_{avg} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (3.15)$$

3.3 Técnicas de imagen.

Existe una gran variedad de técnicas de imagen como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), etc. Por otro lado, se tiene la técnica llamada microscopía de barrido por sonda (MBS), la cual es ampliamente usada debido a que es una técnica no destructiva con la cual se puede llegar a obtener imágenes con alta resolución en 3D.

3.3.1 MBS.

La técnica por microscopía de barrido por sonda agrupa un conjunto de métodos basados en el barrido de una punta sobre una superficie mientras se monitorean las

interacciones. En la figura 3-6 se muestra un esquema general de estas técnicas. Fundamentalmente el instrumento se forma por un escáner piezoeléctrico, un ciclo de retroalimentación, un monitor y una sonda. La sonda está compuesta por una palanca llamada cantilever o fleje y de una punta colocada en el extremo libre de la palanca. La punta se mueve barriendo áreas cuadradas línea por línea a una velocidad constante, medida en líneas por segundo. El piezoeléctrico está formado por un sólido policristalino que se contrae o expande bajo la aplicación de un voltaje.

Cuando la punta esta haciendo el barrido y existe un cambio cuantitativo en la interacción punta – superficie, el ciclo de retroalimentación envía señales de voltaje al piezoeléctrico para mantener los valores preestablecidos. El movimiento resultante del piezoeléctrico es el que genera las imágenes.

Algunas sub-técnicas MBS son:

- Microscopía de fuerza atómica (MFA)
- Microscopía de fuerza lateral (MFL)
- Nanolitografía
- Microscopía de fuerza magnética (MFM)
- Microscopía óptica de barrido de campo cercano
- Microscopía de fuerza electrostática (MFE)

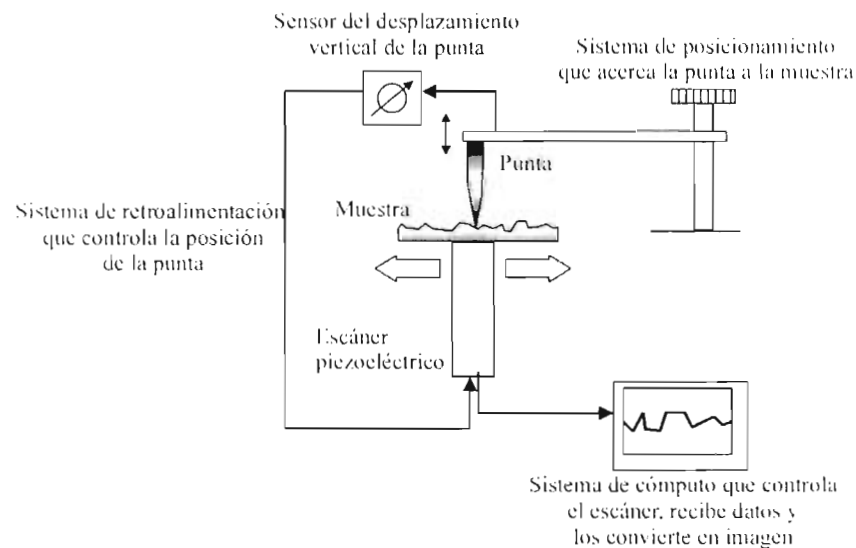


Figura 3 - 6. Esquema general de las técnicas MBS^[14].

3.3.1.1 Microscopía de fuerza atómica (MFA)

La técnica por MFA es una de las más importantes de la microscopía de barrido por sonda^[15]. La técnica por MFA está basada en las fuerzas de Van der Waals existentes entre la punta y la muestra, ya que el MFA puede detectar fuerzas del orden de 10^{-12} N. Para esta técnica la sonda está compuesta por un cantilever de longitudes micrométricas (100 – 200 μm), anchos de 20 a 40 μm y de una punta fabricada comúnmente de silicio o de nitruro de silicio (Si_3N_4).

Durante el barrido un láser incide sobre el cantilever, en el lugar donde se localiza la punta y se refleja sobre un detector. Un cambio en la topografía de la superficie provoca una deflexión del cantilever y un desplazamiento de la mancha o spot tanto en el cantilever como en el detector. Para mantener la fuerza constante (y por lo tanto la posición de la mancha del láser fija), el circuito de retroalimentación envía señales al piezoeléctrico para que se mueva hacia arriba o hacia abajo, generándose así la imagen de la superficie de la muestra.

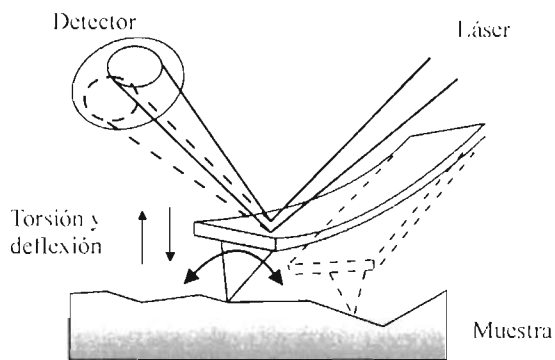


Figura 3 - 7. Principio de funcionamiento del MFA.

Debido a que la fuerza de interacción entre la punta y la muestra implica a varios átomos, no es posible tener resolución atómica. Esta desventaja se compensa con el hecho de que se puede usar MFA para cualquier tipo de material.

El MFA puede operar en tres modos:

- Contacto. Usado en superficies duras.
- No contacto. La superficie no se daña por la punta. Se puede trazar material depositado sobre la superficie, como agua.

- Contacto intermitente. En este modo la punta toca ligeramente la superficie, por lo que se recomienda para superficies suaves.

Estos tres modos de operación pueden describirse en la curva de fuerza mostrada en la figura 3-8. El modo de contacto está definido cuando actúan fuerzas de repulsión ($F > 0$), el modo no contacto cuando actúan fuerzas atractivas ($F < 0$) y en el modo de contacto intermitente están presentes tanto las fuerzas atractivas como las repulsivas.

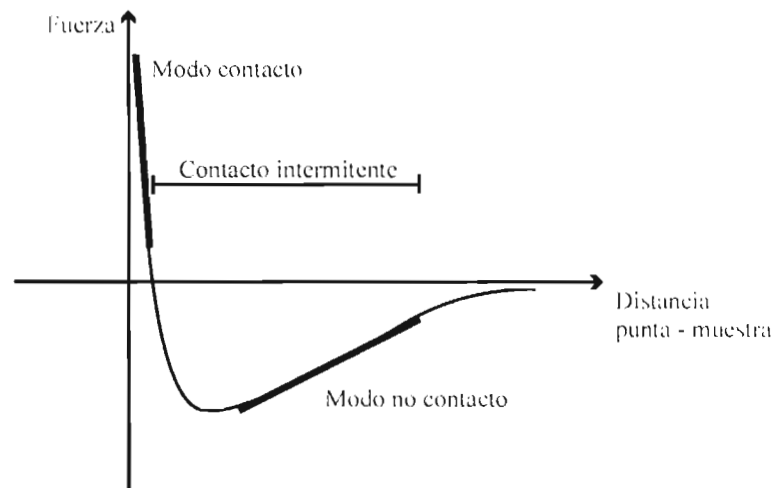


Figura 3 - 8. Curva de fuerza para la interacción punta - muestra. Los tres modos de operación del MFA ocupan regiones diferentes.

3.4 Referencias.

- [1] Pulker, H. K., "*Thin films science and technology V. 6: Coatings on glass*", Elsevier 1984
- [2] a) Mohammed, A., Zhang, Y., "*Tribology*". Department of Chemical and Materials Engineering, San Jose State University, San Jose, CA. Disponible en <http://www.sjsu.edu/faculty/selvaduray/page/mate210/> b) Información proporcionada por Image Metrology A/S, disponible en http://www.imagemet.com/WebHelp/roughness_parameters.htm
- [3] Swanepoel, R., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16, 1214 (1983)
- [4] Cooper, R. A., Lerner E., *Rev. Sci. Instrum.* 39, 1207 (1968)
- [5] Valdes, L. B., *Proc. I. R. E.* 42, 420-427 (1954)
- [6] Uhlir Jr., A., *The Bell System Technical Journal* 34, 105 (1955)
- [7] Smits, F. M., *The Bell System Technical Journal* 37, 711-718 (1958)
- [8] Topsoe, H., "*Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement*", (1966). Disponible en <http://www.four-point-probes.com/haldor.html>
- [9] Ju, B. F., Ju, Y., Saka, M., *J. Micromech. Microeng.* 15 2277-2281 (2005)
- [10] National Bureau of Standards, "*Correction factor tables for four-point probe resistivity measurements on thin, circular semiconductor samples*", Technical Note 199, Issued April 15 (1964)
- [11] Zrudsky, D. R., Bush, H. D., Fassett, J. R., *Rev. Sci. Instrum.* 37, 885 (1966)
- [12] Cybriwsky, A., *Rev. Sci. Instrum.* 37, 961 (1966)
- [13] Kaufmann, Elton N., "*Characterization of materials, Vol. 1*", John Wiley and Sons, (2003)
- [14] Timpanaro, S. Tesis de doctorado "*Conductive properties and morphology of conjugated molecular materials studied by local probe techniques*", Potsdam, Universität Potsdam, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2005. Disponible en <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=974115991>
- [15] Binnig, G., Quate, C., Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986)

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describen los pasos seguidos para la deposición y caracterización (morfológica, eléctrica y óptica) de películas delgadas de poli (3,4 etilenodioxitiofeno)/ poli(sulfonato de estireno) (PEDOT/PSS).

4.1 Compuestos.

4.1.1 Poli (3,4 etilenodioxitiofeno)/poli (sulfonato de estireno), (PEDOT/PSS).

La dispersión acuosa de PEDOT/PSS se adquirió de H. C. Starck (Baytron P V4071). La dispersión es inodora, de color azul oscuro y no presenta un máximo de absorción en el espectro visible a más de 800 nm. Las propiedades del PEDOT/PSS ya han sido mencionadas en el capítulo 1, por lo que sólo agregaremos algunas características físicas adicionales, las cuales se especifican en la tabla 4-1.

Densidad	1.002 gr/cm ³
Punto de ebullición	~100° C (a 1 atm)
Tamaño medio de partícula	~ 80 nm
Índice de refracción	1.5228 (a 589 nm)
Razón PEDOT:PSS en peso	1:2.5
Viscosidad	60 – 100 mPa seg
PH	1.5 a 2.5 a 20° C
Función de trabajo (PEDOT)	5.2 eV aproximadamente

Tabla 4 - 1. Propiedades físicas de la dispersión acuosa de PEDOT/PSS (Baytron P)^[1].

4.1.2 Dimetil sulfóxido (DMSO)

El dimetil sulfóxido (DMSO), también llamado N metil pirrolidona, fue adquirido de Sigma – Aldrich. Es un líquido orgánico altamente polar, miscible, incoloro y prácticamente inodoro. En la figura 4-1 se muestra un esquema de su estructura molecular y en la tabla 4-2 se resumen algunas de sus propiedades.

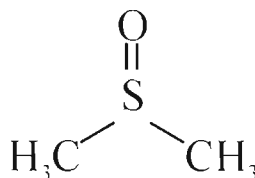


Figura 4 - 1. Representación esquemática de la estructura molecular del dimetil sulfóxido (DMSO)^[2]

		Notas
Peso molecular	78.13 gr/mol	
Densidad	1.111 gr/cm ³ .	A 25 °C
Punto de ebullición	189 °C	A 1 atmósfera
Punto de fusión	16 °C – 19 °C	
Conductividad eléctrica	3 x 10 ⁻⁸ S/cm, 7 x 10 ⁻⁸ S/cm	A 20 °C y 80 °C, respectivamente
Constante dieléctrica, 1 Mhz	48.9, 45.5	A 20 °C y 40 °C, respectivamente
Momento dipolar	4.3 D	1 D (debye) = 3,33564x10 ⁻³⁰ C m
Punto de congelación	18.45 °C	
Índice de refracción	1.4768	A 25 °C
Parámetro de solubilidad	13 δ	1 δ (hildebrand) = 1 (cal/cm ³) ^{1/2}
Viscosidad (a 25 °C)	2 cP	1 cP (centipoise) = 1 mPa seg

Tabla 4 - 2. Características típicas del dimetil sulfóxido^{[3],[4]}.

El DMSO puede ser calentado hasta 150 °C por 24 hr. sin que exista una pérdida en su pureza que exceda el 0.1 %. En una atmósfera inerte y a temperaturas mayores, su descomposición es casi nula^{[3],[4]}. En la tabla 4-3 se comparan las propiedades del DMSO con las de otros solventes comunes.

	DMSO	Dimetilformamida (DMF)	N-metil-2-pirrolidona (NMP)
Momento dipolar (D)	4.3	3.8	4.0
Constante dieléctrica (25°C)	46.4	36.7	32.2
Parámetro de solubilidad (δ)	13	12	11
Punto de ebullición a 1 atm (°C)	189	153	202
Viscosidad (cP, 25 °C)	2	0.8	1.6

Tabla 4 - 3. Comparación entre DMSO, DMF y NMP^{[3],[4]}

4.1.3 Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico o PVA también fue adquirido de Sigma – Aldrich. Es un polvo fino de color blanco con alta higroscopicidad, por lo que cuando se expone a condiciones ambientales el PVA absorbe la humedad lentamente. En general se clasifica en dos grupos principales, PVA completamente hidrolizado (grado F) y PVA parcialmente hidrolizado (grado P), dependiendo de la estructura de la cadena polimérica (véase figura 4-2). En la tabla 4-4 se resumen algunas de las propiedades físicas del PVA.

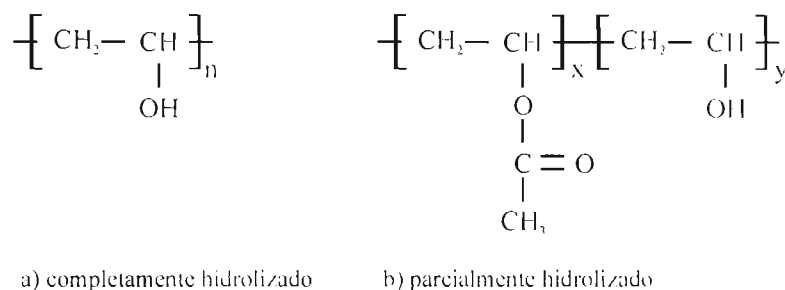


Figura 4 - 2. Representación esquemática del alcohol polivinílico (PVA)^[6].

		Notas
Temperatura de transición vítrea	~58 °C, ~85 °C	Para grados P y F, respectivamente.
Densidad (gr/cm ³)	1.25 – 1.32	
Punto de fusión	150 – 190 °C, 200 – 230 °C	Para grado P y grado F, respectivamente.
Peso molecular promedio (en peso)	89,000 gr/mol – 98,000 gr/mol	Estos valores corresponden al PVA utilizado en esta tesis
Grado de hidrólisis	99 % (grado F)	
Densidad	1.269 gr/cm ³ .	
Índice de refracción	1.5	
Punto de fusión	200 °C	

Tabla 4 - 4. Propiedades del alcohol polivinílico (PVA)^{[6],[8]}.

EL PVA es soluble en agua, pero no en solventes orgánicos comunes. La solubilidad del PVA depende del grado de polimerización, del grado de hidrólisis y de la temperatura (véase la tabla 4-5 y la figura 4-3). Para muchas aplicaciones el PVA se prepara en soluciones acuosas.

Grado de polimerización	
Si disminuye, entonces	Si incrementa, entonces
Aumentan la solubilidad, flexibilidad y la velocidad de disolución. Es más hidrofílico.	Incrementa la viscosidad, fuerza de adhesión, resistencia al agua y la resistencia a los solventes.
Grado de hidrólisis	
Si disminuye, entonces	Si incrementa, entonces
Aumentan la solubilidad, flexibilidad, y la adherencia a superficies hidrófobas. Es más hidrofílico.	Incrementa la resistencia a los solventes, incluida el agua y aumenta la adhesión a superficies hidrofílicas

Tabla 4 - 5. Efectos del grado de polimerización y el grado de hidrólisis del PVA^[6].

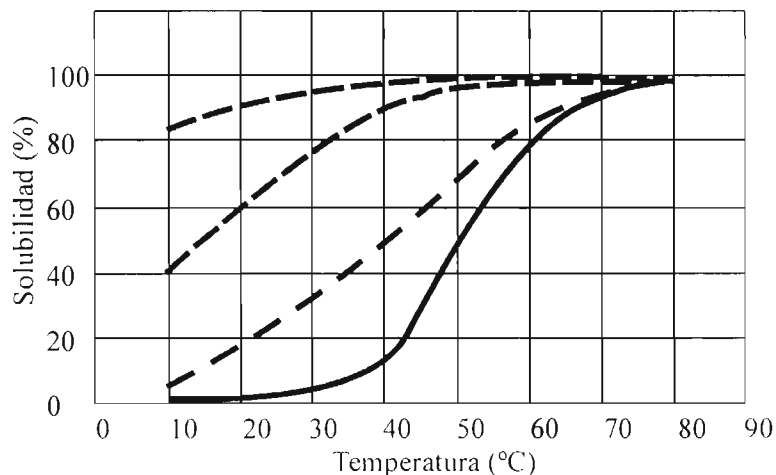


Figura 4 - 3. Solubilidad en función de la temperatura de PVA en agua en proporción PVA:agua de 1:9. La línea continua corresponde a PVA de grado F y las líneas discontinuas corresponden a distintos grados P^[6]. Las curvas corresponden a un tiempo de agitado de 30 min. a 2000 rpm.

Cuando el PVA se calienta cambia su color a amarillo. Se descompone parcialmente entre 200 °C y 250 °C y se descompone rápidamente a más de 250 °C. En cuanto a su grado de cristalinidad, ésta incrementa de manera proporcional a la temperatura y el tiempo.

En cuanto a las películas de PVA, éstas son transparentes e impermeables a muchos gases. Presentan alta resistencia mecánica y resistencia a la acción de aceites, grasas y solventes.

4.2 Preparación de soluciones.

En general se prepararon dos tipos de soluciones: PEDOT/PSS con DMSO y PEDOT/PSS con PVA, a las que llamaremos D-PEDOT y P-PEDOT, respectivamente. En ambos tipos de soluciones se utilizaron agitadores magnéticos a ~250 rpm (revoluciones por minuto) con el fin de asegurar una mezcla lo más homogénea posible. El tiempo de agitado para todas las soluciones D-PEDOT fue de 30 min. mientras que para las soluciones P-PEDOT varió desde 6 hr. hasta 4 días.

Las soluciones D-PEDOT se prepararon a temperatura ambiente, mientras que las soluciones P-PEDOT se mezclaron a la vez que se les agregaba calor a través de una parrilla que mantuvo la temperatura entre 60 °C y 70 °C. Esta temperatura fue elegida a partir de la figura 4-3, en donde se puede observar que para el PVA completamente hidrolizado (o de grado F) la solubilidad es de más del 80 % en este rango de temperatura.

Como proceso adicional anterior a la deposición de las películas, las soluciones D-PEDOT fueron filtradas con membranas de nylon de 1 μm . En las tablas 4-6 a 4-12 se resumen las características de las soluciones preparadas para cada serie de experimentos, que a continuación son descritos.

Serie I.

Soluciones D-PEDOT y P-PEDOT depositadas a 4000 rpm. De la tabla 4-6, las muestras PA y PB tienen la misma concentración de PVA relativa al PEDOT/PSS. La diferencia está en que las muestras PB fueron preparadas con agua. El agua se mezcló con el PVA durante 1 hr. a una temperatura entre 60 °C y 70 °C en una proporción PVA:agua de 1:9.

Después de este tiempo se agregó el PEDOT/PSS. La composición porcentual en peso de la mezcla resultante fue de PEDOT/PSS 71.47%, PVA 2.85 % y agua 25.68%.

Soluciones D-PEDOT agitadas 30 min. a temperatura ambiente y filtradas.			Soluciones P-PEDOT agitadas 6 hrs. a una temperatura de 60 °C - 70 °C. Sin filtrar.		
Nombre muestras	% de DMSO (en peso)	Razón DMSO:PEDOT/PSS	Nombre muestras	% de PVA (en peso) relativa al PEDOT/PSS	Razón PVA:PEDOT/PSS
A	3.85	1:25	PA	3.85	1:25
B	9.09	1:10	PB	3.85	1:25
C	16.67	1:5	PC	9.09	1:10
D	50	1:1			
E	66.67	1:0.5			

Tabla 4 - 6. Características de las soluciones preparadas para la serie 1. Deposición a 4000 rpm.. Las muestras PB se prepararon con agua en una proporción PVA:agua de 1:9.

Serie 2.

Soluciones D-PEDOT agitadas 30 min. a temperatura ambiente y filtradas con membranas de nylon de 1 µm. Aquí se agregaron diferentes concentraciones (muestras B, E y F, tabla 4-7) en comparación con la serie 1 y se investigó el efecto en el espesor y la conductividad como consecuencia de una velocidad angular de deposición menor (muestras D, G y H).

Depositadas por spin coating a 4000 rpm			Depositadas por spin coating a 1500 rpm		
Nombre muestras	% de DMSO (en peso)	Razón DMSO:PEDOT/PSS	Nombre muestras	% de DMSO (en peso)	Razón DMSO: PEDOT/PSS
A	3.85	1:25	D	16.67	1:5
B	6.25	1:15	G	50	1:1
C	9.09	1:10	H	66.67	1:0.5
E	20	1:4			
F	25	1:3			

Tabla 4 - 7. Características de las muestras preparadas para la serie 2. Se agregan las concentraciones de 6.25%, 20% y 25% (muestras B, E y F, respectivamente) en comparación con la serie 1. La velocidad de deposición de 1500 rpm se utilizó para observar su efecto en el espesor y la conductividad.

Serie 3.

Soluciones D-PEDOT agitadas 30 min. a temperatura ambiente y filtradas con membranas de nylon de 1 μm . Se depositaron por spin coating a 2500 rpm (tabla 4-8).

Nombre muestras	% de DMSO (en peso)	Razón DMSO:PEDOT/PSS	Nombre muestras	% de DMSO (en peso)	Razón DMSO:PEDOT/PSS
A	3.85	1:25	E	20	1:4
B	6.25	1:15	F	25	1:3
C	9.09	1:10	G	50	1:1
D	16.67	1:5			

Tabla 4 - 8. Características de las muestras preparadas para la serie 3. Se utilizó una velocidad de deposición de 2500 rpm.

Serie 4.

Soluciones D-PEDOT agitadas 30 min. a temperatura ambiente y filtradas con membranas de nylon de 1 μm . Se depositaron por spin coating a 2500 rpm. La razón DMSO:PEDOT/PSS para las muestras A – D es de 1:5 (tabla 4-9). Las muestras E – G fueron preparadas solo con PEDOT/PSS para una posterior inmersión de las películas en DMSO.

Soluciones preparadas para tratamiento térmico de las películas resultantes			Muestras preparadas solo con PEDOT/PSS para inmersión.	
Nombre muestras	% de DMSO (en peso)	Temperatura del tratamiento térmico, °C	Nombre muestras	Tiempo de inmersión (min.)
A	16.67	80	E	1
B	16.67	120	F	3
C	16.67	150	G	5
D	16.67	180		

Tabla 4 - 9. Características de las muestras preparadas para la serie 4 (depositadas a 2500 rpm). La proporción DMSO:PEDOT/PSS correspondiente a las muestras A-D es de 1:5.

Serie 5.

Soluciones P-PEDOT agitadas 4 días a una temperatura de 60 °C – 70 °C y depositadas por spin coating a 4000 rpm. Como en la serie 1 de experimentos, las muestras PB se prepararon con agua. Esta vez el agua se mezcló con el PVA durante ~12 hr. con adición de calor también en una proporción PVA:agua de 1:9. Después de este tiempo se agregó el PEDOT/PSS. La composición porcentual en peso de la mezcla es similar a la de la serie 1. Las soluciones PC de la tabla 4-10 no fueron depositadas por la alta viscosidad de la mezcla producida por la adición de calor a la solución realizada por un tiempo más prolongado. en comparación con la muestra PC de la tabla 4-6.

Nombre muestras	% de PVA (en peso) relativa al PEDOT/PSS	Razón PVA:PEDOT/PSS
PA	3.85	1:25
PB	3.85	1:25
PC	9.09	1:10

Tabla 4 - 10. Características de las muestras preparadas para la serie 5. A diferencia de las muestras P-PEDOT de la serie 1, se utilizó un tiempo más prolongado de agitación (6 días). Las muestras PB se prepararon con agua en una proporción PVA:agua de 1:9.

Serie 6.

Soluciones P-PEDOT agitadas 4 días a una temperatura de 60 °C – 70 °C y depositadas por spin coating a 6000 rpm. Para las muestras preparadas con agua o DMSO (etiquetadas como PC hasta PG), el agua (o el DMSO) se mezcló con el PVA durante ~12 hr. con adición de calor en una proporción PVA:agua (DMSO) de 1:9. Después de este tiempo se agregó el PEDOT/PSS. Las composiciones porcentuales en peso de las mezclas resultantes se indican en la tabla 4-11. Las muestras PG se prepararon sin adición de calor.

Nombre muestras	Razón PVA:PEDOT/PSS	% de PVA (en peso) relativa a la solución	% H ₂ O (en peso) relativa a la solución	% DMSO (en peso) relativa a la solución
PA	1:25	3.85	-	-
PB	1:50	1.96	-	-
PC	1:25	2.86	25.71	-
PD	1:50	1.67	15	-
PE	1:25	2.86	-	25.71
PF	1:50	1.67	-	15
PG	1:50	1.67	-	15

Tabla 4 - 11. Características de las muestras preparadas para la serie 6, depositadas a 6000 rpm. A excepción de la solución PG, a todas las soluciones se les agregó calor. La proporción PVA:agua (o PVA:DMSO) es de 1:9.

Serie 7.

Soluciones P-PEDOT agitadas 4 días a una temperatura de 60 °C – 70 °C y depositadas por spin coating a 6000 rpm. Todas las muestras fueron preparadas con DMSO en una proporción DMSO:PEDOT/PSS de 1:5. Como anteriormente se indicó, el DMSO se mezcló con el PVA durante ~12 hr. con adición de calor en las proporciones indicadas en la tabla 4-12. Después de este tiempo se agregó el PEDOT/PSS.

Nombre muestras	Razón PVA:PEDOT/PSS	% de PVA (en peso) relativa a la solución	% DMSO (en peso) relativa a la solución
PA	-	-	16.67
PB	1:30	2.7	16.21
PC	1:40	2.04	16.32
PD	1:50	1.64	16.39
PE	1:60	1.37	16.43
PF	1:75	1.1	16.48

Tabla 4 - 12. Características de las muestras preparadas para la serie 7. Para todas las muestras la proporción DMSO:PEDOT/PSS es de 1:5 y fueron preparadas con adición de calor. La deposición se realizó a 6000 rpm.

4.3 Deposición y secado.

Las películas fueron depositadas sobre vidrio Dow Corning de forma cuadrada de ~2.5 cm por lado y 1 mm de espesor. Éstos substratos fueron tratados con solventes orgánicos mediante agitación ultrasónica por 20 min. Los solventes fueron utilizados para eliminar cualquier material orgánico que pudiera adherirse al vidrio como resultado de su manipulación.

Posteriormente los substratos fueron secados en un horno por 2 hr. aproximadamente a una temperatura entre 35 °C y 40 °C. Finalmente, se aplicó radiación UV sobre una de las caras del vidrio por 45 min. para eliminar cualquier residuo orgánico que pudiera existir.

Preparadas las soluciones y los substratos, se procede a la deposición. De los procesos químicos de deposición disponibles para películas poliméricas (CVD, dip coating y el método de Langmuir – Blodgett), en la literatura sólo existen referencias hasta el momento del empleo de CVD a baja temperatura^[9] y el método de Langmuir – Blodgett^{[10]-[12]} para la deposición de películas de PEDOT. Como los métodos de síntesis de PEDOT/PSS no están al alcance de los objetivos de esta tesis, nos centraremos en los procesos físicos.

De los procesos físicos, las técnicas PVD no pueden emplearse para deposición de películas poliméricas porque el calor necesario para la evaporación del material es suficientemente grande como para destruir las cadenas de los polímeros y, por lo tanto, degradarlo. Las técnicas que si pueden emplearse y que de hecho se han empleado son impresión (tanto de contacto como no contacto) y el spin coating. Ambos métodos tienen las ventajas de operar a temperaturas bajas y poseer gran velocidad de deposición. Para la deposición de las películas de PEDOT/PSS hemos optado por spin coating.

Las velocidades utilizadas en la deposición por spin coating para cada serie de experimentos se indicaron en la sección anterior.

Después de la deposición se procedió a un horneado de las películas para evaporar el exceso de solvente. El tiempo de horneado fue de 15 min. a 90 °C para todas las series de experimentos, a excepción de la serie 4. Para las muestras A – D de esta serie, las películas se dejaron secar en una atmósfera inerte de nitrógeno a temperatura ambiente por ~12 hrs.

Después de este tiempo se les aplicó calor a la temperatura indicada en la tabla 4-13 por intervalos de tiempo de 1, 3, 6, 12 y 24 min. Al término de cada intervalo de tiempo se midió la conductividad eléctrica para evaluar la influencia del tratamiento térmico.

En lo que corresponde a las muestras E – G, después de la deposición de PEDOT/PSS se hornearon por 15 min. a 90 °C.

Nombre muestras	Notas
A	Tratadas térmicamente a 80 °C.
B	Tratadas térmicamente a 120 °C.
C	Tratadas térmicamente a 150 °C.
D	Tratadas térmicamente a 180 °C.
E	Después de la inmersión en DMSO, estas muestras
F	fueron horneadas a 90 °C por 15 min. y se dejaron secar
G	por 3 días en condiciones ambientales.

Tabla 4 - 13. Características del tratamiento térmico para la serie 4. Las muestras de PEDOT/PSS (muestras E, F y G) fueron horneadas por 15 min. a 90 °C antes y después de su inmersión en DMSO.

4.4 Caracterización eléctrica y medición de espesores

De los métodos mencionados en la sección 3.2 para la medición de la conductividad, elegimos la prueba de cuatro puntas por ser un método que permite obtener los resultados de forma rápida y relativamente simple. Para esto, se construyó en acrílico y aluminio el dispositivo mostrado en la figura 4-4. El elevador mecánico consiste básicamente de un tornillo que permite acercar al porta muestra (y por lo tanto la muestra polimérica) a los electrodos que se encuentran fijos en el cabezal.

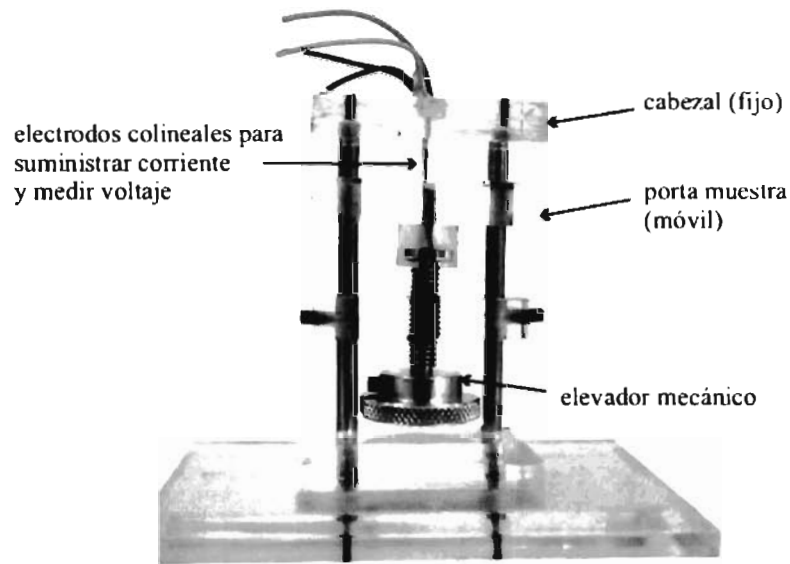


Figura 4 - 4. Dispositivo construido para la medición de la conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas.

Los electrodos tienen un diámetro en el extremo de 1.3 mm y se encuentran equidistantes a una separación s de 2 mm. En la figura 4-5 se indica la posición de los electrodos en la muestra.

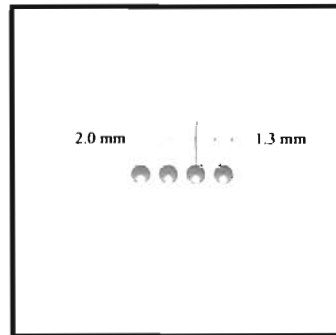


Figura 4 - 5. Posición de los electrodos en una muestra cuadrada de 2.5 cm de lado.

Como se mencionó en la sección 3.2.1, el factor de corrección para espesores finitos f_1 está dado por la ecuación 3.10. Si el espesor t de las películas depositadas es mucho menor que la separación s entre los electrodos, como en nuestro caso, entonces para películas delgadas con frontera inferior aislante (por el acrílico) se tiene que:

$$f_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left[\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right]} \approx 1 \quad (4.1)$$

En cuanto al factor de corrección para dimensiones finitas f_2 , éste se obtiene del gráfico mostrado en la figura 3-4 de donde podemos verificar que para nuestro dispositivo

$$\frac{d}{s} = \frac{\text{lado}}{\text{espaciado}} = \frac{2.5\text{cm}}{0.2\text{cm}} = 12.5, \text{ con un valor correspondiente de } \sim 0.95. \text{ Para nuestro}$$

dispositivo, según la ecuación 3.9, la conductividad se obtiene de:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2}{\pi t} \frac{i}{V} \frac{1}{f_2} \approx 0.23225 \frac{i}{V t} \quad (4.2)$$

Para verificar la confiabilidad del dispositivo se midió la conductividad del cobre y el acero inoxidable y se compararon los resultados con los valores conocidos. En la figura 4-6 se muestran los resultados obtenidos.

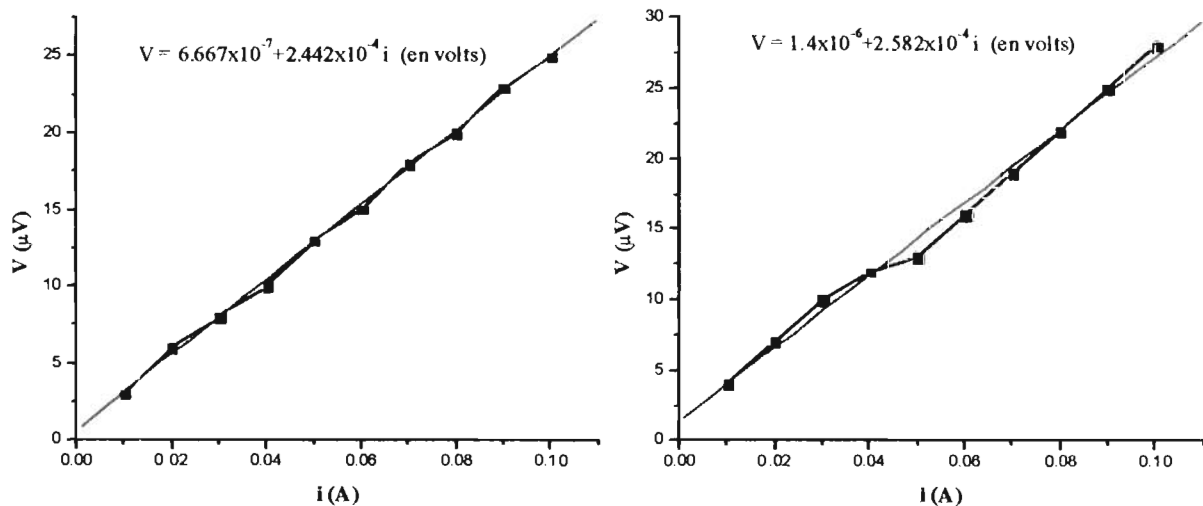


Figura 4 - 6. Curvas de ajuste para los datos obtenidos en muestras de cobre (izquierda) y acero inoxidable (derecha).

En la tabla 4-14 se resumen las conductividades obtenidas a partir de las curvas de ajuste de la figura 4-6. La diferencia entre los datos es de 2.7 % para el cobre y 7 % para el acero inoxidable, por lo que podemos concluir que el dispositivo es confiable.

Material	σ obtenida (S/m)	σ conocida (S/m)
Cobre	6.15×10^7	5.99×10^7
Acero inoxidable	1.31×10^6	1.41×10^6

Tabla 4 - 14. Comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente con el dispositivo de la figura 4-4 y datos conocidos.

En lo que corresponde a la medición de los espesores de las películas depositadas, se utilizó un perfilómetro de aguja. Esta técnica se prefirió a las otras mencionadas en la sección 3.1 por la sencillez y confiabilidad del método. En la figura 4-7 se muestran como ejemplo los perfiles característicos para tres tipos de muestras. Los espesores fueron obtenidos de la diferencia entre la línea “cero” y la región después del plegamiento.

El espesor de las muestras en general fue obtenido como el promedio de seis mediciones en cada muestra.

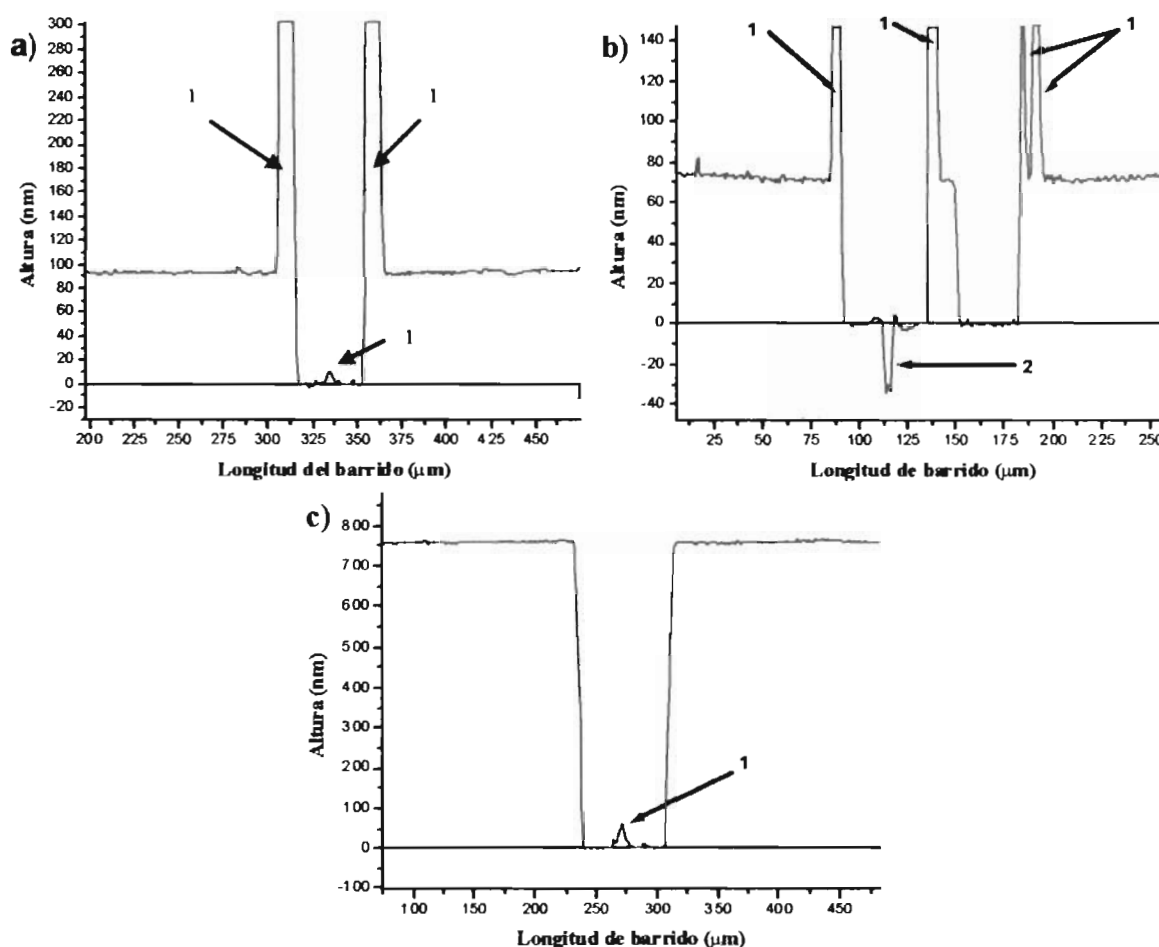


Figura 4 - 7. Perfiles para películas de a) PEDOT/PSS, b) D-PEDOT y c) P-PEDOT. Las flechas (1) indican plegamientos producidos al raspar la película, mientras que la flecha (2) indica el daño producido por el raspado sobre el sustrato de vidrio.

4.5 Caracterización óptica.

En cuanto a la caracterización óptica, se obtuvieron los espectros de absorción α a partir de la medición del coeficiente de transmisión T (o transmitancia) y el coeficiente de reflexión R (o reflectancia). Como se sabe, la relación entre éstas cantidades es:

$$T + R + e^{-\alpha t} = 1 \quad (4.3)$$

donde t es el espesor de la película. Es conveniente mencionar que la ecuación 4.3 es válida cuando no consideramos reflexiones múltiples producidas en las interfases de la película.

De la teoría electromagnética sabemos que la profundidad de penetración δ para un material de conductividad σ está dada por^[13]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi c \mu_0 \sigma}} \quad (4.4)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente, c es la velocidad de la luz y μ_0 es la permeabilidad magnética. Todas estas cantidades están definidas en el vacío.

Si el espesor t de un material cumple que $t < \delta$, entonces es necesario considerar las reflexiones múltiples producidas en las interfases de la película para obtener el espectro de absorción.

Considerando reflexiones múltiples, se puede demostrar^[14] que la relación entre la transmitancia T , la reflectancia R y el coeficiente de absorción α está dada por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha t}}{1 - R^2 e^{-2\alpha t}} \quad (4.5)$$

Si $R^2 e^{-2\alpha t} \ll 1$, el coeficiente de absorción se puede obtener de la ecuación 4.5 si se conocen la transmitancia y la reflectancia según la ecuación:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T}{(1-R)^2} \quad (4.6)$$

Las mediciones de transmitancia y reflectancia se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis-Nir Varian Cary 5E. Los montajes experimentales para éstas mediciones se muestran en las figuras 4-8 y 4-9, respectivamente.

Como se observa en la figura 4-8a, inicialmente se tomó la medición de la línea base (a partir de la cual se normalizarían las mediciones de transmitancia subsecuentes) interponiendo en los caminos ópticos H1 y H2 dos substratos de vidrio, supuestos idénticos. Cuando se realizó la medición de la transmitancia de las películas depositadas, en el camino óptico H2 se colocó el substrato con la muestra (figura 4-8 b).

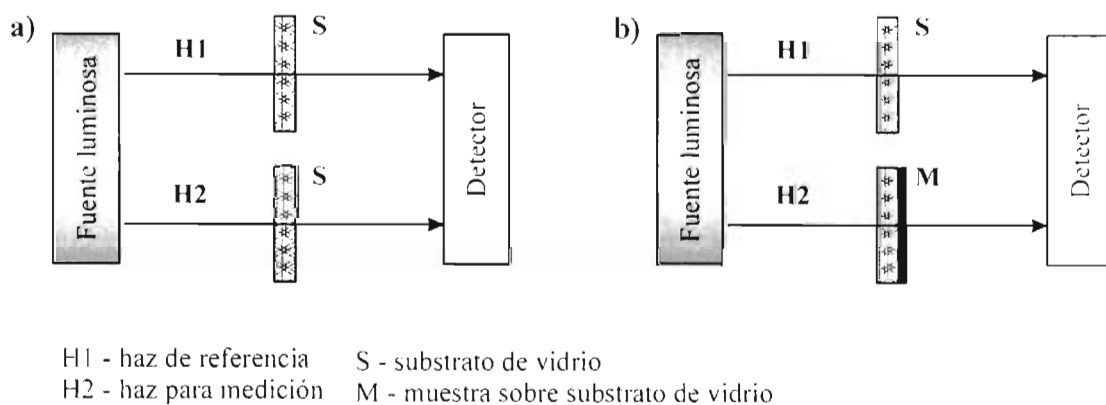


Figura 4 - 8. Montaje experimental para la medición del coeficiente de transmisión: a) obtención de la línea base, b) medición de la transmitancia en la muestra.

En lo que corresponde a la medición de la reflectancia, se empleó el accesorio de reflectancia especular absoluta “VW” del espectrofotómetro, llamado así porque los caminos ópticos para el haz de referencia y el utilizado para la medición forman una V y una W, respectivamente (fig. 4-9).

A diferencia de la obtención del espectro de transmitancia, para el espectro de reflectancia se requirieron de tres mediciones: obtención de la línea base (fig. 4-9a), obtención de la reflectancia del substrato (fig. 4-9b) para normalizar las mediciones subsecuentes y la obtención de la reflectancia de la muestra (fig. 4-9c). Como la tercera medición contiene la

información del sistema vidrio + película, la reflectancia de la muestra se obtiene dividiendo simplemente ésta última medición entre la realizada sobre el vidrio en la segunda medición.

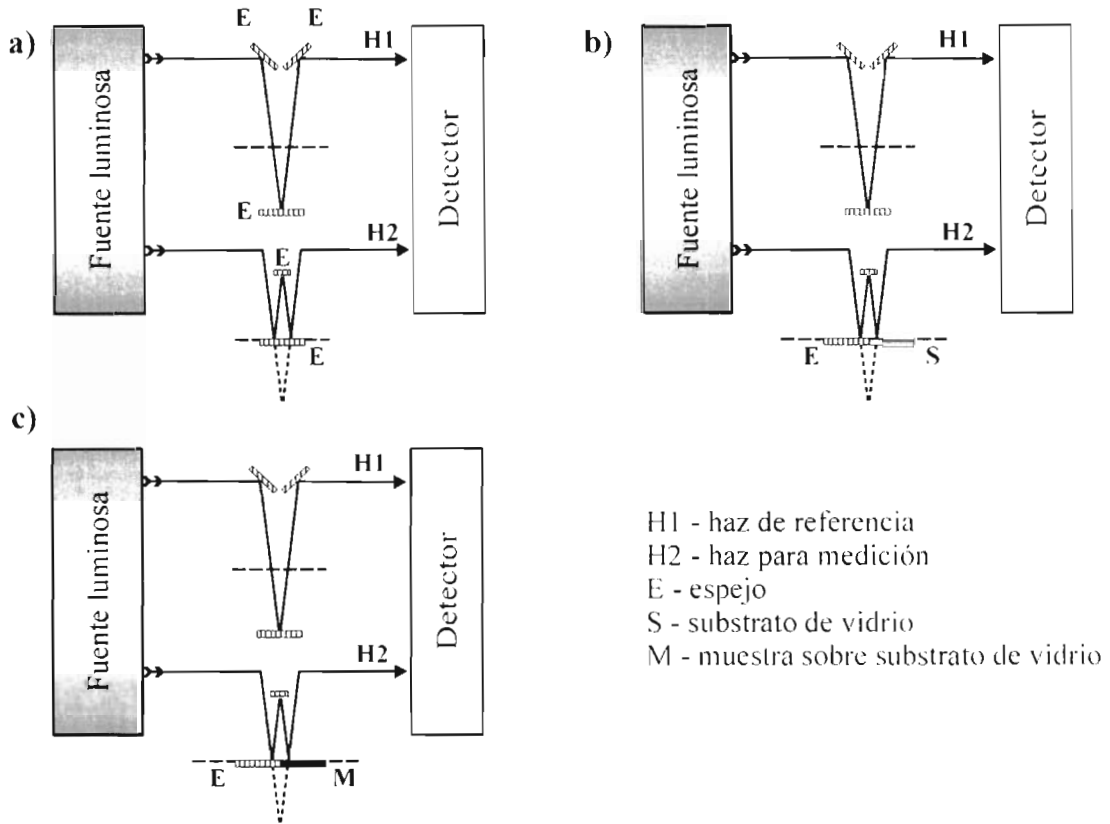


Figura 4 - 9. Montaje experimental para la medición del coeficiente de reflexión: a) obtención de la línea base, b) obtención de la reflectancia del sustrato de vidrio y c) obtención de la reflectancia del sistema vidrio + película.

4.6 Referencias

- [1] Información proporcionada por H. C. Starck. Disponible en http://www.hcstarck.de/index.php?page_id=5
- [2] Hoja de datos de seguridad de dimetil sulfóxido provista por Sigma-Aldrich. Disponible en <http://www.sigmaaldrich.com>
- [3] Boletín sobre DMSO de Gaylord Chemical Corporation, disponible en http://www.gaylordchemical.com/bulletins/Bulletin101B_spanish/
- [4] Propiedades físicas del DMSO obtenidas de la página de Arkema, Inc. Disponible en <http://www.arkema-inc.com/print.cfm?pag=285>
- [5] Wittcoff, Harold A., Reuben, Bryan G., *"Productos químicos orgánicos industriales V. 2 Tecnología, formulaciones y usos"*, Limusa, 1987
- [6] Información sobre alcohol polivinílico proporcionada por DC Chemical Co. Disponible en http://www.dcchem.co.kr/eng/product/petro/p_petro.asp
- [7] Hoja de datos de seguridad de PVA provista por Sigma-Aldrich. Disponible en <http://www.sigmaaldrich.com>
- [8] Langella, M., *"Properties of polyvinyl Alcohol (PVA)"*, Mahopac High School, Mahopac N. Y., disponible en: [http://www.mahopac.k12.ny.us/mhs/teachers/langellam/organic/properties of poly vinyl alcohol day 4 activity.doc](http://www.mahopac.k12.ny.us/mhs/teachers/langellam/organic/properties%20of%20poly%20vinyl%20alcohol%20day%204%20activity.doc)
- [9] Lock, J. P., Im, S. G., Gleason, K. K., *Macromolecules* 39, 5326 (2006)
- [10] Yang, Y. J., Jiang, Y. D., Xu, J. H., *Acta Physico-Chimica Cinica*, 23, 484 (2007)
- [11] Yang, Y. J., Jiang, Y. D., Xu, J. H., *Rare Metal Materials And Engineering* 35, 176 (2006)
- [12] Bai, H., Shi, G. Q., *Sensors* 7, 267 (2007)
- [13] Inan, U. S., Inan, A. S., *"Electromagnetic waves"*, Prentice Hall, (2000)
- [14] Véanse, por ejemplo: a) Fox, A. M., *"Optical properties of solids"*, Oxford, (2001); b) Pankove, J. I., *"Optical processes in semiconductors"*, Dover Publications (1971)

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al realizarse las soluciones de PVA o DMSO con PEDOT/PSS se observó una ligera condensación en los viales utilizados para este propósito. Éste fenómeno fue más notorio con las soluciones D-PEDOT, ya que se percibió un aumento de temperatura (no cuantificado) en la mezcla. Cuanta más cantidad de DMSO se utilizaba, mayor era el aumento en la temperatura.

En lo que corresponde a las películas recién depositadas (y por lo tanto húmedas), a simple vista se observaron patrones de interferencia como los mostrados en la figura 5-1. Para películas de PEDOT/PSS (o de bajo contenido de PVA o DMSO) el patrón observado es como el que se muestra en la figura 5-1a; conforme aumenta la concentración de DMSO en la solución (mayor al 9%) se pueden observar patrones como los mostrados en las figuras 5-1b y 5-1c.

Por otro lado, el patrón característico de películas P-PEDOT con poco tiempo de agitación o sin adición de calor es radial, como se muestra en la figura 5-1d. Los radios se forman con granos de PVA no disueltos.

Los patrones de interferencia dejan de observarse después del homeado o secado de las películas.

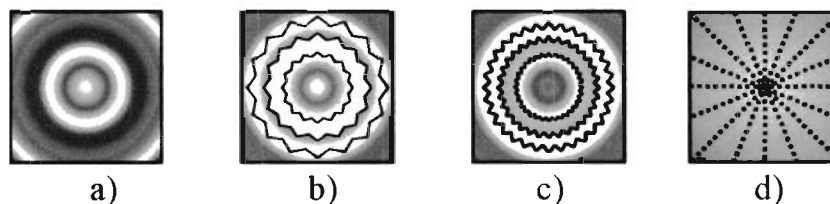


Figura 5 - 1. Esquema de los patrones de interferencia característicos formados en películas de PEDOT/PSS. a) PEDOT/PSS o baja concentración de DMSO/PVA en la solución, b) y c) películas con mayor contenido de DMSO y d) patrón radial para películas P-PEDOT con poco tiempo de agitación o sin adición de calor.

El patrón radial producido en películas P-PEDOT con poco tiempo de agitación o sin adición de calor en la solución produce películas poco uniformes en espesor. Al observar con

detalle éstas películas (figura 5-2) se pueden percibir zonas no cubiertas por la película en el substrato de vidrio en zonas cercanas a los granos de PVA (figura 5-2b).

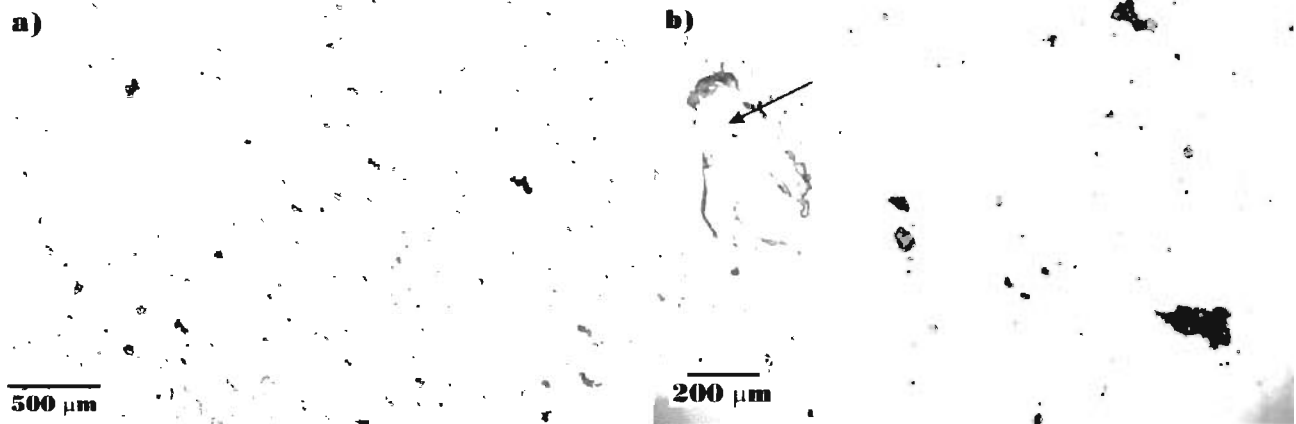


Figura 5 - 2. Imágenes fotográficas de películas P-PEDOT producidas a partir de soluciones preparadas sin adición de calor: a) vista general de una película con 15% de DMSO, 1.67% de PVA y 83.33% de PEDOT/PSS (muestra PG de la serie 6) y b) región no cubierta por la película (indicada por la flecha).

De estas primeras observaciones podemos concluir:

- Las películas presentan menos uniformidad en su espesor antes del horneado que después de éste. Esto indica que el horneado tiende a homogeneizar las películas, por lo que los patrones de interferencia dejan de percibirse a simple vista.

- Conforme la cantidad de DMSO aumenta en las películas, aumenta la variación en el espesor. Esto podemos atribuirlo a una velocidad de evaporación mayor durante el proceso de spin coating a aquella existente en películas con bajo contenido de DMSO.

- Las condiciones en la preparación de soluciones P-PEDOT para producir películas más uniformes en espesor son: aumento del tiempo de agitación, adición de calor y premezclado del PVA en agua o DMSO. Es conveniente agregar que el PVA se disuelve más fácilmente en DMSO que en agua debido a una interacción más fuerte entre este solvente orgánico y el PVA. Esto se hace más evidente si comparamos los momentos dipolares del agua (1.83 D) y del DMSO (4.3 D).

La relación que existe entre los patrones de interferencia observados, espesores, conductividad y morfología se discutirán más adelante. En lo que corresponde al calor producido en la preparación de las soluciones D-PEDOT es necesario realizar otras pruebas para obtener alguna conclusión.

5.1 Espesores

En las figuras 5-3 a 5-8 se muestran los espesores promedio para las muestras depositadas en cada serie de experimentos. Como puede observarse en las figuras 5-3, 5-4 y 5-5, conforme aumenta la cantidad de DMSO en la solución, las películas tienden a ser más delgadas. En la figura 5-4 se muestra que este mismo efecto se obtiene al aumentar la velocidad angular del spin coater en la deposición, como era de esperarse (compárense también las figuras 5-3 y 5-5).

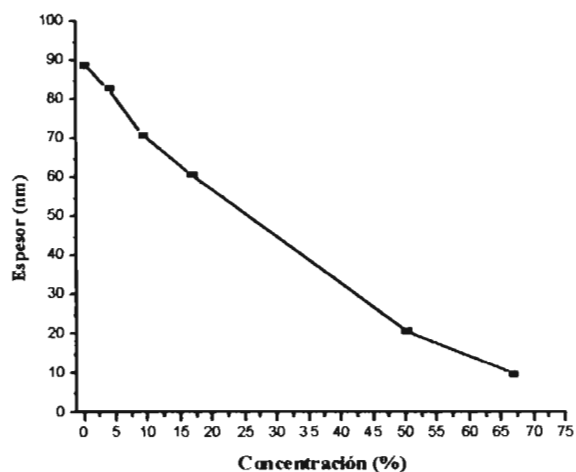


Figura 5 - 3. Relación entre los espesores y la concentración de DMSO en películas D-PEDOT (serie 1).

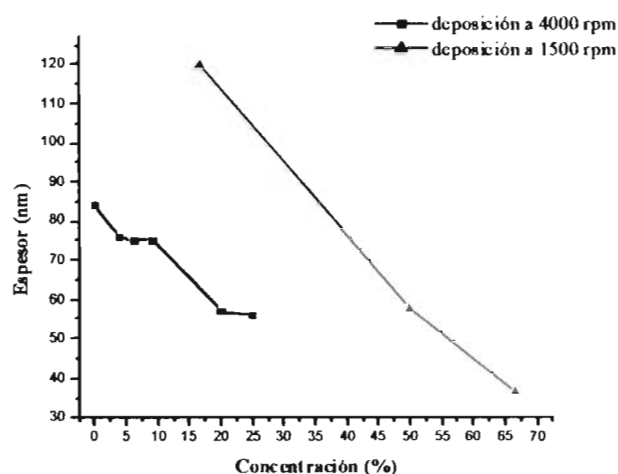


Figura 5 - 4. Relación entre los espesores y la concentración de DMSO en películas D-PEDOT (serie 2).

Una desventaja que se presenta al utilizar velocidades bajas en el spin coater (como en la serie 2, figura 5-4) aparece cuando se incrementa la concentración de DMSO. En estas condiciones la película depositada no es muy uniforme en su espesor, siendo el centro y la orilla más gruesos. Como ejemplo de esto, mencionaremos que los espesores típicos de una muestra con 66.67% de DMSO presenta valores (desde el centro de la película hasta la orilla) de 32 nm, 24 nm y 55 nm.

En lo que se refiere a las películas P-PEDOT, al aumentar la cantidad de PVA en la solución, incrementan tanto la viscosidad como el espesor (figuras 5-7 y 5-8). Otros factores que intervienen en el espesor son el tiempo de agitado (figura 5-6) y la temperatura (figura 5-7) de la solución.

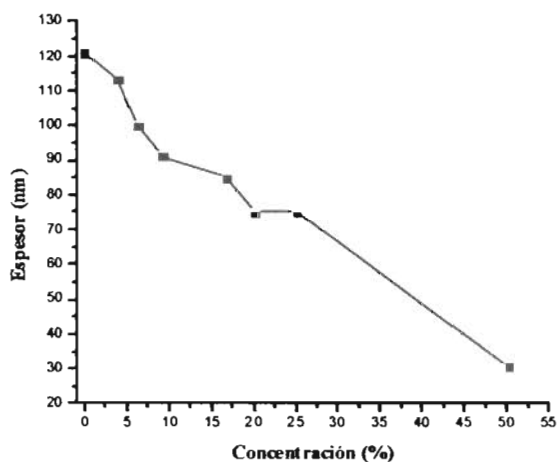


Figura 5 - 5. Relación entre los espesores y la concentración de DMSO en películas D-PEDOT (serie 3)

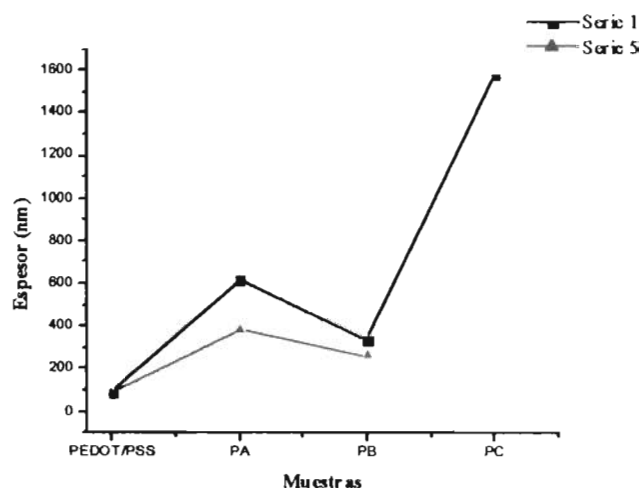


Figura 5 - 6. Comparación entre los espesores de películas P-PEDOT para soluciones agitadas por 6 hr (serie 1) y 4 días (serie 5).

Un factor adicional en la variación del espesor de las películas con PVA es la adición de agua o DMSO en la solución, como puede observarse en la figura 5-7.

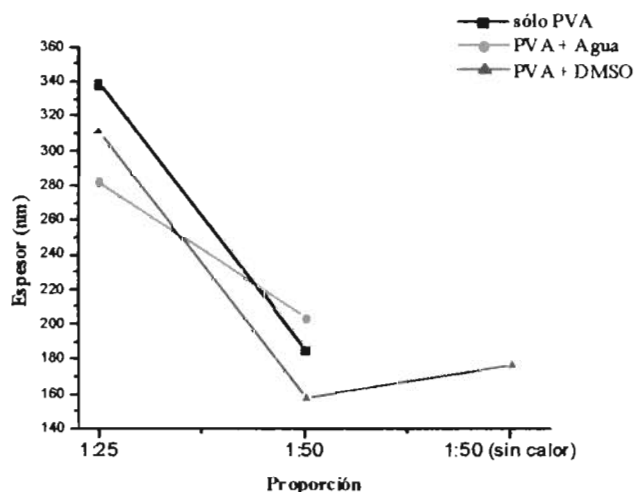


Figura 5 - 7. Espesores para películas P-PEDOT (serie 6). Nótese la diferencia entre las películas con la misma proporción (1:50) con y sin adición de calor al preparar la solución.

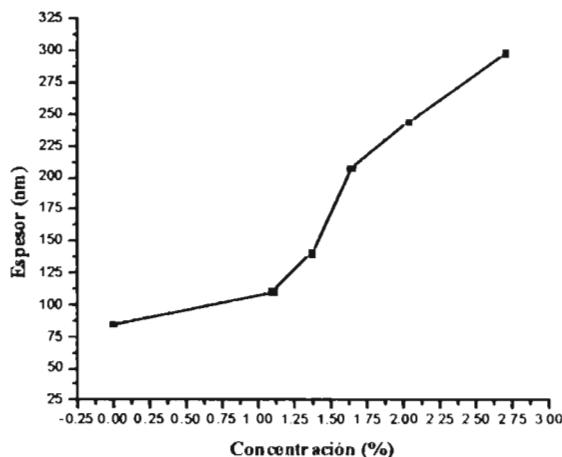


Figura 5 - 8. Relación entre los espesores y la concentración de PVA en películas P-PEDOT (serie 7).

De los análisis de las variaciones del espesor en películas de PEDOT/PSS y D-PEDOT (no mostrados) observamos que las películas más uniformes en espesor se obtienen cuando se utiliza una velocidad angular de 2500 rpm en la deposición, correspondiente a la serie 3.

En lo que corresponde a las películas P-PEDOT, la velocidad de deposición más conveniente obtenida para la uniformidad de las películas es la de 6000 rpm (series 6 y 7).

En resumen, podemos afirmar lo siguiente:

- A mayor velocidad angular de deposición, las películas tienden a ser más delgadas (tanto D-PEDOT como P-PEDOT).

- Las películas tienden ser más gruesas conforme disminuye la cantidad de DMSO (o aumenta la cantidad de PVA) en la solución.

- Los factores a tener en cuenta para la obtención de películas D-PEDOT de espesor uniforme es la velocidad angular de deposición (relacionada con la tasa de evaporación) y la cantidad de solvente.

- El espesor promedio para películas P-PEDOT se ve afectado por la temperatura y el tiempo de agitado de la solución.

- Como se mencionó anteriormente, la consecuencia de disolver previamente el PVA en agua o DMSO facilita el procesado de la película por la disminución de la viscosidad. Esta disolución previa nos garantiza también que las películas sean más homogéneas. Esto lo podemos verificar con la ausencia de partículas en la película, así como a la falta de patrones irregulares de interferencia visibles después de la deposición (el patrón es como el mostrado en la figura 5-1a).

5.2 Conductividad.

Los promedios de las conductividades obtenidas para cada serie, según lo descrito en la sección 4.4, se muestran a continuación.

a) Películas D-PEDOT.

Como puede observarse en la tabla 5-1, correspondiente a los resultados obtenidos de la serie 1, las películas D-PEDOT muestran un máximo de conductividad para una concentración de 16.67% de DMSO (figura 5-9). Las conductividades correspondientes a las películas P-PEDOT de ésta serie se muestran en la tabla 5-7.

Concentración de DMSO (%)	σ (S/cm)
0 (sólo PEDOT/PSS)	0.062
3.85	18.75
9.09	61.57
16.67	68.24
50	46.45
66.67	10

Tabla 5 - 1. Conductividades obtenidas para la serie 1.

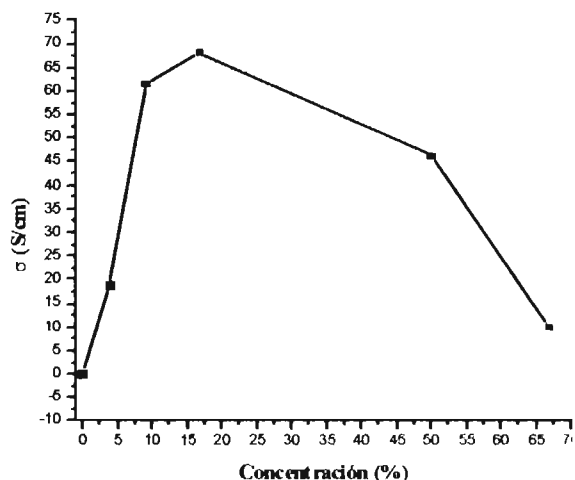


Figura 5 - 9. Conductividad eléctrica en función de la concentración de DMSO para películas D-PEDOT (serie 1)

Las conductividades correspondientes a la serie 2 se muestran en la tabla 5-2. Como se observa en la figura 5-10, las conductividades de las películas depositadas a 1500 rpm son mayores que las mostradas en la tabla 5-1. Atribuimos esto a la falta de uniformidad en las películas, ya que la medición de la conductividad depende del grosor. Como ejemplo de esto mencionaremos que las películas de ésta serie con concentraciones de 16.67% de DMSO presentan variaciones en el espesor entre 23% y 35%, mientras que las películas con 16.67% de DMSO de la serie 1 tienen una variación entre 15% y 20%.

Concentración de DMSO (%)	σ (S/cm)
0	0.079 ^a
3.85	20.34 ^a
6.25	58.73 ^a
9.09	62.74 ^a
16.67	79.94 ^b
20	73.25 ^a
25	68.64 ^a
50	74.15 ^b
66.67	41.69 ^b

Tabla 5 - 2. Conductividades obtenidas para la serie 2: películas a) depositadas a 4000 rpm y b) depositadas a 2500 rpm

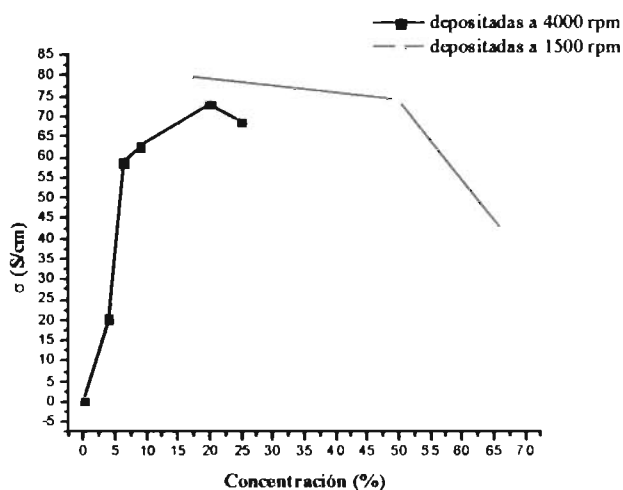


Figura 5 - 10. Conductividad eléctrica en función de la concentración de DMSO para películas D-PEDOT (serie 2).

La tabla 5-3 y la figura 5-11 muestran las conductividades obtenidas con soluciones D-PEDOT de la serie 3. El comportamiento es similar a los mostrados anteriormente en las series y 2 para películas D-PEDOT, es decir, la conductividad aumenta rápidamente conforme la concentración se acerca al 16.67% y después de éste valor disminuye gradualmente. Como detalle adicional, mencionaremos que la variación en los espesores de las películas alrededor de la concentración de 16.67 % de DMSO se encuentra entre 3% y 15%.

Concentración de DMSO (%)	σ (S/cm)
0	0.084
3.85	47.24
6.25	65.76
9.09	65.91
16.67	72.62
20	68.12
25	60.37
50	48.55

Tabla 5 - 3. Conductividades obtenidas para la serie 3.

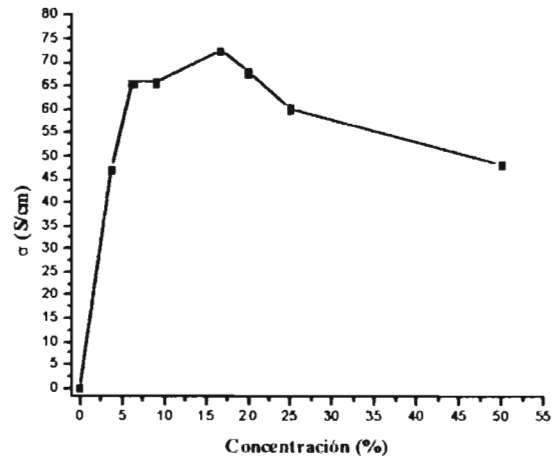


Figura 5 - 11. Conductividad eléctrica para películas D-PEDOT (serie 3).

Los resultados obtenidos para la serie 4 se muestran en las tablas 5-4 y 5-5, así como en la figura 5-12. El proceso de tratamiento térmico ya fue descrito en las secciones 4.2 y 4.3. En general, puede observarse que la conductividad disminuye con este proceso.

Tiempo acumulado (min)	$\sigma_{80^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{120^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{150^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{180^\circ\text{C}}$ (S/cm)
1	43.24	40.12	43.80	44.47
4	44.45	39.89	42.90	45.03
10	43.12	39.86	41.25	44.13
22	40.58	38.40	39.54	44.09
46	26.69	36.68	38.15	33.91

Tabla 5 - 4. Conductividades obtenidas para la serie 4.

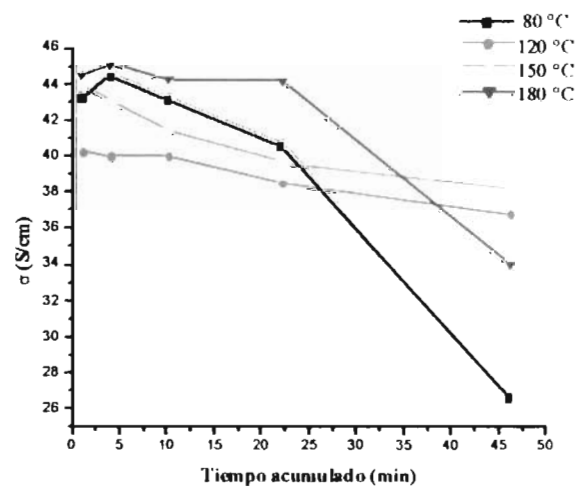


Figura 5 - 12. Conductividad eléctrica para películas D-PEDOT (serie 4) a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En cuanto a las películas sumergidas en DMSO, el objetivo fue evaluar la influencia de éste solvente orgánico en una película ya formada. Las películas prístinas de PEDOT/PSS presentan una conductividad promedio de 0.07 S/cm mientras que, como se observa en la tabla 5-5, las películas sumergidas tienen una conductividad mayor.

En este caso el tiempo de inmersión no se considera como “bien definido” ya que después del horneado las películas quedaron húmedas con DMSO. Por esta razón, se optó por dejarlas secar en atmósfera ambiente por unos días hasta que se pudieran manipular.

Tiempo de inmersión en DMSO (min)	σ (S/cm)	Notas
1	20.63	Se observan hilos relativamente gruesos que forman dendritas y redes en las extremidades (como en la figura 5-13a)
3	46.48	Puede observarse una red uniforme y fina (como en la figura 5-13b)
5	5.69	La muestra no presenta estructura reticular visible

Tabla 5 - 5. Conductividades obtenidas para muestras de PEDOT/PSS sumergidas en DMSO (serie 4)

Cuando se observan a simple vista las películas de PEDOT/PSS sumergidas en DMSO (figuras 5-13 y 5-14) se puede notar la formación de una red o dendritas.

a)

b)



Figura 5 - 13. Imágenes fotográficas de películas de PEDOT/PSS sumergidas en DMSO: a) un hilo con terminación en forma de dendrita y b) una red.

Los hilos más gruesos tienen anchos desde 30 μm hasta 300 μm y espesores que oscilan entre los 100 nm y 500 nm. Éstos hilos son de un tono azulado más intenso que el

correspondiente a las partes “lisas”, por lo que podemos suponer que están formados por PEDOT/PSS. Esto último no es una conclusión definitiva.

a)

b)

200 μm

200 μm



Figura 5 - 14. Imágenes fotográficas con mayor aumento de películas de PEDOT/PSS sumergidas en DMSO: a) detalle de una dendrita y b) hilos más gruesos. Obsérvese la presencia de “hilos” separados de la estructura principal

En la figura 5-15 se muestran las conductividades de las películas D-PEDOT (series 1,2 y 3) en conjunto. Obsérvese que conforme aumenta la concentración de DMSO hasta el valor correspondiente al 16.67% de DMSO, la conductividad incrementa rápidamente hasta su valor máximo de ~ 73 S/cm (para las películas más uniformes, correspondientes a la serie 3) y después de éste valor la conductividad disminuye lentamente.

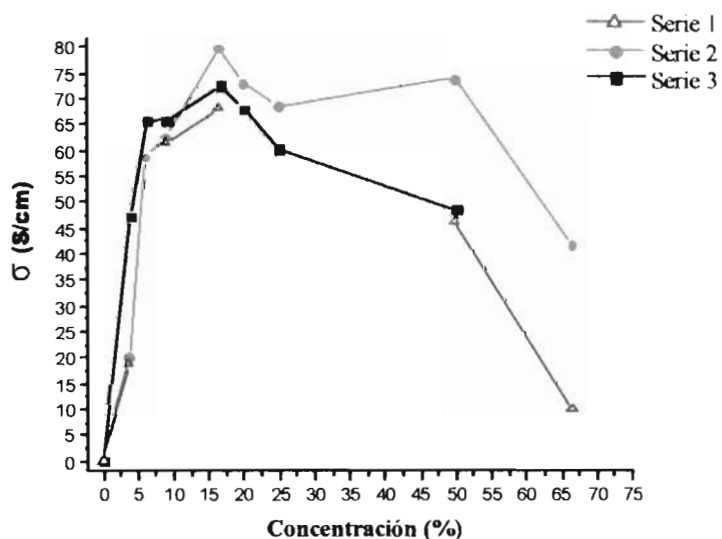


Figura 5 - 15. Conductividad eléctrica para películas D-PEDOT.

En la tabla 5-6 se comparan los resultados obtenidos con los reportados en la literatura actualmente.

Concentración de DMSO (%)	Razón DMSO:PEDOT/PSS	$\sigma_{obtenida}$ (S/cm)	$\sigma_{reportada}$ (S/cm)
16.67	1:5	72.62 (0.07)	0.8 (0.04) ^[1]
20	1:4	68.12 (0.07)	43 ^[2]
25	1:3	60.37 (0.07)	80 (0.8) ^[3]
-	-	-	143 (0.4) ^[4]
-	-	-	30 (0.072) ^[5]

Tabla 5 - 6. Comparación entre los resultados experimentales obtenidos y los reportados en la literatura. Se indica entre paréntesis la conductividad de las películas de PEDOT:PSS pristinas.

De los resultados hasta aquí presentados podemos concluir:

- El aumento en la conductividad como efecto del dopado secundario es máximo cuando se utiliza una proporción DMSO:PEDOT/PSS de 1:5, correspondiente a una concentración de 16.67% de DMSO en la solución. Ésta concentración para las películas más conductoras corresponde a una proporción de una molécula de DMSO por cada tres monómeros de PEDOT (aproximadamente).

- En lo que corresponde a los espesores, éstos son aproximadamente uniformes para la mayoría de las concentraciones cuando se utiliza una velocidad de deposición de 2500 rpm. Sin embargo, para concentraciones cercanas al 16.67% los espesores también son aproximadamente uniformes a velocidades de 4000 rpm y 6000 rpm, con una variación máxima del 22%. El valor obtenido de ~ 73 S/cm es independiente del espesor de la película, siempre y cuando ésta sea uniforme. Esto se comprobó al medir la conductividad de películas con espesores uniformes y distintos, pero con la misma concentración.

- Podemos suponer en primera instancia que el DMSO ordena las cadenas de PEDOT de alguna manera preferencial. Este ordenamiento producido es ligero cuando la concentración es baja, menor al 16.67% en nuestro caso, se maximiza en éste valor (o cerca de él) y después de esta concentración las moléculas de DMSO interactúan fuertemente con las cadenas de PEDOT produciendo algún tipo de ruptura de enlaces secundarios poco favorable. Esto último podría explicar el aumento en la temperatura percibido al preparar las soluciones con altas concentraciones de DMSO.

- La adición de calor a la solución D-PEDOT no parece contribuir al aumento de la conductividad. Esto lo comprobamos al calentar una solución D-PEDOT con concentración del 16.67% (véase la conductividad de la muestra PA de la serie 7, correspondiente a 0% de PVA), en donde se obtiene un valor de ~ 71.90 S/cm (tabla 5-10).

- Por lo descrito en lo relativo a las películas sumergidas, podríamos suponer que el DMSO interactúa con el PEDOT/PSS de tal forma que produce hilos que se entrelazan hasta formar una red conductora. Por lo mencionado en la tabla 5-5, cuando aparecieron estos hilos se obtuvo una conductividad alta, pero fue más alta cuando éstos hilos formaron una red casi uniforme.

b) Películas P-PEDOT.

En la tabla 5-7 se muestran las conductividades para las películas P-PEDOT de la serie 1. Como puede observarse la conductividad es muy baja, menor incluso que la del PEDOT/PSS. Como se mencionó anteriormente, la ventaja de mezclar el PVA con el agua antes de hacerlo con el PEDOT/PSS está en que las películas formadas son más uniformes y son más fáciles de procesar.

Las conductividades para películas P-PEDOT de la serie 5 se muestran en la tabla 5-8. Como se puede observar en la figura 5-16, la conductividad aumenta en un orden por efecto de un mayor tiempo de agitado de la solución con adición de calor en comparación con las muestras presentadas en la serie 1. Sin embargo, la conductividad sigue siendo baja. Por otro lado, se observa que la adición de agua en la solución disminuye la conductividad.

Concentración de PVA (%)	P-PEDOT (S/cm)	P-PEDOT + agua (S/cm)
3.85	3×10^{-4}	6×10^{-4}
9.09	1×10^{-4}	

Tabla 5 - 7. Conductividades obtenidas para películas P-PEDOT de la serie 1.

Nombre muestras	% de PVA (en peso)	σ (S/cm)
PA	3.85	0.0086
PB	3.85	0.0066
PEDOT/PSS	-	0.066

Tabla 5 - 8. Conductividades obtenidas para la serie 5.

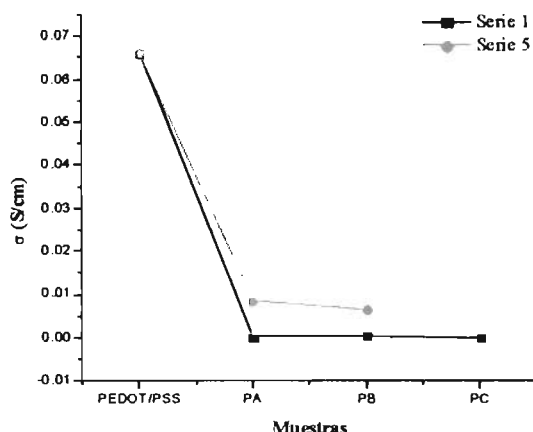


Figura 5 - 16. Conductividad eléctrica para películas P-PEDOT de las serie 1 y 5.

Las conductividades para películas P-PEDOT de la serie 6 se muestran en la tabla 5-9.

De ésta tabla se puede observar lo siguiente:

- La adición de agua disminuye la conductividad, aunque el procesado sea más fácil.
- La disminución de PVA en la solución aumenta la conductividad.
- El calor es importante para el aumento de la conductividad en películas P-PEDOT.
- La adición de DMSO a las soluciones de P-PEDOT aumenta la conductividad, pero no

tanto comparado con una película D-PEDOT a la misma concentración (véase la tabla 5-3).

Razón PVA:PEDOT/PSS	σ PEDOT/PSS (S/cm)	σ P-PEDOT (S/cm)	σ P-PEDOT + agua (S/cm)	σ P-PEDOT + DMSO (S/cm)
-	0.04			
1:25 (con calor)		0.0037 ^{PA}	6×10^{-4} ^{PC}	9.07 ^{PE}
1:50 (con calor)		0.0064 ^{PB}	0.0013 ^{PD}	22 ^{PF}
1:50 (sin calor)		-	-	14.3 ^{PG}

Tabla 5 - 9. Conductividades obtenidas para la serie 6. Los superíndices en los valores de las conductividades indican el nombre de las muestras según la tabla 4-11.

En la tabla 5-10 se muestran las conductividades obtenidas para la serie 7. Una vez más podemos observar (figura 5-17) que al aumentar la concentración de PVA disminuye la conductividad.

Concentración de PVA (%)	σ (S/cm)
2.7	8.45
2.04	12.55
1.64	13.30
1.37	16.16
1.1	28.82
0	71.90

Tabla 5 - 10. Conductividades obtenidas para la serie 7.

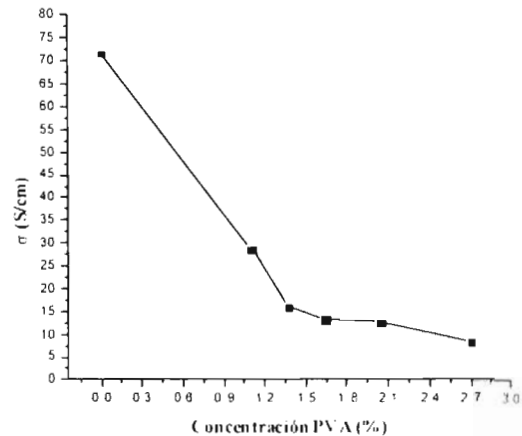


Figura 5 - 17. Conductividad eléctrica para películas P-PEDOT + DMSO (serie 7).

De los resultados para películas P-PEDOT podemos concluir:

- Entre más tiempo de agitado con adición de calor se le proporcione a las soluciones, mayor es la uniformidad de las películas y su conductividad.

- Al parecer, el gran número de grupos OH presentes en el PVA no producen el efecto de dopado secundario que produce el DMSO, sino al contrario, hacen que las películas sean más aislantes que conductoras. Esto se puede ver claramente, por ejemplo, en las conductividades obtenidas en películas P-PEDOT+DMSO de la serie 7, ya que para una proporción DMSO:PEDOT/PSS de 1:5 (la que proporciona una conductividad de ~73 S/cm) la conductividad sólo llega a ~29 S/cm y esto sólo cuando la cantidad de PVA disminuye de 2.04% a 1.1%.

De los resultados obtenidos tanto para películas D-PEDOT como P-PEDOT podemos concluir:

- Como lo mencionó Kim^[6] y a diferencia de lo opinado por Ouyang^{[4][7]}, las condiciones de secado de las películas influyen marcadamente en la conductividad. Esto lo pudimos comprobar con el tratamiento térmico de la serie 4. Cuando el secado se realizó inmediatamente después de la deposición, la conductividad aumentó hasta ~73 S/cm. Éste punto debe ser verificado con más experimentos.

- El aumento en la conductividad promovido por el DMSO está relacionado con una mejor interacción entre cadenas de PEDOT. Esta interacción podría formar redes conductoras (como lo sugirieron Crispin^[8], Timpanaro^[9], Ashizawa^[10], Snaith^[11] y Döbbelin^[12]) o hilos, como las observadas en las películas sumergidas en DMSO.

- Similarmente a lo experimentado por Ouyang^[117], las películas pristinas de PEDOT/PSS aumentaron su conductividad por la acción del DMSO cuando éstas películas ya estaban formadas. Esto nos sugiere que el solvente actúa aún cuando la película ya está formada. La ventaja que presenta la adición del solvente a la dispersión acuosa de PEDOT/PSS está relacionada con la homogeneidad de la película. Ésta homogeneidad es más difícil de controlar por inmersión de las películas.

- Nuestras observaciones concuerdan con las realizadas por los grupos de Crispin^[8] y Döbbelin^[12], ya que para la adición de DMSO más allá de una concentración crítica la conductividad disminuye gradualmente. Döbbelin atribuye ésta disminución a la ruptura provocada por la acción del solvente entre las conexiones existentes entre islas ricas en PEDOT. Esto podría explicar el aumento en la temperatura que hemos observado.

- Por otro lado, el PVA no proporcionó un aumento en la conductividad posiblemente por poseer un tamaño molecular mucho mayor que el correspondiente al DMSO. El alto peso molecular del alcohol polivinílico quizás no permite que las cadenas de PEDOT/PSS se reordenen de manera favorable, a pesar de contener más de un grupo polar. Por esta razón, a la afirmación de Ouyang sobre un número mayor a dos grupos polares del dopante, nosotros agregaríamos la condición de que el solvente debe poseer también bajo peso molecular.

Finalmente, las características que debe poseer el dopante secundario para que se presente el aumento de la conductividad son: alta solubilidad en la dispersión acuosa de PEDOT/PSS, bajo peso molecular para permitir el reordenamiento de las cadenas, poseer grupos polares que permitan favorecer la interacción *dopante secundario - PEDOT/PSS* y una concentración crítica.

Además del dopante, es importante elegir adecuadamente las condiciones de preparación (sobre todo cuando el dopante secundario es sólido como el PVA) y las de secado de las películas para el aumento de la conductividad.

5.3 Absorción.

En la figura 5-18 se muestra la variación de la profundidad de penetración en función de la radiación incidente (según la ecuación 4.4) para dos películas distintas con conductividades de 73 S/cm (similar a una película D-PEDOT con 16.67% de DMSO) y 0.07 S/cm (correspondiente a una película de PEDOT/PSS). Como puede observarse, el valor mínimo de la profundidad de penetración $\delta = 198$ nm se obtiene para el material con mayor conductividad en el rango visible.

Como las muestras depositadas tienen un espesor menor o igual que la profundidad de penetración (véase la sección 5.1), es necesario considerar las reflexiones múltiples producidas en las películas para obtener el espectro de absorción.

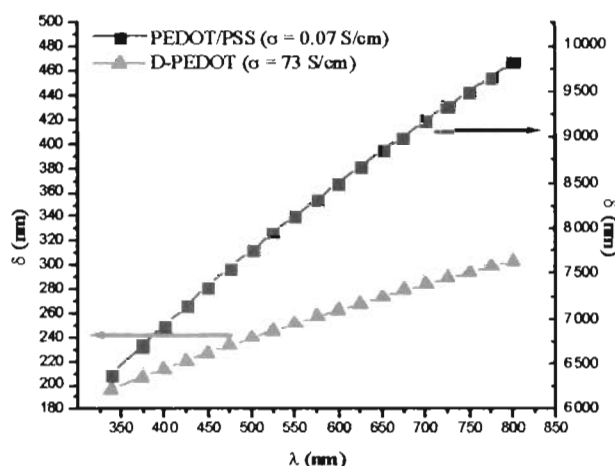


Figura 5 - 18. Profundidad de penetración en función de la longitud de onda incidente para dos películas con conductividades diferentes.

Como se observa en la figura 5-20, las muestras de PEDOT/PSS depositadas tienen una reflectancia $R \leq 1\%$. Esto quiere decir que la cantidad $R^2 e^{-2\alpha t} \ll 1$, por lo que el coeficiente de absorción se puede obtener de la ecuación 4.6. Pero antes, es conveniente observar con detalle los espectros de transmitancia y reflectancia obtenidos.

Los espectros de transmitancia y reflectancia se obtuvieron como se indicó en la sección 4.5.

Como se puede apreciar en la figura 5-19, las películas de PEDOT/PSS, D-PEDOT y P-PEDOT son ópticamente transparentes en la región visible, con un coeficiente de transmisión cercano al 90%. Es conveniente señalar que en ninguno de éstos espectros se observan las oscilaciones o franjas de interferencia características de una reflexión múltiple, sin embargo, están presentes como se muestra más adelante.

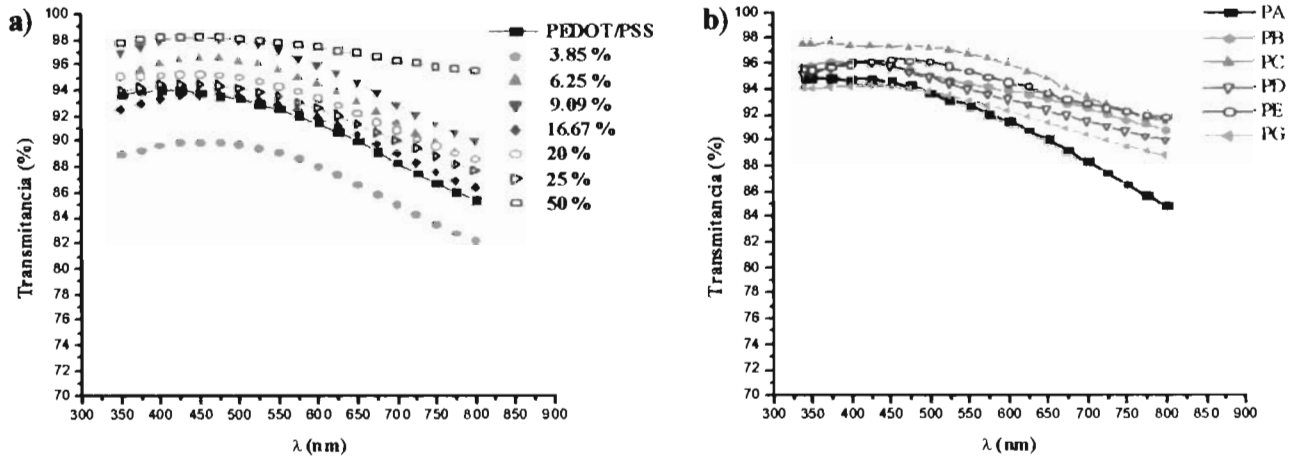


Figura 5 - 19. Espectros de transmitancia para películas a) D-PEDOT de la serie 3 y b) P-PEDOT de la serie 6.

Como se observa en la figura 5-20, los espectros de reflectancia muestran franjas de interferencia como consecuencia de las reflexiones múltiples. Sin embargo, éste efecto es ligeramente más notorio en las películas P-PEDOT que son más gruesas que las D-PEDOT. Nótese que la amplitud de las oscilaciones son pequeñas, del orden del 1% para ambos tipos de películas.

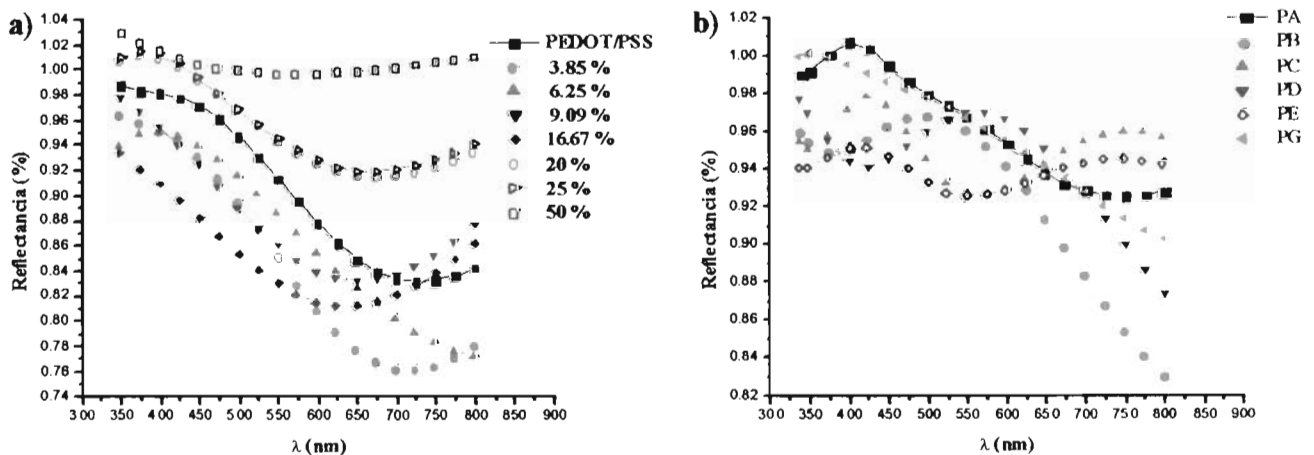


Figura 5 - 20. Espectros de reflectancia para películas a) D-PEDOT de la serie 3 y b) P-PEDOT de la serie 6.

Los espectros de transmitancia también muestran estas franjas de interferencia. Esto se hace más evidente en la figura 5-21, en donde comparamos la primera derivada del espectro de transmitancia y el espectro de reflectancia correspondiente tanto para una película D-PEDOT como P-PEDOT.

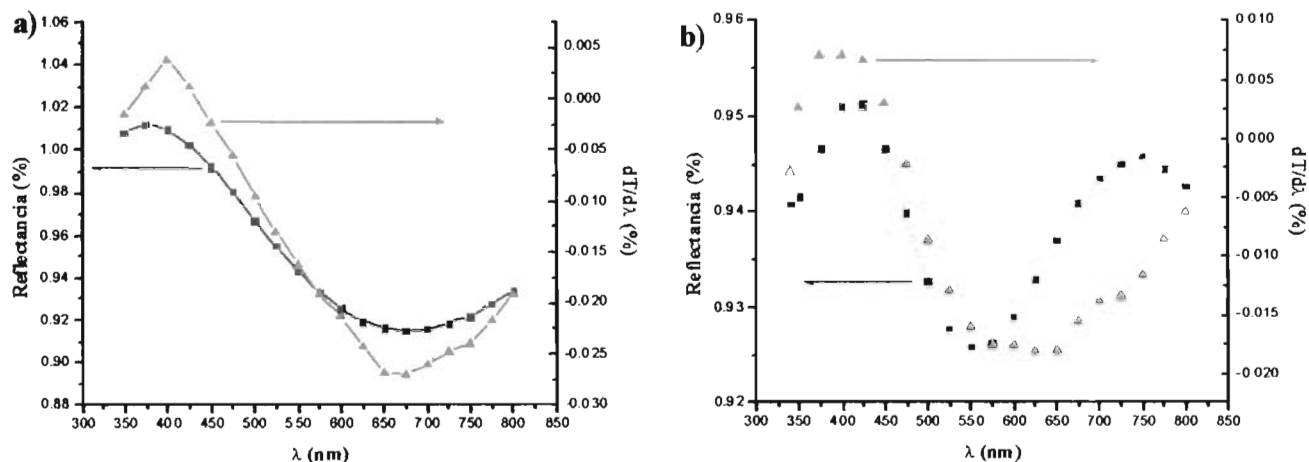


Figura 5 - 21. Primera derivada del espectro de transmitancia y espectro de reflectancia para películas a) D-PEDOT de la serie 3 con 20% de DMSO y b) P-PEDOT de la serie 6 (muestra PE).

Las oscilaciones de la figura 5-21a están en fase, mientras que las de la figura 5-21b se encuentran ligeramente desfasadas. Esto último es consecuencia de la falta de uniformidad en el espesor la película.

Debido a que los patrones de interferencia tienen poca amplitud (cerca del 1%, lo que explica la ausencia de franjas de interferencia en el espectro de transmitancia), el espectro de absorción puede obtenerse de la ecuación 4.3. Los resultados para películas D-PEDOT y P-PEDOT correspondientes se muestran en la figura 5-22.

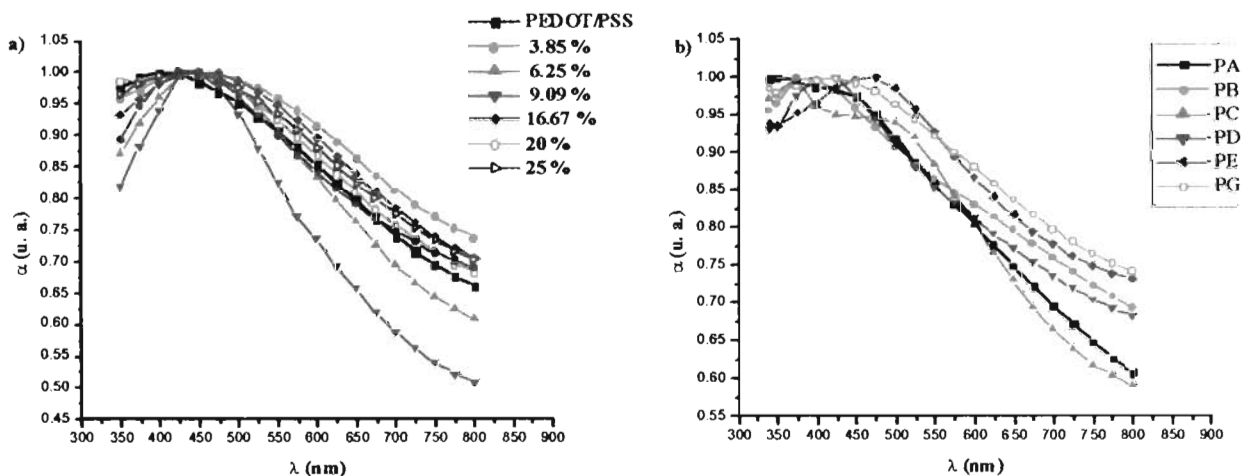


Figura 5 - 22. Espectros de absorción normalizados para películas a) D-PEDOT y b) P-PEDOT.

De los espectros obtenidos podemos observar que

- No existe un máximo de absorción a longitudes de onda mayores a 800 nm, como lo indica Starck^[13].

- Las películas tiene una transmitancia de ~90% en el rango visible, como lo reportaron Cho y Lee^[14].

- A diferencia de lo reportado por Cho^[14] y Wang^[15], entre otros, el máximo de absorción se encuentra alrededor de los 450 nm.

- La forma de línea del espectro de absorción corresponde al PEDOT/PSS con estados bipolarónicos en la banda prohibida, como lo reportaron Hwang^[16] et. al.

- Las películas de PEDOT/PSS (tanto D-PEDOT como P-PEDOT) son más transparentes que las películas de ITO en el rango visible, como se puede observar en la figura 5-23.

- El DMSO y el PVA no inducen efectos significativos en los espectros de transmitancia y de absorción.

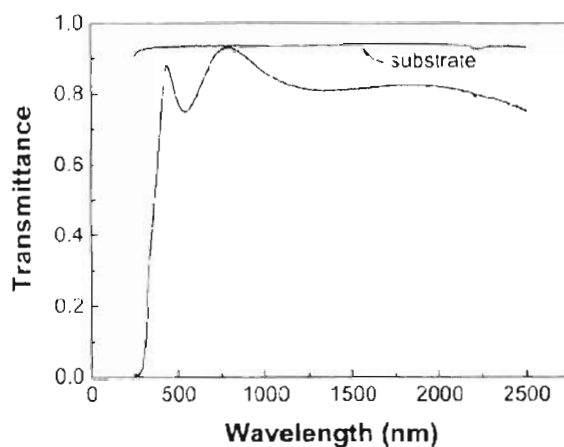


Figura 5 - 23. Espectro de transmitancia para una película de ITO de ~200 nm de espesor, según Lai et. al.^[17]

5.4 Morfología

En las figuras 5-24 a 5-28 se muestran las imágenes topográficas obtenidas por microscopia de fuerza atómica (MFA). Las imágenes fueron tomadas en condiciones ambientales.

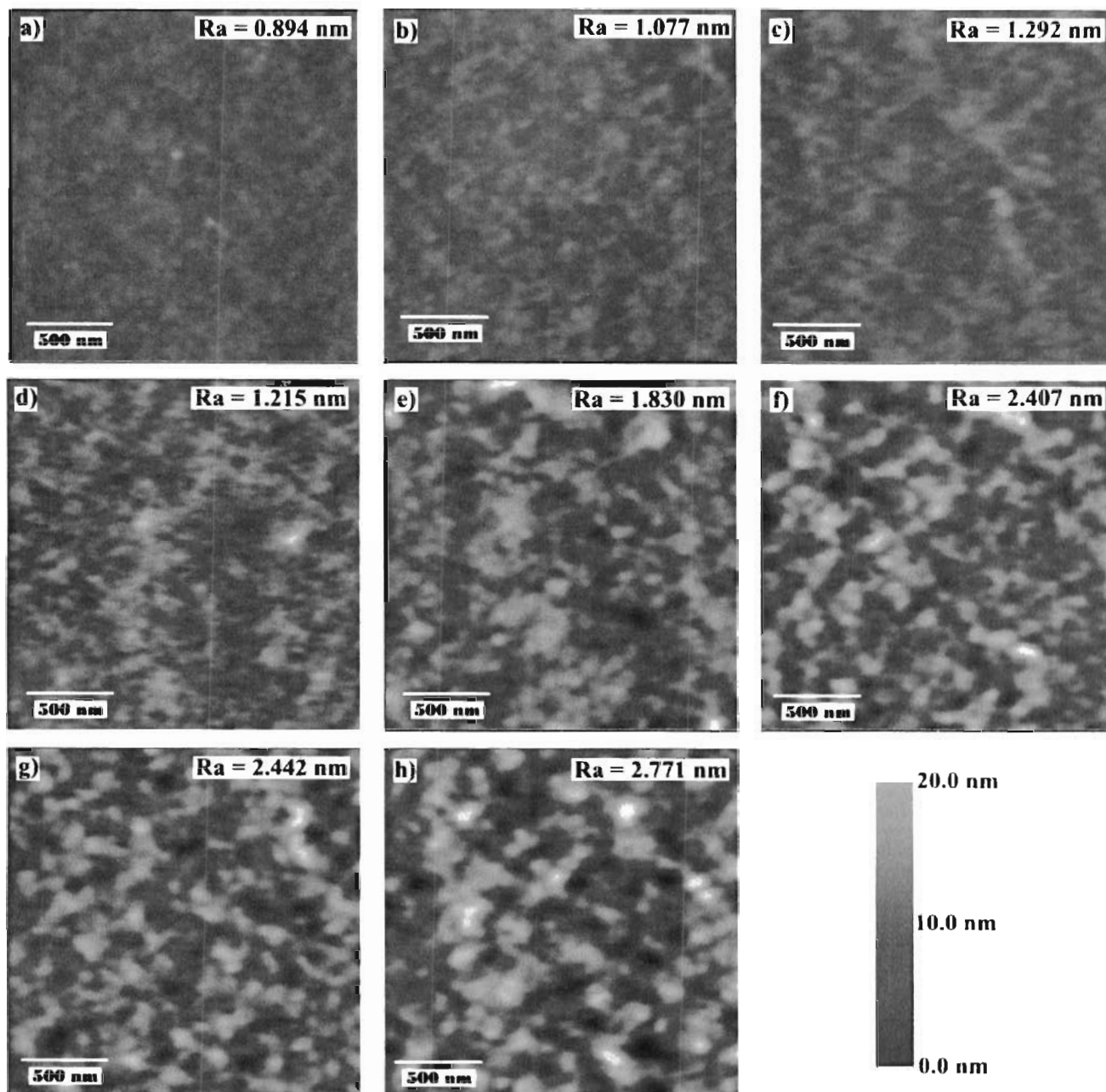


Figura 5 - 24. Imágenes topográficas y rugosidades promedio obtenidas por MFA para la serie 3 correspondientes a películas D-PEDOT. a) sólo PEDOT/PSS (0% de DMSO), b) 3.85%, c) 6.25%, d) 9.09%, e) 16.67%, f) 20%, g) 25% y h) 50% de DMSO.

Como se observa en la figura 5-24, conforme aumenta la cantidad de DMSO en la solución, las superficies tienden a hacerse más rugosas en general. Para una cantidad menor al 9% de DMSO las superficies son muy planas, lo que explicaría el patrón observado inmediatamente después de la deposición (figura 5-1a). Como se observa en las figuras 5-24 d-h, al aumentar la cantidad de DMSO se empiezan a formar islas de forma irregular con alturas máximas de grano que van desde los ~7 nm (fig. 5-24d) hasta los ~14 nm (fig. 5-24h).

En la figura 5-25 se pueden observar las morfologías de las películas sometidas a tratamiento térmico (serie 4). Observamos que las rugosidades son similares a la mostrada en la figura 5-24e (con la concentración óptima de 16.67% de DMSO) mientras que la forma de los aglomerados es distinta, es decir, mientras las imágenes de la figura 5-25 muestran aglomerados con forma más regular (circular) de ~75 nm de diámetro, los de la figura 5-24e muestra islas de forma irregular. Comparando la figura 5-25e con el resto, observamos que el tratamiento térmico no parece haber influido de manera apreciable en la morfología.

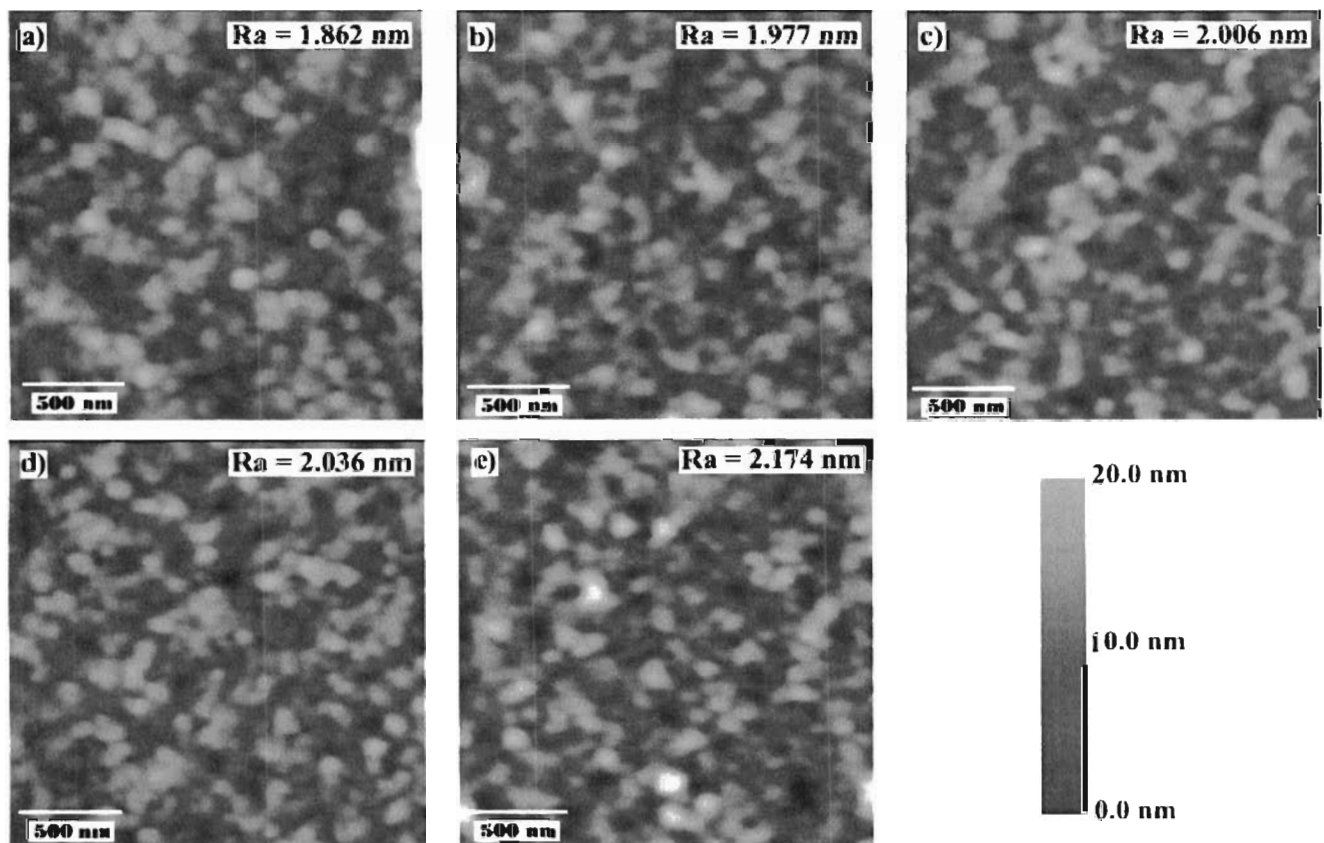


Figura 5 - 25. Imágenes topográficas y rugosidades promedio obtenidas por MFA para las muestras de la serie 4 tratadas térmicamente. Temperatura: a) 80 °C, b) 120 °C, c) 150 °C, d) 180 °C y e) sin tratamiento térmico. Nótese que todas estas muestras contienen un 16.67 % de DMSO.

En lo que corresponde a la figura 5-26, ésta muestra las imágenes de las películas de PEDOT/PSS sumergidas en DMSO. Como podemos notar, también existen aglomerados de forma regular como en la figura 5-25 (pero con diámetros entre 40 nm y 56 nm) tanto en la zona “libre” de hilos como en uno de ellos.

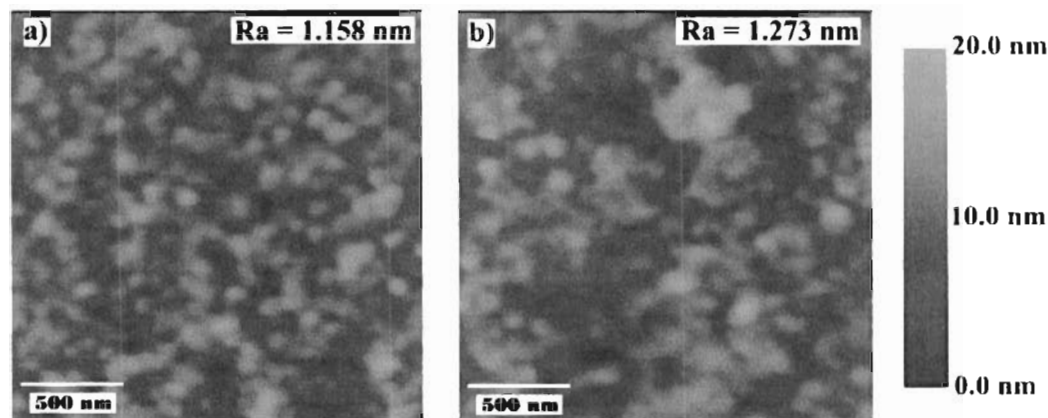


Figura 5 - 26. Imágenes topográficas y rugosidades obtenidas por MFA para las muestras de la serie 4 tratadas por inmersión: a) imagen de una zona libre de hilos y b) imagen sobre uno de los hilos.

En la figura 5-27 se muestran las imágenes topográficas relativas a mezclas de P-PEDOT con agua y DMSO de serie 6. Como se puede notar, las películas P-PEDOT (5-27a y b) son ligeramente rugosas. Ésta rugosidad disminuye al agregar agua (figuras 5-27c y d) y aumenta a más del doble al utilizar DMSO (figuras 5-27e y f).

Otro detalle que se puede observar es que la adición de calor a la solución P-PEDOT + DMSO aumentan la rugosidad (al igual que la conductividad, como se mencionó en la sección anterior). Cuando se agrega calor a las soluciones P-PEDOT se forman islas de forma irregular (figura 5-27f) en la película, mientras que sin adición de calor se producen regiones de forma granular con diámetros del orden de los 65 nm (figura 5-27g).

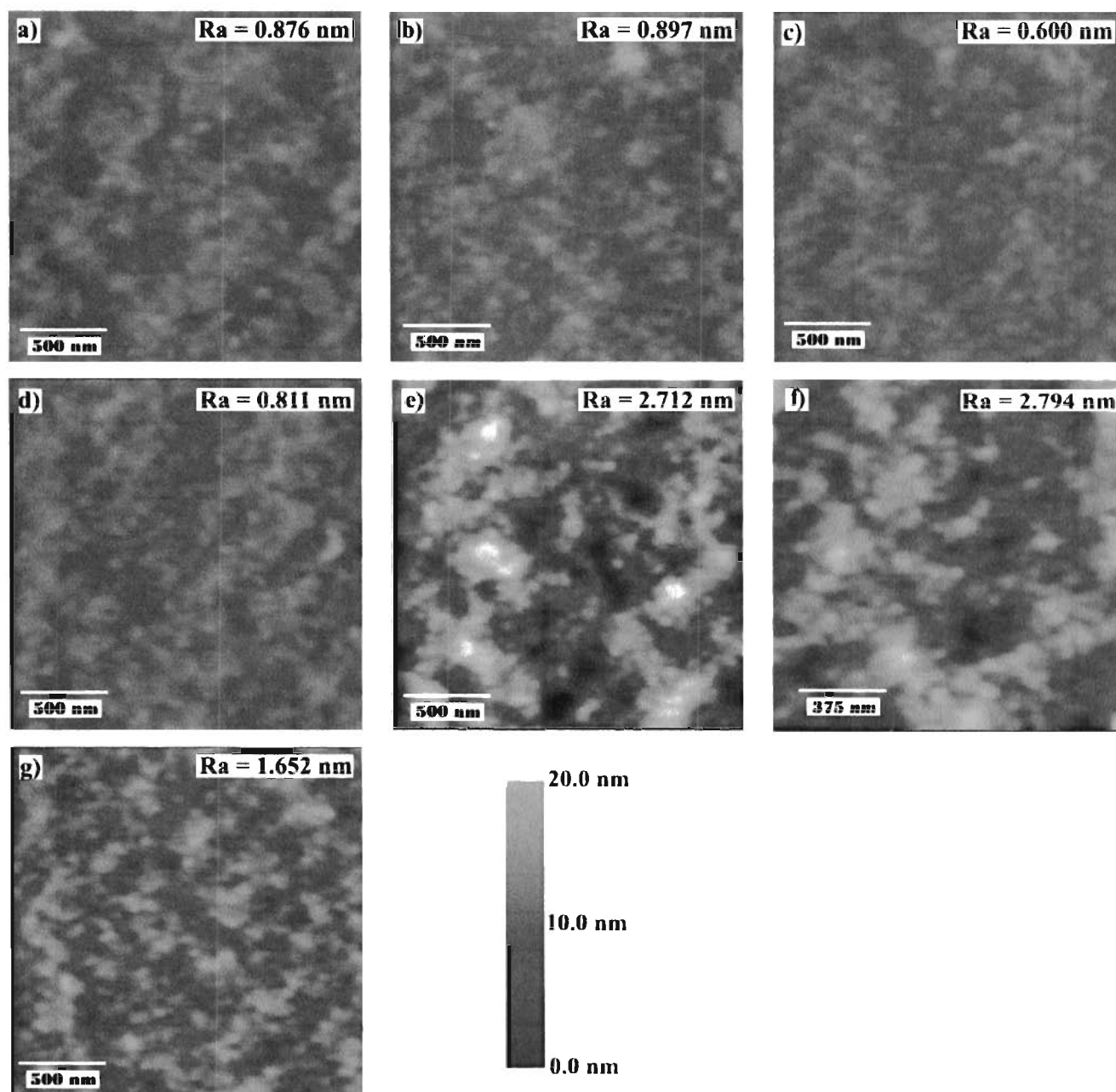


Figura 5 - 27. Imágenes topográficas y rugosidades obtenidas por MFA para las muestras de la serie 6: P-PEDOT a) y b) en proporción 1:25 y 1:50, respectivamente; P-PEDOT+agua c) y d) en proporción 1:25 y 1:50; P-PEDOT+DMSO e) y f) en proporción 1:25 y 1:50 y, g) P-PEDOT+DMSO en proporción 1:50 sin aplicación de calor a la solución.

En la figura 5-28 se muestran las imágenes obtenidas por MFA para la serie 7 (películas P-PEDOT + DMSO). La figura 5-28a muestra en realidad una película D-PEDOT con 16.67% de DMSO (0% de PVA), como en la figura 5-27e. Podemos observar que conforme disminuye la cantidad de PVA (de b a f), la forma de los aglomerados va desde islas irregulares hasta

aglomerados de forma granular con diámetros del orden de los 70 nm, mientras que tanto la rugosidad como la morfología se acercan a las mostradas en la figura 5-28a.

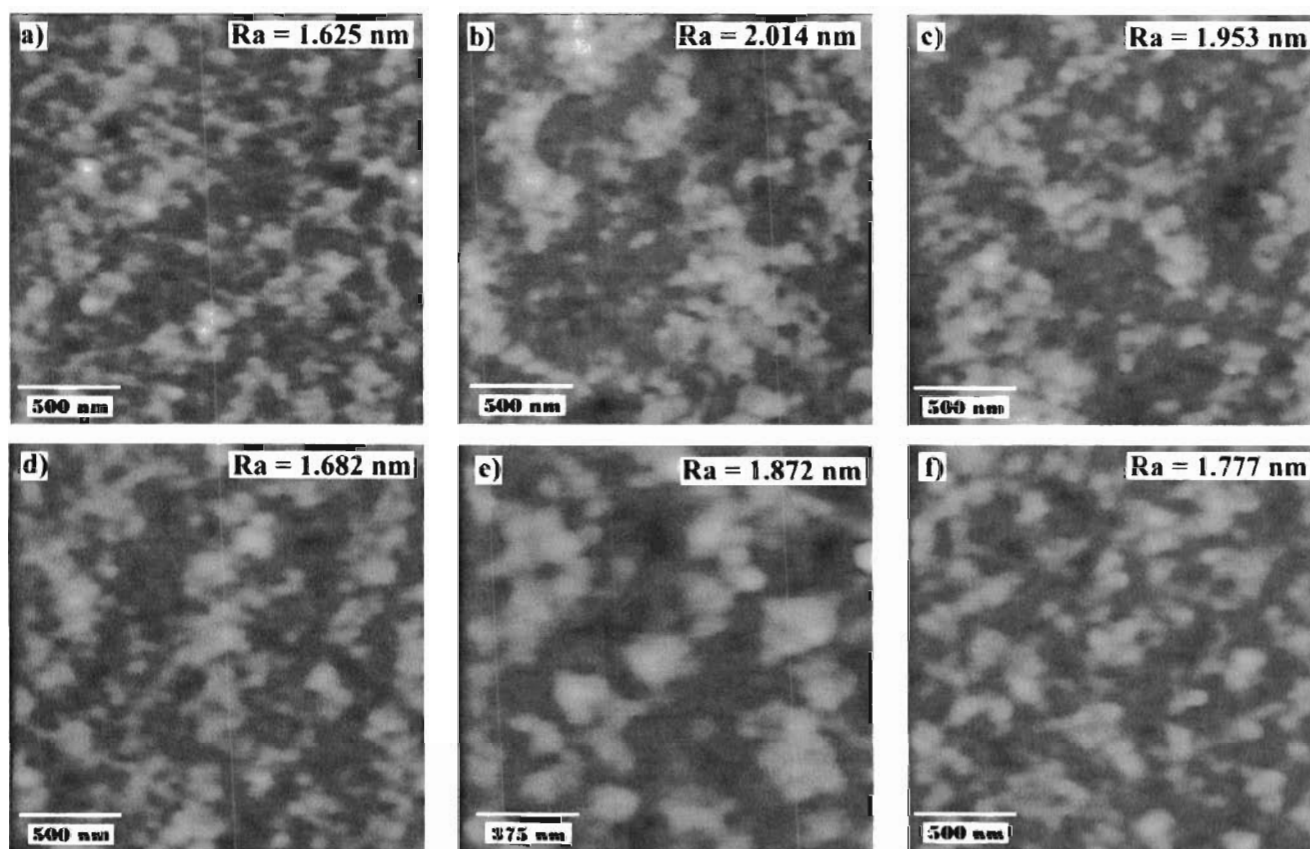


Figura 5 - 28. Imágenes topográficas y rugosidades obtenidas por MFA para muestras de la serie 7 (películas P-PEDOT+DMSO). Proporción DMSO:PEDOT/PSS de 1:5, proporción PVA:PEDOT/PSS de a) 0, b) 1:30, c) 1:40, d) 1:50, e) 1:60 y f) 1:75

De los resultados y observaciones mostrados anteriormente y de las imágenes presentadas en ésta sección podemos concluir lo siguiente:

- La adición de DMSO y/o PVA a la dispersión acuosa incrementan la rugosidad y la cantidad de aglomerados en la morfología.

- Al parecer el DMSO aumenta la conductividad al inducir la formación de aglomerados (posiblemente de PEDOT). Cuando se utilizan concentraciones bajas de DMSO, menos del 16-67% en nuestro caso, empiezan a formarse conexiones (en forma de islas) entre éstas regiones, lo que posiblemente favorece el aumento de la conductividad. Por otro lado, al aumentar la cantidad de DMSO más allá del valor crítico, los aglomerados aumentan su altura

vertical de tal manera que las islas disminuyen su tamaño rompiendo así las conexiones entre ellas. lo que podría explicar la disminución gradual de la conductividad y el aumento de la rugosidad.

- De las conexiones entre los aglomerados podemos decir que éstas se forman de manera favorable con el secado de la película. Esto se observa al comparar las imágenes de la serie 3 (figura 5-24) que fueron tratadas inmediatamente después de la deposición a diferencia de las películas de la serie 4 (figura 5-25) que fueron tratadas térmicamente después de un secado a temperatura ambiente por ~12 hr.

- La inmersión de películas de PEDOT/PSS en DMSO produce la formación de aglomerados, por lo menos superficialmente.

- La adición de PVA en la dispersión acuosa de PEDOT/PSS también forma aglomerados, pero de forma menos sensible que el DMSO. Esto puede ser atribuido a su alto peso molecular.

- Cuando se agrega DMSO a las soluciones P-PEDOT, se producen aglomerados de mayor tamaño y de forma irregular. Éstas regiones podrían estar formadas no sólo de PEDOT (conductor), sino también de PVA (aislante), lo que podría explicar que la conductividad se vea disminuía en comparación con las películas D-PEDOT a la misma concentración de PVA.

5.5 Referencias.

- [1] Lim, J. A., Cho, J. H., Park, Y. D., Kim, D. H., Hwang, M., Choa, K., *Appl. Phys. Lett.* 88, 082102 (2006)
- [2] Lee, C. S., Joo, J., Han, S., Koh, S. K., *Appl. Phys. Lett.* 85, 1841 (2004)
- [3] Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E., Joo, J., *Synth. Met.* 126, 311(2002)
- [4] Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C. W., Yang, Y., Li, G., Shinar, J., *Polymer* 45, 8443 (2004)
- [5] Xue, F., Su, Y., *IEEE transactions on electron devices* 52, 1982 (2005)
- [6] Kim, W. H., Kushto, G. P., Kim, H., Kafafi, Z. H., *J. Pol. Sci. B: Pol. Phys.* 41, 2522 (2003)
- [7] Ouyang, J., Chu, C. W., Chen, F. C., Xu, Q., Yang Y., *J. Macromolecular Sci. Part A* 41, 1497 (2004)
- [8] Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., Denier Van Der Gon A. W., Louwet, F., Fahlman, M, Groenendaal, L., De Schryver, F., Salaneck, W. R., *J. Pol. Sci. B: Pol. Phys.* 41, 2561 (2003)
- [9] Timpanaro, S. Tesis de doctorado "Conductive properties and morphology of conjugated molecular materials studied by local probe techniques", Potsdam, Universität Potsdam, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2005. Disponible en <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=974115991>
- [10] Ashizawa, S., Horikawa, R., Okuzaki, H., *Synth. Met.* 153, 5 (2005)
- [11] Snaith, H. J., Kenrick, H., Chiesa, M., Friend, R. H., *Polymer* 45 2573 (2005)
- [12] Döbbelin, M., Marcilla, R., Salsamendi, M., Pozo-Gonzalo, C., Carrasco, P. M., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D., *Chem. Mater.*, 19, 2147 (2007)
- [13] Información proporcionada por H. C. Starck. Disponible en http://www.hcstarck.de/index.php?page_id=5
- [14] Cho, S., Lee, K., *Journal of the Korean Physical Society* 46, 973 (2005)
- [15] Wang, Z. Y., et. al., *Pure Appl. Chem.* 76, 1435–1443 (2004)
- [16] Hwang, J., Tanner, D. B., Schwendeman, I., Reynolds J. R., *Phys. Rev. B* 67, 115205 (2003)
- [17] Lai, F., Lin, L., Gai, R., Lin, Y., Huang, Z., *Thin Solid Films* 515, 7387–7392 (2007)

CONCLUSIÓN.

Por lo expuesto en esta tesis, podemos afirmar que el aumento en la conductividad de un polímero conductor como el poli(3,4 etilenodioxitiofeno) por efecto del dopado secundario está íntimamente relacionado con el cambio estructural experimentado por efecto del dopante. Éste dopante tiende a formar regiones o dominios que se interconectan favoreciendo el transporte de carga. Así que, no cualquier sustancia puede actuar como dopante secundario, por lo que para conocer el efecto de los solventes es necesario conocer los cambios estructurales inducidos a nivel molecular. Por otro lado, el DMSO facilita la creación de dominios por su bajo peso molecular y alto momento dipolar, mientras que el PVA aunque contiene varios grupos polares -OH, su alto peso molecular lo limita en la formación de conexiones.

Otros factores que intervienen en el aumento de la conductividad además de los solventes son: las condiciones de secado de la película, la temperatura, el tiempo de agitación de las soluciones y las condiciones atmosféricas (no estudiadas aquí). Esto último está relacionado con la higroscopicidad del DMSO y del PVA, lo que hace que las películas retengan el agua presente en la atmósfera.

De los resultados mostrados podemos afirmar que logramos mejorar los valores de las conductividades publicados en la literatura actualmente para las proporciones de DMSO:PEDOT/PSS de 1:5, 1:4 (partiendo de películas prístinas con conductividades del orden de 0.07 S/cm) y aún la de 1:3 obtenida por Ouyang (aunque no hayamos obtenido la conductividad de 143 S/cm) si consideramos que nosotros aumentamos la conductividad por un factor de 10^3 mientras que ellos lo hicieron en un factor de ~400.

Hemos identificado dos fenómenos no mencionados hasta el momento en la literatura: la producción de calor en el momento de la preparación de las soluciones y la formación de redes o dendritas en las películas de PEDOT/PSS sumergidas en DMSO. Éstos fenómenos deben ser estudiados con más detalle.

Como contribución adicional hemos investigado los efectos del PVA en las características de las películas de PEDOT/PSS. Anteriormente ya se han preparado mezclas de PEDOT/PSS + PVA, pero no se ha descrito su influencia en películas conductoras.

Finalmente, en lo que respecta a las propiedades ópticas, la transparencia y la absorción de las películas se ve modificada muy ligeramente. lo que podría indicar que la cantidad de portadores de carga permanece casi constante. Sin embargo, esto debe ser estudiado más cuidadosamente a través de la medición de las transiciones ópticas existentes y la movilidad de los portadores de carga.